

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE ET ENVIRONNEMENT (ED 413)**

**Laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg (LHyGeS) – UMR  
7517**

# THÈSE

présentée par :

**Matthias Oursin**

Le 31 août 2021

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Spécialité : Géochimie

## **Développement d'une approche expérimentale pour mieux comprendre l'évolution de la fertilité des sols en zone de moyenne montagne**

**THÈSE dirigée par :**

**M. ACKERER Philippe**

Directeur de recherche, LHYGES, Université de Strasbourg

**THÈSE co encadrée par :**

**Mme PIERRET Marie Claire**

Physicienne adjointe, LHYGES, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mme DESSERT Céline**

Physicienne adjointe, IPGP, Paris

**M. RIOTTE Jean**

Directeur de recherche, GET, Université Paul Sabatier

**EXAMINATEURS :**

**Mme SCHMITT Anne-Désirée**

Professeure, LHYGES, Université de Strasbourg

**M. ZELLER Bernd**

Ingénieur de recherche, INRAE, Nancy





---

*"There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable."*

---

*"There is another theory which states that this has already happened."*

---

Douglas Adams, [The Restaurant at the End of the Universe](#)

## Remerciements

Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans les nombreuses personnes qui ont été présentes pour m'apporter leur aide, soutien et conseils au cours de ces quatre années passées à Strasbourg.

Je tiens tout particulièrement à remercier Marie Claire Pierret, pour sa patience et ses conseils, son aide inestimable et pour m'avoir donné la chance de me lancer dans cette aventure. Grâce à Marie Claire, j'ai pu découvrir le site du Strengbach.

Je souhaiterais également remercier Damien Daval, Arnaud Legout, Bernd Zeller, Emilie Beaulieu et Philippe Ackerer pour leurs expertises et pour tout ce qu'ils ont pu apporter à la réflexion générale de ce travail à travers de nombreuses réunions.

Mes remerciements vont également à Céline Dessert, Anne-Désirée Schmitt, Bernd Zeller et Jean Riotte qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Un grand merci à Colin Fourtet, pour être venu m'aider sur le terrain en avril 2017 à creuser dans le froid et la pluie et pour m'avoir aidé à réaliser une partie de mes nombreuses analyses. De même, je souhaite également remercier Amélie Aubert pour les analyses de diffraction des rayons X et d'avoir pris le temps de m'expliquer le fonctionnement du diffractomètre, Gilles Morvan, pour m'avoir laissé les clés de la salle du MEB, René Boutin pour ses précieux conseils pour me former à l'utilisation (et surtout à la réparation) de l'ICP-AES et de l'ICP-MS. Grâce à son aide, j'ai pu réaliser plus de 2000 analyses ! Thierry Perrone, Eric Pelt et Matthieu Granet pour m'avoir montré les bonnes pratiques en salle blanche, Solenn Cotel et Sylvain Benarioumlil, pour m'avoir montré les trucs et astuces du site du Strengbach.

Ce travail est une collaboration avec l'INRAE de Nancy, dont je remercie chaleureusement les équipes.

Un grand merci aux doctorants du laboratoire, qui ont partagé l'aventure : Mylène, Justine et Aurélie pour avoir cohabité avec moi dans le bureau du troisième étage. Sans oublier les autres doctorants et post-doctorants Arnaud, Bastien, Julien, Jean-Michel, Coralie, Behshad, Eric, Marianna, Rémi, et particulièrement Quentin et Flora pour la dernière ligne droite.

Une pensée spéciale pour les membres de la Dreamteam avec qui j'ai exploré Strasbourg, Florence et Delanne pour nos nombreuses parties de jeu et Kevin, mon partenaire scientifique. Sans oublier Erwan, Elise, le Joh et Baptiste.

Pour finir, je ne remercierais jamais assez ma famille : Laureline, Clarisse, Mathieu et mes parents, Catherine et Phillippe pour le soutien sans faille et les encouragements de tous les instants. Mon oncle et ma tante, Laurence et Dominique, et mes cousins Camille et Matthieu. Mes deux neveux Simon et Augustin, qui ont bien grandi en même temps que cette thèse. Et bien entendu ma grand-mère pour tous les bons petits plats qu'elle m'a préparés. et enfin sans oublier Laurène, pour m'avoir suivi dans cette aventure à Strasbourg.

## Déclaration sur l'honneur

### Declaration of Honour

J'affirme être informé que le plagiat est une faute grave susceptible de mener à des sanctions administratives et disciplinaires pouvant aller jusqu'au renvoi de l'Université de Strasbourg et passible de poursuites devant les tribunaux de la République Française.

Je suis conscient(e) que l'absence de citation claire et transparente d'une source empruntée à un tiers (texte, idée, raisonnement ou autre création) est constitutive de plagiat.

Au vu de ce qui précède, **j'atteste sur l'honneur que le travail décrit dans mon manuscrit de thèse est un travail original et que je n'ai pas eu recours au plagiat ou à toute autre forme de fraude.**

*I affirm that I am aware that plagiarism is a serious misconduct that may lead to administrative and disciplinary sanctions up to dismissal from the University of Strasbourg and liable to prosecution in the courts of the French Republic.*

*I am aware that the absence of a clear and transparent citation of a source borrowed from a third party (text, idea, reasoning or other creation) is constitutive of plagiarism.*

***In view of the foregoing, I hereby certify that the work described in my thesis manuscript is original work and that I have not resorted to plagiarism or any other form of fraud.***

**Nom : Oursin**

**Prénom : Matthias**

**Ecole doctorale : école doctorale Sciences de la Terre et Environnement (ED413)**

**Laboratoire : Laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg (LHyGeS) – UMR 7517**

**Date : 01/12/2021**

**Signature :**





## Table des matières

Remerciements.....	I
Table des matières.....	V
Listes des figures.....	XIV
Listes des tableaux.....	XX

### Chapitre 1 : Introduction et contexte scientifique

1. Contexte général .....	4
2. La pollution acide et ses conséquences .....	6
2.1. La révolution industrielle et ses impacts sur l'environnement .....	6
2.2. Les pluies acides .....	7
2.2.1. Les causes des pluies acides .....	7
2.3. Les conséquences des pluies acides .....	14
2.3.1. Dépérissement forestier dans le monde et en France .....	15
3. Les cycles biogéochimiques et les écosystèmes forestiers .....	16
3.1. Introduction .....	16
3.2. Structure d'un écosystème forestier .....	16
3.2.1. Le réservoir échangeable .....	16
3.2.2. Altérations des minéraux .....	17
3.3. Macronutriment : les besoins nutritionnels des plantes .....	18
3.4. Le cycle biogéochimique du calcium .....	20
3.4.1. Le calcium dans les sols .....	21
3.5. Strontium .....	23
3.5.1. Le cycle biogéochimique du strontium .....	23
3.5.2. Utilisation du Sr et de ses isotopes comme traceurs de sources .....	23
3.5.2.1. <i>Les isotopes du Sr dans les apports atmosphériques</i> .....	25
3.5.2.2. <i>Les isotopes du Sr dans les sols</i> .....	25
3.5.2.3. <i>Les isotopes du Sr dans les rivières</i> .....	26
4. Contexte et objectifs de cette étude .....	27
4.1. Approche expérimentale .....	27
4.2. Choix du site d'étude .....	27
4.3. Stratégie mise en œuvre .....	27
Bibliographie .....	29

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1.	Présentation du bassin versant du Strengbach.....	53
1.1.	Localisation .....	53
1.2.	Historique .....	53
1.3.	Caractéristiques du couvert végétal .....	54
1.4.	Caractéristiques géologiques.....	54
1.5.	Caractéristiques climatologiques.....	55
1.6.	Caractéristiques pédologiques.....	55
1.7.	Suivi du site .....	55
2.	Localisation des sites de prélèvements : équipements et échantillonnages .....	57
2.1.	Stratégie de prélèvement .....	57
2.2.	Site HP : fosse HP F1 .....	59
2.2.1.	Description morphologique (cabinet Sol Conseil).....	60
2.3.	Site HP : fosse HP-F2.....	61
2.4.	Site HP : fosse HP F3 .....	61
2.4.1.	Description morphologique (cabinet Sol Conseil).....	61
2.5.	Site VP : Fosse VP – F1 .....	63
2.5.1.	Description morphologique (cabinet Sol Conseil).....	63
2.6.	Site VP : fosse VP F2.....	64
2.6.1.	Description morphologique (cabinet sol conseil).....	64
2.7.	Choix des fosses à étudier.....	65
3.	Développement expérimental .....	66
3.1.	Test de validation du protocole .....	66
3.1.1.	Listes des expériences, des paramètres et protocole expérimental .....	66
3.1.2.	Résultats des expériences.....	68
3.2.	Protocole établi et retenu.....	69
4.	Description des consommables utilisés .....	72
4.1.	Acides et eau Milli-Q® .....	72
4.2.	Matériel, consommable et nettoyage.....	72
5.	Analyse chimique des litières.....	73
6.	Méthodes de caractérisation des sols .....	74
6.1.	Préparation des sols.....	74
6.2.	Granulométrie .....	74
6.3.	pH des sols .....	74
6.4.	Composition de la phase échangeable .....	74

6.4.1.	Chlorure de cobaltihexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .....	75
6.4.2.	Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ).....	75
6.4.3.	Acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ).....	75
4.3.1.	Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) .....	75
6.5.	Composition chimique des sols et des argiles.....	76
6.6.	Diffraction des rayons X .....	76
6.6.1.	DRX sur sols totaux .....	77
6.6.2.	DRX des phases argileuses .....	77
6.6.3.	DRX méthode semi quantitative .....	77
6.7.	Infrarouge : NIRS et MIRS .....	78
7.	Analyses des solutions de lessivage .....	79
7.1.	pH et conductivité.....	79
7.2.	Mesures élémentaires .....	79
7.3.	Mesure du COD.....	79
7.4.	Chromatographie ionique .....	80
8.	Analyses isotopiques.....	81
8.1.	Préparation des échantillons .....	81
8.2.	Purification des échantillons .....	81
8.3.	Analyse des échantillons par MC-ICP-MS .....	83
9.	Imagerie.....	84
9.1.	Micro-fluorescence X.....	84
9.2.	MEB .....	84
	Bibliographie.....	85

### Chapitre 3 : Caractérisation des sols du Strengbach

1.	Etude et caractérisations des sols du Strengbach via l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	92
1.1.	Principe de la méthode .....	92
1.2.	Les spectres infrarouges .....	95
1.3.	Analyse en composante principale des spectres infrarouges .....	97
1.4.	Factor map .....	98
2.	Microfluorescence rayons X .....	101
2.1.	Principe et but .....	101
2.2.	Images obtenues .....	102
2.3.	Algorithme de nettoyage des cartographies .....	103
2.3.1.	Image en couleurs et détourage .....	103
2.3.2.	Conversion en niveau de gris .....	103
2.3.3.	Réalisation de l'histogramme .....	104
2.3.4.	Binarisation .....	104
2.3.5.	Image finale binaire .....	105
2.3.6.	Comparaison et corrélations entre les différents éléments .....	105
2.4.	Heatmap des sols .....	106
3.	Conclusion .....	109
	Bibliographie .....	110

### Chapitre 4 : Détermination des surfaces réactives

1.	Introduction .....	116
1.1.	La microscopie optique .....	116
1.2.	La microscopie de fluorescence X .....	116
1.3.	La microscopie électronique à balayage .....	117
2.	Méthodes .....	118
2.1.	Mesure directe .....	118
2.2.	Mesure par cartographie .....	120
2.2.1.	Nettoyage .....	120
2.2.2.	Algorithme de détection des minéraux .....	123
2.2.3.	Calcul de la surface .....	124
3.	Détermination des surfaces réactives .....	125

3.1.	Méthode de comptage des minéraux.....	125
3.2.	Utilisation de l'algorithme pour déterminer les surfaces spécifiques.....	128
3.2.1.	Répartition des cristaux par classe granulométrique.....	128
4.	Conclusion .....	132
	Bibliographie.....	133

#### Chapitre 5 : Caractérisation des solutions de lessivage

1.	Introduction.....	140
2.	Caractéristiques des solutions de lessivage lors des expérimentations.....	141
2.1.	Suivi de l'évolution temporelle des solutions de lessivage : pH et conductivité .....	141
2.2.	Suivi des concentrations des solutions de lessivage .....	143
2.3.	Analyses des concentrations majeures dans les solutions de lessivage par PCA .....	145
2.4.	Description du comportement des différentes familles chimiques lors des lessivages .....	147
2.4.1.	Famille 1 : le sodium .....	147
2.4.2.	Famille 2 : calcium et phosphore .....	148
2.4.3.	Famille 3 : le fer et les autres majeurs .....	150
2.5.	Effet de l'acide oxalique sur le lessivage des sols .....	151
3.	Conclusion .....	154
	Bibliographie.....	155

Chapitre 6: Is there still something to eat for trees in the soils of the Strengbach catchment?

1. Introduction .....	165
2. Site descriptions .....	167
3. Methods and analytical procedures .....	169
3.1. Sample collection .....	169
3.2. Litter analyses .....	169
3.3. Soil analyses .....	169
3.4. Leaching experimental set up .....	170
3.5. Solution analyses .....	170
3.6. Sr isotopes .....	171
3.7. Numerical modeling of the reactivity of soil samples .....	171
4. Results .....	173
4.1. Soil analyses .....	173
4.1.1. Litters .....	173
4.1.2. Characteristics of the soils and exchangeable phase .....	173
4.1.3. Mineral and chemical composition of bulk soil and clay .....	179
4.2. Main outputs from the leaching experiments .....	183
4.2.1. Chemistry of experimental solutions .....	183
4.2.1.1. <i>Reproducibility of triplicates</i> .....	183
4.2.1.2. <i>Temporal variation of concentration</i> .....	183
4.2.2. Sr isotopes .....	185
5. Discussion .....	187
5.1. Strontium isotope variations to trace the origin of calcium .....	187
5.1.1. Characterization of the different end-members .....	187
5.1.2. Evolution of Sr isotopic signature during the experiments .....	190
5.2. Reservoirs of nutrient cations in the soil profiles .....	191
5.2.1. Initial reservoirs of nutrient cations in soils .....	191
5.2.2. Evolution of the nutrient cation reservoirs during the experiment .....	192
5.3. Dynamics/mobilization of elements and processes .....	193
5.3.1. Model calibration and hypotheses used in the simulations .....	193
5.3.2. Sodium .....	194
5.3.3. Magnesium and Potassium .....	195
5.3.4. Calcium .....	197
5.4. Implications for tree nutrition and forest management .....	199

6. Conclusion .....	202
Credit author statement .....	204
Funding .....	204
Acknowledgments .....	204
Bibliography .....	205

Chapitre 7 : Bilan élémentaire à l'échelle de la parcelle

1. Introduction .....	236
2. Evaluation des stocks d'éléments dans les sols du Strengbach .....	238
3. Prélèvement de la végétation, décomposition de la litière et apports atmosphériques .....	240
3.1. Prélèvement de la végétation .....	240
3.2. Dégradation de la litière .....	241
3.3. Pluviolessivat .....	243
4. Calcul du flux de lessivage .....	244
4.1. Méthode 1 : Volume d'eau équivalent .....	244
4.2. Méthode 2 : temps équivalent .....	245
4.3. Calcul du flux de lessivage .....	246
4.4. Comparaison des méthodes .....	247
5. Bilan .....	250
5.1. Flux de lessivage .....	250
5.2. Bilan à l'échelle de l'écosystème .....	251
5.2.1. Bilan .....	251
5.2.2. Calcul des temps d'épuisement des sols .....	254
6. Conclusion .....	259
Bibliographie .....	260

Chapitre 8 : Évolution des concentrations en terres rares dans les solutions de lessivage des sols du  
Strengbach

1.	Comportement des terres rares .....	266
1.1.	Introduction .....	266
1.1.1.	Comportement des REE dans les sols .....	266
1.1.2.	Anomalie du cérium et de leuropium .....	267
2.	Présentation des données .....	269
2.1.	Sols initiaux .....	269
2.2.	Distribution des terres rares dans les argiles normalisées par rapport à HTP .....	271
2.3.	Concentration en terres rares dans les différents pôles étudiés .....	273
2.4.	Normalisation des concentrations et choix de la référence .....	280
2.5.	Distribution des terres rares dans les litières .....	280
2.6.	Distribution des terres rares dans l'échangeable .....	281
2.7.	Concentrations en terres rares dans le sol après lessivage .....	282
2.8.	Évolution temporelle des terres rares dans les solutions de lessivage .....	284
2.9.	Comparaison des différents pôles .....	286
2.10.	Evolution de l'anomalie en europium en fonction du rapport MREE/LREE .....	288
3.	Conclusion .....	292
	Bibliographie .....	293

## Listes des annexes

Appendix A-Supplementary material.....	308
Appendix B. Supplementary material .....	312
Appendix C. Supplementary material .....	316
Appendix D. Supplementary material: Evaluation and calculation of stocks available and leaching flux in Strengbach soils.....	318
Appendix E. Supplementary material .....	320
Annexe 1 : Description des profils de sol réalisés en 2017 .....	321
Annexe 2 : Perte en masse des expériences .....	325
Annexe 3 : Tests de filtration .....	327
Annexe 4 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11 lessivés avec HCl .....	329
Annexe 5 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T7, lessivés avec l'acide acétique .....	332
Annexe 6 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl .....	333
Annexe 7 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique .....	336
Annexe 8 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec HCl .....	339
Annexe 9 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl .....	345
Annexe 10 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique .....	351
Annexe 11 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec HCl .....	357
Annexe 12 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide acétique .....	360
Annexe 13 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl.....	361
Annexe 14 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique .....	364

## Listes des figures

### Chapitre 1 : Introduction et contexte scientifique

Figure 1: A gauche, centrale thermique de New Farm, Queensland, Australie, ca 1950. A droite, Standard Oil Refinery No. 1 à Cleveland, Ohio (1899) .....	6
Figure 2: Illustration des différentes sources et mécanismes intervenant dans l'acidification des précipitations. (1) Les émissions de $SO_2$ et de $NO_x$ sont rejetées dans l'air, où (2) les polluants sont transformés en particules acides qui peuvent être transportées sur de longues distances. (3) Ces particules acides tombent ensuite sur la terre sous forme de dépôts humides et secs (poussière, pluie, neige, etc.) et (4) peuvent avoir des effets néfastes sur le sol, les forêts, les cours d'eau et les lacs. Source : US EPA. ....	8
Figure 3: Répartition des émissions de $SO_2$ et en $NO_x$ en Ile de France en 2015, exprimées en $t \cdot an^{-1}$ et en pourcentage. Données issues de AirPariF, décembre 2018. ....	10
Figure 4: Emission globale de $SO_2$ d'origine humaine, entre 1850 et 2010, adapté d'après Smith et al. 2010. ....	11
Figure 5: Tendances mondiales de l'évolution des émissions de $SO_2$ dans l'atmosphère en Tg $SO_2$ . Evolution comparée pour différents pays. Source : EDGAR ; 2016. ....	11
Figure 6: Tendances mondiales de l'évolution des émissions de $NO_x$ dans l'atmosphère en Tg $NO_x$ . Evolution comparée pour différents pays. Source : EDGAR ; 2016. ....	12
Figure 7: Tendances mondiales de l'évolutions des émissions de $NH_3$ dans l'atmosphère en Tg $NH_3$ . Evolution comparée pour différents pays. Source : EDGAR ; 2016. ....	13
Figure 8: Structure du complexe argilo-humique d'après (Tong et al. 2019). Les argiles et les composés organiques sont reliés par des ponts formés par des cations bivalents, principalement le calcium. ....	17
Figure 9: Illustration des différents réservoirs et des flux associés. ....	18
Figure 10: Teneur en calcium échangeable en France, réalisé par Gis Sol et l'INRAE. ....	22

### Chapitre 2: Matériels et méthodes

Figure 11: Carte géologique du bassin versant du Strengbach. ....	55
Figure 12: Equipements de l'OHGE sur le bassin versant du Strengbach. ....	56
Figure 13: Environnement et végétation du site HP (à gauche, sous hêtre) et du site VP (à droite, sous épicéas). ....	57
Figure 14: Etape de tamisage à 4 cm à l'aide d'une grille. ....	58
Figure 15: Localisation des cinq fosses sur le bassin versant du Strengbach. ....	59
Figure 16: Profil de sol de la fosse HP F1. ....	59
Figure 17: Profil de sol de la fosse HP-F2. ....	61
Figure 18: Profil de sol de la fosse HP-F3. ....	61
Figure 19: Profil de sol de la fosse VP F1. ....	63
Figure 20: Profil de sol de la fosse VP-F2. ....	64
Figure 21 : Concentration mesurée dans la série de duplicita S03, S04, S05 et S06 après 113 jours de manipulation. Les sols ont été préparés de manière identique (5 g de sol du site VP2 provenant de la profondeur 40-45). ....	68
Figure 22: Concentration des majeurs dans les lessivats pour deux échantillons. En bleu, l'échantillon est prélevé directement à la pipette. En orange, l'échantillon est prélevé puis filtré avant analyse. Les deux prélèvements viennent de la même expérience (sol de HP 2 pris dans l'horizon 40-45 cm, avec une solution à pH 3.5). ....	69

Figure 23: Structure des acides utilisés : acide chlorhydrique, oxalique et acétique. ....	70
Figure 24: Schéma des expérimentations : 5g de sol sont agités avec 40 mL de solution acide. Après centrifugation, le surnageant est prélevé pour analyse. ....	71
Figure 25: (En haut) Structure de l'éther couronne qui compose la résine Sr-spec. (En bas) Courbe de rétention de différents éléments en fonction de la concentration en $\text{HNO}_3$ (Source: Eichrom <sup>TM</sup> ). ....	82
Figure 26: Mesure du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour le SRM987. En trait plein, la valeur moyenne, en pointillés, 2SD. Chaque valeur mesurée du standard est indiquée par les points avec les barres d'erreurs correspondantes. ....	83

### Chapitre 3 : Caractérisation des sols du Strengbach

Figure 27: Les différentes zones du spectre lumineux. ....	92
Figure 28: Bande d'analyses majeures et positions relatives des pics pour les absorptions des principales fonctions organiques en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Source ASD Inc. ....	93
Figure 29: Illustration des différents types de réflexion possible d'un rayon infrarouge sur le sol. ....	94
Figure 30: Spectre infrarouge des sols du Strengbach, après correction du bruit. Le sol de la fosse HP-F3 est analysé à trois profondeurs différentes : 00-05 cm; 10-20 cm et 40-60 cm. Chaque horizon est analysé en triplicata et la moyenne des trois absorbances est représentée en fonction du nombre d'onde. ....	95
Figure 31: Spectre infrarouge des sols du Strengbach, après correction du bruit. Le sol de la fosse VP-F1 est analysé à trois profondeurs différentes : 00-05 cm; 10-20 cm et 40-60 cm. Chaque horizon est analysé en triplicata et la moyenne des trois absorbances est représentée en fonction du nombre d'onde. ....	95
Figure 32: Résultat de l'analyse en composante principale pour chaque spectre infrarouge. Les spectres sont répartis en quatre couleurs : rouge pour HP-F1 ; vert pour HP F3 ; bleu pour VP-F1 et violet pour VP-F2. Chaque barycentre est également indiqué par un symbole en gras. ....	98
Figure 33: Résultat d'ACP selon différentes configurations. ....	100
Figure 34: Figure obtenue par fluorescence des éléments pour le sol VP 00-05 cm avant lessivage....	102
Figure 35: Exemple du potassium pour l'échantillon VP 00-05. En haut à gauche, l'image initiale détournée. En haut à droite, l'image en gris et en bas, l'image binaire. ....	103
Figure 36: Algorithme de traitement des images ....	103
Figure 37: Histogramme des différentes cartographies pour l'échantillon Vp-00-05 cm. ....	104
Figure 38: Exemple de binarisation pour les cartographies de VP-00-05 cm. ....	105
Figure 39: Heatmap pour les sols de VP situés à la profondeur de 00-05 cm et 40-60 cm.....	106
Figure 40: Heatmap pour les sols de VP à 00-05 cm, avant lessivage (à gauche), après lessivage avec HCl (en haut à droite) et après lessivage avec l'acide oxalique (en bas à droite).....	108

## Chapitre 4 : Détermination des surfaces réactives

<i>Figure 41: Echantillon de sol de HP 40-60 cm. La composition ainsi que la taille (petit et grand diamètre) de chaque minéral numéroté ont été mesurées.....</i>	118
<i>Figure 42: Principaux spectres EDX mesurés sur les sols. En haut à gauche, le spectre de l'orthose, à droite le spectre du quartz. En bas à gauche, le spectre de la muscovite, et en bas à droite, le spectre de l'albite. ....</i>	119
<i>Figure 43: Illustration d'une érosion et d'une dilatation sur une même image binaire. ....</i>	121
<i>Figure 44: Exemple de traitement avec les opérations de morphing. Première Ligne, l'image binaire initiale. Seconde ligne, l'image après l'opération fill. Troisième ligne, l'image binaire après open. Quatrième ligne, l'image après l'opération close. Dernière ligne, l'image finale. Chaque colonne représente un élément : Al, K, Na et Si de gauche à droite. ....</i>	122
<i>Figure 45: Cartographie du ratio Al/Si (droite) et histogramme correspondant (gauche). ....</i>	123
<i>Figure 46: Image binaire des minéraux obtenus. ....</i>	124
<i>Figure 47: Mesure directe de la taille des cristaux sur un échantillon de sol de HP (profondeur 40-60 cm). ....</i>	125
<i>Figure 48: Image présentée dans la figure 7 droite binarisée. Les valeurs d'intensité de chaque pixel sont évaluées puis fixées à 0 (noir) ou 1 (blanc). Sur cette image, seuls les gros cristaux sont détectés (en blanc). Les zones noires contiennent des petits cristaux dont la taille est déterminée sur la figure 7 de droite. ....</i>	126
<i>Figure 49: Ligne 1 : histogramme des surfaces en nombre de pixel. La valeur n indique le nombre de groupes de pixels déterminés dans l'image. Ligne 2 : répartition du nombre de minéraux mesurés dans chaque classe granulométrique. Ligne 3 : le centre de chaque minéral est marqué d'une croix bleue. Ces graphiques sont réalisés pour un échantillon de sol de HP, situé à la profondeur 40-60 cm.....</i>	128

## Chapitre 5 : Caractérisation des solutions de lessivage

<i>Figure 50: Evolution du pH et de la conductivité au cours du temps pour les sols issus de l'horizon 10-20 cm lors d'une expérience de lessivage avec une solution de pH 3,5.....</i>	142
<i>Figure 51: Concentration analysée au cours du temps Ca (droite), Fe (milieu) et Na (à gauche) lors d'expérimentations de lessivage de différents sols avec une solution acide à pH 3,5. VP : Parcelle sous épicéas – HP : parcelle sous hêtres. Les deux graphiques du haut sont pour des sols situés dans l'horizon 05-10 cm de profondeur tandis que les deux graphiques du bas sont réalisés pour des sols dans l'horizon le plus profond, c'est-à-dire 60-80 cm.....</i>	144
<i>Figure 52: Corrélation monoplot représentant la corrélation entre les concentrations en majeur lessivées entre T1 et T11 pour les sols de HP lessivés avec l'acide chlorhydrique (B), VP lessivé avec l'acide chlorhydrique (C) et VP lessivés avec l'acide oxalique (D). La partie (A) de la figure montre la corrélation entre les concentrations majeures à travers toutes les expériences (HP-HCl, VP-HCl et VP-Oxa). ....</i>	146
<i>Figure 53 : A) Quantité totale de sodium lessivé cumulé par gramme de sol au cours du temps. B) Pourcentage d'albite dans les phases cristallisées des sols des fosses HP et VP .....</i>	147
<i>Figure 54: Concentration en calcium cumulé au cours du temps pour l'horizon 00-05 cm. La courbe rouge pour le site VP, bleue pour le site HP, verte pour le site VP avec l'acide oxalique et jaune pour le site VP avec l'acide acétique.....</i>	148
<i>Figure 55: Evolution des concentrations en fer cumulées au cours du temps pour l'horizon 00-05 et 40-60 cm. ....</i>	150

## Chapitre 6: Is there still something to eat for trees in the soils of the Strengbach catchment?

Figure 56: Strengbach catchment map with different equipment and monitoring stations (see legend). The red star corresponds to the soil pit at the SP site (SP: Spruce plot), and the blue star corresponds to the soil pit at the BP site (BP: beech plot). ....	167
Figure 57: Composition of the exchangeable phase for both BP (under beech) and SP (under spruce) soils at various depths, in initial soils and in soils after experimentation. Compositions were determined by cobaltihexamine extraction protocol. ....	178
Figure 58: Mineral composition in % of the soils from BP (left) and SP (right) profiles. Reddish parts correspond to clays, blueish parts correspond to primary minerals and greenish parts to organic matter. ....	179
Figure 59: Variation versus depth of chemical compositions (expressed in $\mu\text{g/g}$ of soil) for initial and final (after experimentation) bulk soils, compare with the contribution of different reservoirs as clay minerals, initial and final exchangeable pool, organic matter as total cumulated experimental leachate calculated for 1 g of soil (see text; Appendix A-Supplementary material) for two sites: BP-Beech Plot and SP-Spruce Plot. ....	182
Figure 60: Na, Ca, Mg, K and Sr concentrations leached over time for experiments conducted with soils from three different depths (00:05; 10-20 cm; 40-60 cm). Concentrations are expressed in $\mu\text{g}$ of element per g of soil. The concentrations for the BP and SP profiles are in blue and red, respectively. The symbols represent the average concentrations from triplicate measurements and the vertical bars indicate the standard deviation. ....	184
Figure 61: Evolution versus depth of the isotopic ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the clays, the bulk soils and the exchangeable fraction (Exch.) before (init) and after leaching (final) in the BP profile (left) and the SP profile (right). ....	185
Figure 62: Variation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios versus time for experimental BP and SP leached solutions at 4 steps T1 (14 h), T3 (3 days), T8 (28 d) and T11 (152 d) and for 3 different soil horizons (0-5 cm; 10-20 cm and 40-60 cm). ....	186
Figure 63: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio versus Ca/Sr ratios (mass ratio) for the different end members (defined in text), and the exchangeable fraction in initial and final soils. The leached solutions obtained during the experiment at four different time steps (T1, T3, T8 and T11; see Table 10) are represented by the dark blue cross and for soils at three horizons (0-5 cm; 10-20 and 40-60 cm). The signatures of bulk soil and clay are specific for each corresponding depth. Granite and primary mineral signatures are from Aubert et al., (2002). BP (under beech) and SP (under spruce) represent the two studied plots. ....	189
Figure 64: Simulated and experimental concentrations for two different depths (00-05 cm & 40-60 cm) and for the two profiles (BP in blue and SP in red) for Na, Ca, Mg and K. ....	194
Figure 65: Cumulative concentrations of Na, Ca, Mg and K from the leached solution over the 152 days of experimentation (in $\mu\text{g}$ normalized to 1g of bulk soil). Blue and red lines represent the BP and SP profiles, respectively. The dashed lines represent the exchangeable pool in the soils (in $\mu\text{g}$ for 1g of soil). Each concentration is normalized to 1 g of soil. ....	197
Figure 66: Evolution of experimental Ca concentrations (leached solution) versus time, compared to simulations run with various values of Ca constants of exchange (10-2.7, 10-3.2, 10-3.6, 10-4) on SP plot at 40-60 cm. The Ca concentration in the solution increases with the decreasing exchange constant. The calculated concentrations with exchange constants of 10-3.2, 10-3.6 and 10-4 are largely overestimated over time, despite a fast increase at the beginning of the simulation, as in the experimental conditions. This illustration corresponds to the 40-60 cm depth horizon from the spruce plot (SP). ....	199

Figure 67: Fluxes and input-output budgets (in kg.ha-1.yr-1) for calcium, magnesium and potassium at the BP site. IS is the input from soil estimated from our leaching experiments (corrected for the value of the initial exchangeable pool). W is the weathering flux, R is the atmospheric wet deposition, Up is the net uptake flux by roots and DL is the deep leaching (see Beaulieu et al. 2020). See additional explanation in text and Appendix E. Supplementary material. .... 200

#### Chapitre 7 : Bilan élémentaire à l'échelle de la parcelle

Figure 68: Représentation schématisée des différents compartiments et flux interagissant au sein de l'écosystème forestier. .... 237

Figure 69: Evolution de la densité racinaire avec la profondeur. VP : site sous épicéas et HP : site sous hêtres. .... 240

Figure 70: Illustrations des deux hypothèses de répartition de la pluie dans les horizons de sols. A droite, chaque horizon reçoit une quantité d'eau relative à son volume. A gauche, chaque horizon reçoit exactement la même quantité d'eau, qui percolé à travers les sols. .... 245

Figure 71: Illustration des différents cas permettant de calculer le bilan à l'échelle d'une parcelle. .... 252

#### Chapitre 8 : Évolution des concentrations en terres rares dans les solutions de lessivage des sols du Strengbach

Figure 72: Spectres de terre rare des sols brutes (fractions < 2mm) des profils de sols HP et VP pour 6 profondeurs différentes. Les concentrations ont été normalisées par rapport au granite HPT (issu de Aubert, 2001). .... 269

Figure 73: Spectres de terre rare des argiles séparées des profils de sols HP et VP pour 6 profondeurs différentes. Les concentrations en argiles, exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  d'argiles sont normalisées par rapport aux concentrations mesurées dans le granite HPT (issu de Aubert, 2001). .... 271

Figure 74: Variations en fonction de la profondeur dans les profils de sol de la somme des concentrations en terres rares des sols bruts avant lessivage, après lessivage, des argiles avant lessivages des sols, de la phase échangeable, des solutions de lessivage et des litières (composées de la moyenne des terres rares mesurées sur l'horizon OL et sur l'horizon OF-OH). Toutes les concentrations sont rapportées à un gramme de sol excepté pour les litières qui sont données en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  végétation. .... 273

Figure 75: Spectres des terres rares dans les litières de VP et de HP. A) Spectres des REE. Les concentrations sont normalisées par rapport aux concentrations en REE dans le sol pour l'horizon 00-05 cm. B) Sommes des REE dans les litières de HP et VP, exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  litière. .... 280

Figure 76: (A) Spectres des terres rares normalisés par rapport au sol total à la profondeur correspondante dans la phase échangeable en fonction de la profondeur pour le site VP. (B) Sommes des REE en fonction de la profondeur pour le site HP et le site VP (échantillon de 2015 et 2017). .... 281

Figure 77: Répartition des terres rares dans les sols après lessivage, normalisée par rapport à l'échantillon de sol total initial de même profondeur. En bleu, le sol de HP lessivé avec HCl, en rouge le sol de VP lessivé avec HCl et en vert le sol de VP lessivé avec l'acide oxalique. .... 283

Figure 78: Spectres en REE des solutions de lessivage analysées à différents temps (T1: 13 heures, T3: 3 jours, T8 : 28 jours et T11 : 150 jours). Les concentrations en REE sont normalisées par rapport à la concentration du sol total de l'horizon correspondant. .... 284

Figure 79: Spectres en REE pour le sol total après lessivage, les argiles, l'échangeable et les concentrations lessivées (cumulées T11), normalisées par rapport à la concentration dans le sol total

<i>initial pour le site VP. Les ratios sont présentés en échelle log. A) Représente les sols de VP lessivés avec de l'acide chlorhydrique et B) représente les sols de VP lessivés avec de l'acide oxalique.....</i>	287
<i>Figure 80: Evolution du rapport Eu/Eu* en fonction du rapport MREE/LREE pour le site des épiceas à différentes profondeurs. La flèche bleue représente l'évolution temporelle. Les minéraux sont issus de (Aubert, 2001). VP CA désigne un autre granite plus hydrothermalisé que le granite HPT .....</i>	289
<i>Figure 81: Illustration des différents pôles et des valeurs de a, b et c détaillées dans l'équation ci-dessus. Le point lessivage est projeté orthogonalement sur la droite reliant le pôle argile avec le pôle échangeable.....</i>	290
<i>Figure 82 : Concentrations en majeurs et en strontium mesurées pour les sols de VP lessivés 24h par une solution d'acide chlorhydrique de pH 3,5. Après 24h, les tubes sont centrifugés 40 min à 1400 tour/min.</i>	328

## Listes des tableaux

### Chapitre 2 : Matériels et méthodes

<i>Tableau 1: Récapitulatif des données concernant les fosses.</i> .....	58
<i>Tableau 2: Liste des sols du Strengbach sélectionnés</i> .....	66
<i>Tableau 3: Liste des expériences</i> .....	67
<i>Tableau 4: Listes des analyses effectuées</i> .....	67
<i>Tableau 5: Liste des expériences réalisées</i> .....	70
<i>Tableau 6: Durée d'agitation pour les expériences de lessivage</i> .....	70

### Chapitre 3 : Caractérisation des sols du Strengbach

<i>Tableau 7: Groupes fonctionnels pour les deux sites HP/VP à 00-20 cm.</i> .....	96
<i>Tableau 8: Fonction identifiée sur les spectres grâce à l'analyse PCA.</i> .....	100

### Chapitre 4 : Détermination des surfaces réactives

<i>Tableau 9: Valeur du facteur de rugosité utilisé pour calculer les surfaces spécifiques.</i> .....	119
<i>Tableau 10: Densité des sols analysés.</i> .....	120
<i>Tableau 11: Histogramme de l'image présentée dans la Figure 48. Les pixels blancs représentent la présence d'un minéral, les pixels noirs son absence.</i> .....	126
<i>Tableau 12: Mesure du diamètre moyen pour 4 échantillons de sol</i> .....	127
<i>Tableau 13 : Répartition par classe granulométrique des surfaces spécifiques pour les sols de HP de l'albite, la muscovite, l'orthose et le quartz, à la profondeur 00-05 cm et 40-60 cm. Les argiles (taille inférieure à 2 µm) ne sont pas détectées.</i> .....	129
<i>Tableau 14: Répartition par classe granulométrique des surfaces spécifiques pour les sols de VP de l'albite, la muscovite, l'orthose et le quartz, à la profondeur 00-05 cm et 40-60 cm. Les argiles (taille inférieure à 2 µm) ne sont pas détectées.</i> .....	130

### Chapitre 5 : Caractérisation des solutions de lessivage

<i>Tableau 15: Calcul de spéciation à partir des concentrations moyennes cumulées entre T1 et T11 pour les sols de VP à la profondeur 40-60 cm. Les espèces présentes sont classées par élément et par concentration décroissante.</i> .....	153
--	-----

### Chapitre 6: Is there still something to eat for trees in the soils of the Strengbach catchment?

<i>Table 16: Time between each step (between Ti and Ti-1) and total duration for each iteration of the batch experiments.</i> .....	170
<i>Table 17: Composition of the two litter layers for spruce (SP) and beech (BP) plots in µg/g. OL corresponds to the horizon of recognizable remains, and OF-OH contains degraded materials and humic components.</i> .....	173
<i>Table 18: Soil description (particles smaller than 2 mm diameter) from the beech and spruce plots at the Strengbach catchment. CEC: Cation Exchange Capacity, determined with cobaltihexamine. Data from the initial soils before leaching and after the end of the experimentation. The variation corresponds to the ratio between the exchangeable element X normalized by the CEC of the final and initial soils: (ExchX<sub>f</sub>/CEC<sub>f</sub>)-(ExchX<sub>i</sub>/CEC<sub>i</sub>) / ExchX<sub>f</sub>/CEC<sub>f</sub> x 100).</i> .....	174

Table 19: Mineral composition of soils from beech and spruce plots, calculated from XRD analyses on bulk soils and clays, and from organic matter content (see text) .....	179
Table 20: Chemical and Sr isotopic composition of bulk soils and clays from the beech and spruce plots at the Strengbach catchment.....	180
Table 21: Evaluation of the stock of exchangeable cations per soil layer (expressed in kg/hectare) and proportion of exchangeable pool in the bulk soils for Ca, Mg, Na, and K (expressed in %). The total corresponds to the sum over the whole soil profile.....	191
Table 22: Tested hypotheses for model parametrization. ....	193

### Chapitre 7 : Bilan élémentaire à l'échelle de la parcelle

Tableau 23: Concentration dans le sol total en Ca, Mg, K et Na pour les deux parcelles étudiées en fonction de la profondeur. ....	239
Tableau 24: Concentration dans la phase échangeable en Ca, Mg, K et Na pour les deux parcelles étudiées en fonction de la profondeur.....	239
Tableau 25: Prélèvement par la végétation en fonction de la profondeur pour le site HP, site sous hêtre .....	241
Tableau 26:Prélèvement par la végétation en fonction de la profondeur pour le site VP, site sous épicéa .....	241
Tableau 27: Flux de biodégradation des litières pour le site HP et pour le site VP, en kg/ha/an .....	242
Tableau 28: Pluviolessivat sur les deux parcelles (hêtraie et épicéa), en fonction de la profondeur. Le flux global correspond au flux moyen annuel mesuré sur le site entre 1987 et 2011. ....	243
Tableau 29: Concentrations cumulées lessivées entre T01 et T 11 lors des expérimentations de lessivage des sols exprimées en kg/Ha. ....	246
Tableau 30: Temps équivalent en années pour les deux méthodes de calcul des flux de lessivage.....	247
Tableau 31: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site de la hêtraie. Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique. Les flux sont calculés avec l'hypothèse du volume équivalent.....	248
Tableau 32: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du volume équivalent.....	248
Tableau 33: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide oxalique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du volume équivalent.....	248
Tableau 34: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site de la hêtraie, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du temps équivalent. ....	249
Tableau 35: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du temps équivalent.....	249
Tableau 36: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide oxalique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du temps équivalent.....	249
Tableau 37 : Bilan des flux entrant/sortant pour le site de la hêtraie avec un flux de lessivage estimé à partir des expériences de lessivage avec l'acide chlorhydrique. Les données en bleu correspondent au cas où $F$ pluviolessivat + Flitière est inférieur à $F$ prélèvement. DEF indique un horizon déficitaire (i.e. $F$ pluviolessivat + $F$ litière + $F$ lessivage < $F$ prélèvement).....	253

Tableau 38 : Bilan des flux entrant/sortant pour le site Epicea avec un flux de lessivage estimé à partir des expériences avec l'acide chloridrique. Les données en bleu correspondent au cas où $F_{pluviolessivat} + F_{litière}$ est inférieur à $F_{prélèvement}$ . DEF indique un horizon déficitaire (i.e. $F_{pluviolessivat} + F_{litière} + F_{lessivage} < F_{prélèvement}$ ). .....	253
Tableau 39 : Bilan des flux entrant/sortant pour le site Epicea avec un flux de lessivage estimé à partir des expériences avec l'acide oxalique. Les données en bleu correspondent au cas où $F_{pluviolessivat} + F_{litière}$ est inférieur à $F_{prélèvement}$ . DEF indique un horizon déficitaire (i.e. $F_{pluviolessivat} + F_{litière} + F_{lessivage} < F_{prélèvement}$ ). .....	253
Tableau 40 : Durée en année pour vider complètement le stock de nutriment en considérant uniquement le flux de lessivage. Le tableau de gauche représente les temps en années pour le stock global disponible dans les sols. Le tableau de droite représente lui le stock pour l'échangeable. Pour ces temps, le flux est calculé en utilisant l'hypothèse1, i.e celle des volumes équivalents. ....	256
Tableau 41: Durée en années pour vider complètement le stock de nutriments en considérant uniquement le flux de lessivage. Le tableau de gauche représente les temps en années pour le stock global disponible dans les sols. Le tableau de droite représente lui le stock échangeable. ....	258

#### Chapitre 8 : Évolution des concentrations en terres rares dans les solutions de lessivage des sols du Strengbach

Tableau 42: Concentration en REE dans le sol total (pour HP et VP) et pour le granite HPT, d'après (Aubert,2001) en fonction de la profondeur moyenne de chaque horizon. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{sol}$ .....	270
Tableau 43: Concentration en REE dans les argiles (fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ ) exprimée en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{argile}$ pour le site HP et le site VP.....	272
Tableau 44: Concentration dans les minéraux en REE en ppm, issu de Aubert, 2001). ....	274
Tableau 45: Concentration en REE dans différentes phases, exprimée en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{sol}$ .Les tableaux A et B correspondent à la concentration en REE dans la phase échangeable pour respectivement le site de la hêtraie et le site des épiceas, analysé à partir des échantillons de sol utilisé pour les expérimentations de lessivage. <L.D. indique que la concentration n'a pas pu être déterminée car en dessous des limites de détection. Le tableau C correspond à la concentration en REE dans la phase échangeable pour le site VP, issu de sol prélevé en 2015 lors d'une précédente campagne. Les tableaux D et E correspondent à la concentration en REE dans les litières prélevées sur respectivement le site de la hêtraie et le site des épiceas. Ces concentrations sont exprimées en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{litière}$ . Les tableaux F, G et H correspondent à la concentration totale lessivée entre T1 et T11 lors des expérimentations de lessivage, respectivement pour les sols de HP lessivés avec HCl, les sols de VP lessivés avec HCl, et les sols de VP lessivés avec l'acide oxalique. Les tableaux I, J et K donnent les concentrations en REE dans le sol après lessivage pour respectivement le site HP, VP et VP lessivé avec de l'acide oxalique. Les tableaux L et M indiquent les concentrations dans les argiles en REE, ramené à un g de sol. ....	276
Tableau 46: Taux de contribution du pôle échangeable à la composition des solutions de lessivage pour les sols de VP en fonction de l'anomalie en Eu et du rapport M/L.....	291







---

## Chapitre 1 : Introduction et contexte scientifique

---



## Table des matières

1. Contexte général .....	4
2. La pollution acide et ses conséquences .....	6
2.1. La révolution industrielle et ses impacts sur l'environnement .....	6
2.2. Les pluies acides .....	7
2.2.1. Les causes des pluies acides .....	7
2.3. Les conséquences des pluies acides .....	14
2.3.1. Dépérissement forestier dans le monde et en France .....	15
3. Les cycles biogéochimiques et les écosystèmes forestiers .....	16
3.1. Introduction .....	16
3.2. Structure d'un écosystème forestier .....	16
3.2.1. Le réservoir échangeable .....	16
3.2.2. Altérations des minéraux .....	17
3.3. Macronutriment : les besoins nutritionnels des plantes .....	18
3.4. Le cycle biogéochimique du calcium .....	20
3.4.1. Le calcium dans les sols .....	21
3.5. Strontium .....	23
3.5.1. Le cycle biogéochimique du strontium .....	23
3.5.2. Utilisation du Sr et de ses isotopes comme traceurs de sources .....	23
4. Contexte et objectifs de cette étude .....	27
4.1. Approche expérimentale .....	27
4.2. Choix du site d'étude .....	27
4.3. Stratégie mise en œuvre .....	27
Bibliographie .....	29

## 1. Contexte général

La fertilité des sols de forêt est un enjeu sociétal important, que ce soit pour le développement durable des forêts sur le long terme, l'utilisation du bois comme source d'énergie ou encore pour les équilibres écologiques (Chum et al., 2001; Viana et al., 2010; Ellabban et al., 2014; Pang et al., 2019).

Depuis les années 1970, de nombreux symptômes de déclin forestier sont apparus dans le monde, principalement en Amérique du nord, Europe centrale et Scandinavie en relation avec l'activité humaine et surtout les pluies acides (Landmann 1995; Lawrence et al. 1997; Dambrine et al. 1998; Jonard et al. 2012; Cohen et al. 2016). Ces symptômes se sont manifestés en France à partir des années 1980 dans les forêts des Vosges et en Allemagne dans la Forêt-Noire (Ulrich 1995; Van Der Heijden et al. 2011). Ils se traduisent par la défoliation (perte d'aiguille/feuille), le jaunissement des aiguilles de résineux et des croissances plus lentes des feuillus, qui peuvent s'expliquer par des carences en magnésium et calcium (Cape 1993). Ces symptômes sont associés à des carences nutritives dans le sol, principalement en ces deux éléments (Huntington 2000). Ce phénomène est directement lié au lessivage des sols par les pluies acides et à la sylviculture, la biomasse retirée n'étant plus compensée par les apports atmosphériques et par l'apparition de nouveau sol via l'altération de la roche mère (Lawrence et al., 2015). Les sources et les stocks de ces éléments, ainsi que les processus et mécanismes impliqués dans leur disponibilité pour les plantes ont déjà fait l'objet de nombreuses études mais restent encore mal définis (Legout et al., 2008, Calvaruso et al., 2013; van der Heijden et al., 2011, 2013a, 2013b).

Dans un sol, le calcium et le magnésium peuvent se trouver sous différentes formes : minéraux primaires, minéraux secondaires (principalement argiles), matière organique, réservoir échangeable, éléments dissous dans les solutions de sols et dépôts atmosphériques. Les interactions entre ces différents réservoirs sont complexes et peuvent se faire sous différentes formes comme les processus de dissolution, de précipitation, d'échange, de dégradation et transformation de la matière organique (Schmitt et al. 2017; Fahey et al. 1998).

Traditionnellement, le calcium et le magnésium échangeables (par exemple mesurés par extraction au cobaltihexamine) sont utilisés comme référence de la fertilité des sols par les forestiers et usagers des forêts (Ciesielski et al., 1997; Gruba & Mulder, 2015, Bedel et al., 2016). Mais ces mesures peuvent ne pas refléter la complexité du terrain.

La question majeure est donc de déterminer les quantités d'éléments chimiques (et en particulier de nutriments tel que le calcium, magnésium, potassium) disponibles, leurs répartitions dans les différents compartiments de sol, leurs biodisponibilités et les mécanismes impliqués dans leurs lessivage/extraction.

Cette problématique peut se reformuler en trois sous questions :

- Quels sont les stocks actuels et leurs évolutions futures en nutriments ?
- Quelle est la disponibilité des nutriments dans les différents réservoirs (réactivité des différentes phases et réservoirs) ?
- Quel est le rôle du recyclage biologique et des apports atmosphériques ?

Pour répondre à ces questions, il faut dans un premier temps s'intéresser à la pollution atmosphérique, son origine, les grandes tendances et son impact sur l'environnement. Ce chapitre se focalise particulièrement sur l'impact des pluies acides sur les écosystèmes forestiers, et notamment sur les réserves de nutriments. Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'utilisation de l'outil isotopique du strontium et comment cet outil peut apporter des réponses dans le cadre de l'étude de la fertilité des sols.

## 2. La pollution acide et ses conséquences

### 2.1. La révolution industrielle et ses impacts sur l'environnement

Avec le début de la révolution industrielle à la fin du XIII<sup>e</sup> siècle, les sociétés principalement agraires et artisanales se transforment en sociétés industrielles et commerciales. La révolution industrielle commence en Angleterre avec l'exploitation de l'énergie générée par la machine à vapeur. En 1769, James Watt en dépose le brevet. Rapidement, cette invention va prendre son essor et entraîner la modernisation et l'industrialisation de la production, si bien qu'on en dénombre 30 000 en Angleterre, contre 3 000 en France en 1830.

Pour pouvoir faire face à la demande énergétique grandissante et pour ne pas reposer uniquement sur le charbon de bois, l'Angleterre développe des cokeries, pour traiter la houille et obtenir du coke et du gaz de houille (utilisé pour l'éclairage urbain à la place de l'huile).

Cette transition marque donc l'apparition à grande échelle d'usines au charbon et à houille. Les manufactures n'étant plus obligées de se reposer sur les cours d'eau pour obtenir de l'énergie, leur nombre dans les grandes villes augmente et avec, les usines de production d'énergie.

Les rejets par ces usines contribuent rapidement à modifier l'environnement. L'extraction et l'utilisation du charbon et de la houille à grande échelle ont pour conséquence de nombreux problèmes pour la santé et l'environnement. Par ailleurs, ils peuvent causer des fuites de gaz retenu prisonnier dans les roches comme le méthane. En aval de la filière de la houille, les vapeurs et les fumées polluent, certains charbons contenant des métaux lourds en fonction de leurs provenances d'extraction. Les cendres, longtemps considérées comme inertes, sont également chargées en métaux lourds et sont parfois radioactives (Autorité de Sûreté Nucléaire and Robin des bois 2009).

L'exploitation du charbon et de la houille est liée également à l'apparition de nombreuses autres industries : les briqueteries, les fours à chaux, les brasseries et distilleries, les raffineries de sucre, les savonneries qui nécessitent des besoins croissants en énergie. (Dunham et al., 1953; Stearns, 2012; Rioux, 2014).



Figure 1: A gauche, centrale thermique de New Farm, Queensland, Australie, ca 1950. A droite, Standard Oil Refinery No. 1 à Cleveland, Ohio (1899).

Les conséquences de la révolution industrielle sur l'environnement et sur l'homme sont multiples et impactantes sur le long terme.

La pollution de l'eau est un problème dans les régions fortement industrialisées, en particulier dans les régions où les usines sont construites à proximité de sources d'eau naturelles. Les polluants peuvent se présenter sous différentes formes ; solide, liquide ou gazeuse et finir par contaminer les réserves d'eau locales, comme les rivières et même les nappes profondes. Les décharges et autres zones d'élimination des déchets peuvent être lixivierées par les pluies ( Krika et al., 2017; Amira et al., 2018). L'utilisation intensive de pesticide et d'engrais peuvent également contaminer l'aquifère, les rivières et les lacs ( Beitz et al., 1994; Tisseau et al., 1996; Agrawal et al., 2010; Papadakis et al., 2015).

La contamination des sols est un autre problème qui va de pair avec l'industrialisation. Le plomb est la forme la plus courante de contamination car cet élément peut rester de nombreuses années dans les sols en l'absence de remédiations (LaBelle et al. 1987; Datko-Williams et al. 2014; Krika et al. 2017). D'autres métaux lourds et produits chimiques toxiques peuvent également s'infiltrer dans le sol et, à leur tour, contaminer les cultures qui y poussent ou avoir des impacts sanitaires sur la population, la faune et la flore (Nahmani and Lavelle 2002; Morillo et al. 2007; Mirsal 2008; Z. Li et al. 2014; Huamain et al. 2016). On peut citer comme exemple le bassin minier du nord de la France, dont la durée de vie moyenne de la population était inférieure de 10 ans à la moyenne nationale dans les années 1970 en raison de la pollution des sols par les industries minières (Lacoste, Lahoute, and Declercq 1990).

L'industrialisation et l'urbanisation ont conduit à une destruction des habitats naturels. Les forêts sont abattues pour leur bois d'œuvre et les écosystèmes sont détruits ou exploités pour créer des routes, des mines à ciel ouvert et des gravières. La destruction de ces habitats perturbe les écosystèmes locaux et entraîne l'extinction des plantes et des animaux si les espèces ne peuvent pas se déplacer ou s'adapter à leur nouvel environnement (Dirzo and Raven 2003; Barnosky et al. 2011; Goudie 2018).

## 2.2. Les pluies acides

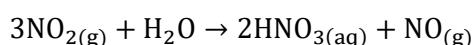
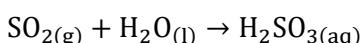
La première mention des pluies acides remonte à 1845 par Ducros (Ducros 1845) puis est décrite par le chimiste anglais Robert Angus Smith (R. A. Smith 1852). Il s'agit de précipitations (pluie, neige) dont l'acidité est anormalement élevée.

L'acidité des précipitations est mesurée grâce au pH (pour potentiel Hydrogène) de l'eau. Le pH des pluies est naturellement acide à cause de CO<sub>2</sub> atmosphérique qui se dissocie en ion bicarbonate. D'après les dernières études, la concentration actuelle en CO<sub>2</sub> est de 412 ppm en avril 2019 (Willeit et al. 2019), ce qui correspond à un pH de 5,6. Une précipitation est considérée comme acide lorsque son pH est inférieur à 5.

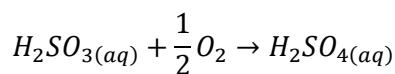
### 2.2.1. Les causes des pluies acides

Les deux principales causes de l'acidification des pluies sont la pollution atmosphérique et les événements naturels.

La pollution à l'origine de l'acidification des dépôts atmosphériques est principalement constituée par les rejets industriels liés à la combustion des énergies fossiles comme les oxydes de soufre SO<sub>2</sub> (et SO<sub>3</sub>), et les oxydes d'azotes (NO et NO<sub>2</sub>) (Figure 2). En entrant dans l'atmosphère, ils réagissent avec l'eau en se solubilisant pour former des acides :



L'acide sulfureux est directement oxydé en acide sulfurique dans l'atmosphère :



Ces acides sont des acides forts : ils se dissocient totalement au contact de l'eau en protons, sulfates et nitrates :

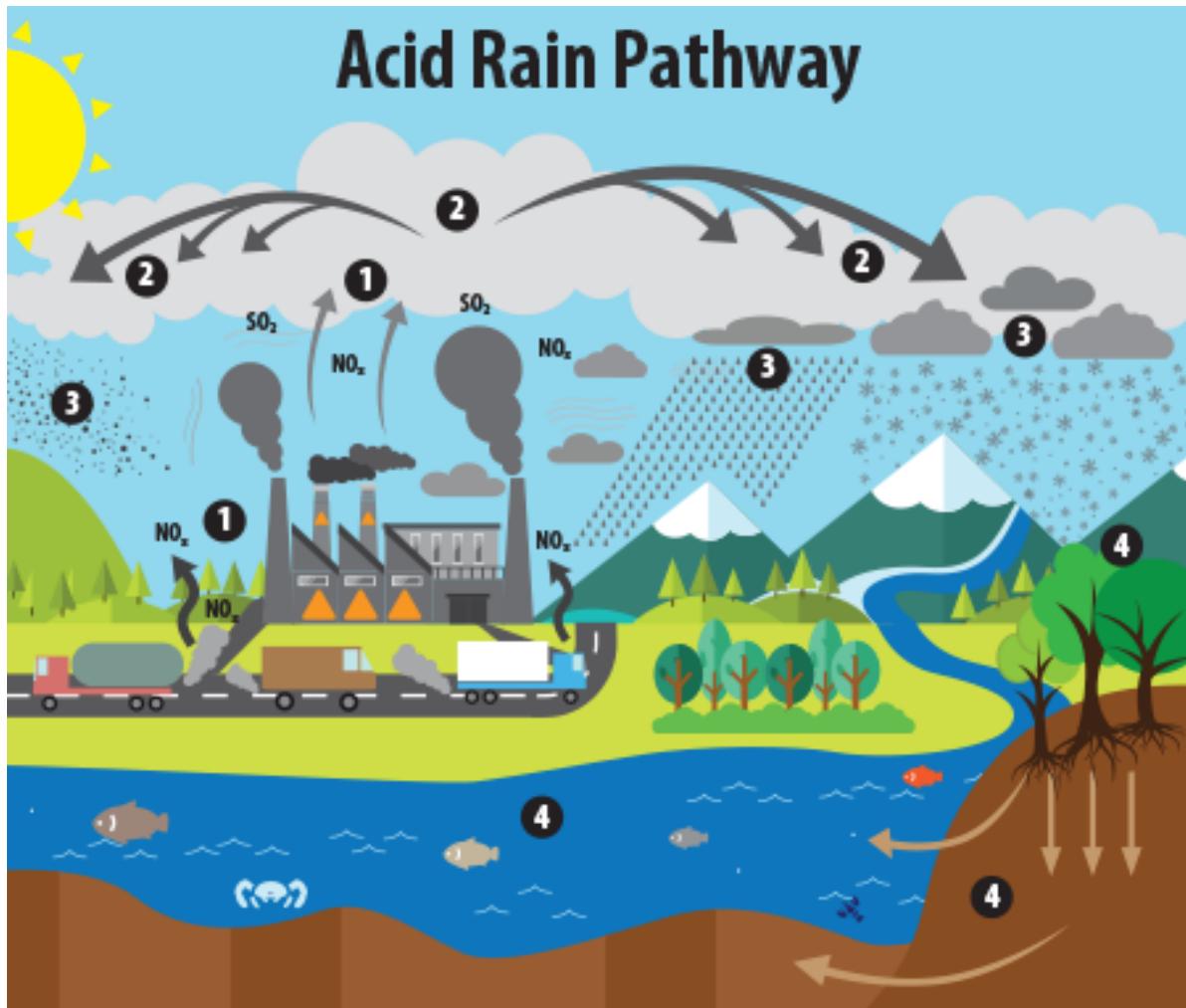
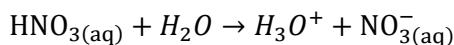
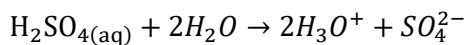


Figure 2: Illustration des différentes sources et mécanismes intervenant dans l'acidification des précipitations. (1) Les émissions de  $SO_2$  et de  $NO_x$  sont rejetées dans l'air, où (2) les polluants sont transformés en particules acides qui peuvent être transportées sur de longues distances. (3) Ces particules acides tombent ensuite sur la terre sous forme de dépôts humides et secs (poussière, pluie, neige, etc.) et (4) peuvent avoir des effets néfastes sur le sol, les forêts, les cours d'eau et les lacs. Source : US EPA.

Lors des précipitations, les protons, les nitrates et les sulfates entrent dans les écosystèmes (Sparks 2002). D'autres acides peuvent également jouer un rôle moindre comme l'acide chlorhydrique, issu de l'incinération de certains déchets plastiques ou encore l'ammoniac généré par les activités agricoles.

- Les émissions de SO<sub>2</sub>

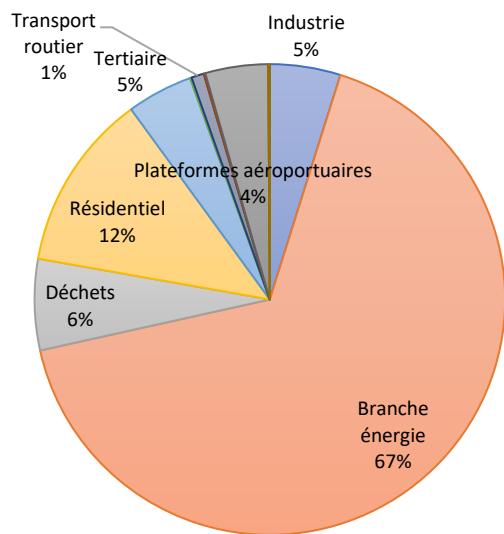
Avec le début de la révolution industrielle (fin XVIIIème siècle), les flux de SO<sub>2</sub> émis dans l'atmosphère sont estimés à 5000 Gg an<sup>-1</sup> en raison de la grande quantité de charbon, puis de pétrole et de gaz brûlés par l'activité humaine, principalement dans l'hémisphère nord.

Aujourd'hui, les rejets de dioxyde de soufre sont principalement émis par la combustion de matières fossiles (charbon, essence) contenant du soufre. Certaines industries comme la fabrication du papier, l'incinération des déchets et la fabrication d'acide sulfurique/phosphorique sont également productrices de SO<sub>2</sub>. La production d'énergie représente 85 % des émissions totales de SO<sub>2</sub> en France (Pénard-Morand and Annesi-Maesano 2004). La Figure 3 illustre les émissions de SO<sub>2</sub> en Île de France en 2015 entre les différents types de secteur.

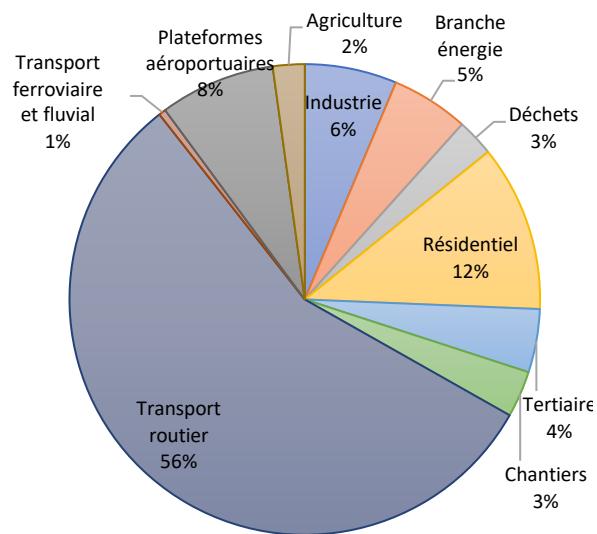
Les émissions globales de SO<sub>2</sub> ont atteint un pic dans les années 1970 avec une production annuelle de 150 000 Gg·an<sup>-1</sup> avant de décroître grâce à de nouvelles lois et accords mondiaux (Figure 4). Le premier protocole établi a vu le jour à Genève en 1979 (Genève, Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance). D'autres protocoles ont succédé à la Convention de Genève (Genève, 1984 ; Helsinki 1985 ; Sofia, 1988 et 1991 ; Oslo, 1994 ; Aarhus, 1998; Göteborg, 1999). Les Clean Air Acts ont également été mis en place aux Etats-Unis (1955, 1963, 1970 et 1990) ainsi que le programme Clean Air for Europe (CAFE). A la suite du Protocole d'Helsinki en 1985, 6 programmes de coopération internationale ont vu le jour dont le programme ICP Forests (Programme international de coopération sur l'évaluation et la surveillance des effets de la pollution atmosphérique sur les forêts). Ces programmes ont pour but de réguler et monitorer l'évolution de la pollution dans le monde. (Kopáček and Veselý 2005; Van Vuuren et al. 2006; Klimont, Smith, and Cofala 2013; Lu et al. 2010).

Les suivis montrent une diminution significative des émissions de dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> de 50 % au Canada et 40 % pour les Etats-Unis depuis les années 80 (McMurray et al., 2004). Cette diminution est de 70 % en Europe (EMEP ; Fowler et al., 2005) avec des disparités importantes entre les pays d'Europe de l'ouest (30 % de réduction) et les pays du sud de l'Europe (pas de changement, voire une augmentation, cf. Figure 4) (Smith, Pitchera, and Wigley 2001; Smith et al. 2010; Klimont, Smith, and Cofala 2013).

Répartition des émissions de SO<sub>2</sub>



Répartition des émissions de NO<sub>x</sub>



█ Industrie      █ Branché énergie      █ Déchets  
█ Résidentiel      █ Tertiaire      █ Chantiers  
█ Transport routier      █ Transport ferroviaire et fluvial      █ Plateformes aéroportuaires

Secteur d'activité	SO <sub>2</sub> (t·an <sup>-1</sup> )	NO <sub>x</sub> (t·an <sup>-1</sup> )
Industrie	450	4990
Branché énergie	6180	4190
Déchets	580	2020
Résidentiel	1130	9010
Tertiaire	420	3430
Chantiers	10	2510
Transport routier	80	44290
Transport ferroviaire et fluvial	10	380
Plateformes aéroportuaires	400	6250
Agriculture	10	1720
Émissions naturelles		20
<b>Total</b>	<b>9270</b>	<b>78810</b>

Figure 3: Répartition des émissions de SO<sub>2</sub> et en NO<sub>x</sub> en Ile de France en 2015, exprimées en t · an<sup>-1</sup> et en pourcentage. Données issues de AirParif, décembre 2018.

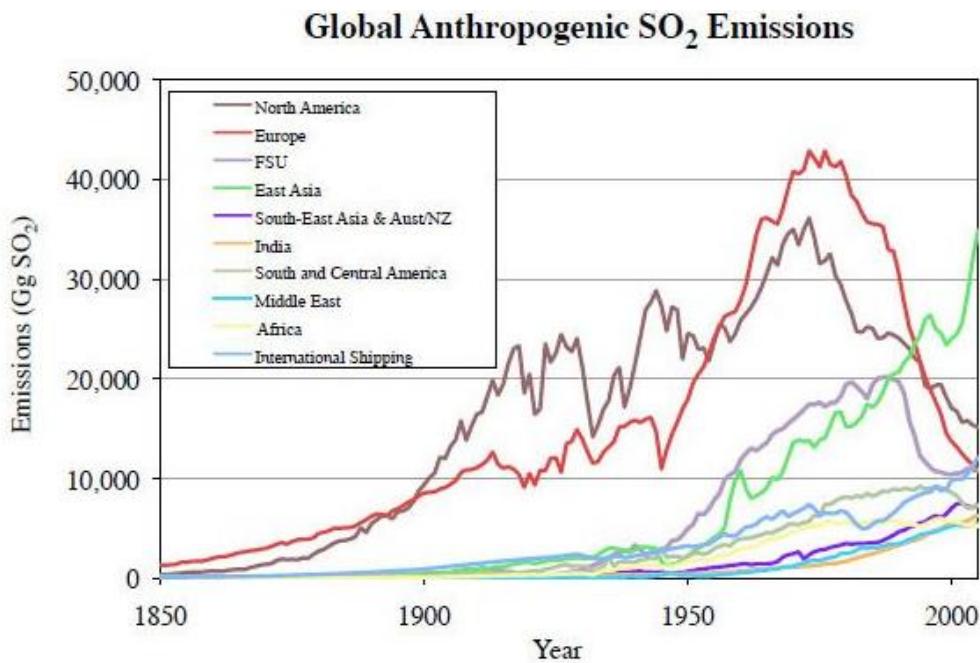


Figure 4: Emission globale de SO<sub>2</sub> d'origine humaine, entre 1850 et 2010, adapté d'après Smith et al. 2010.

Depuis les années 2000, avec l'augmentation du volume du commerce international, le développement de nouveaux acteurs majeurs comme la Chine et l'Inde, les émissions de SO<sub>2</sub> provenant de l'Asie du Sud d'Est ont fortement augmenté, en particulier pour la période 2000-2006. Cela s'est traduit par une interruption durant cette période de la décroissance mondiale d'émission en SO<sub>2</sub> (Figure 5).

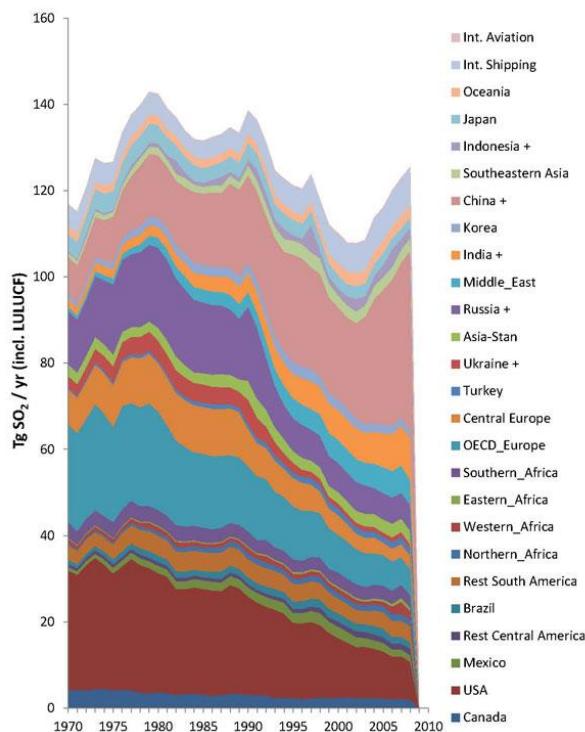


Figure 5: Tendances mondiales de l'évolution des émissions de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère en Tg SO<sub>2</sub>. Evolution comparée pour différents pays. Source : EDGAR ; 2016.

- Emissions de NO<sub>x</sub>

Les NO<sub>x</sub> regroupent plusieurs gaz hautement réactifs, contenant de l'azote et de l'oxygène dans des proportions différentes. Les principaux oxydes concernés sont le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) ainsi que, dans une moindre mesure, le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O). Ces éléments sont des polluants atmosphériques réglementés.

Les principales sources de NO<sub>x</sub> sont la combustion des énergies fossiles à haute température (comme dans les centrales thermiques ou les moteurs). Les NO<sub>x</sub> montrent une tendance similaire au SO<sub>2</sub> avec une décroissance des émissions dans les années 80-90 (Figure 3 et Figure 5).

Après les années 90, les émissions mondiales ont recommencé à augmenter (70 Gt/an en 1970 ; 120 en 2005 d'après EDGAR (The Emissions Database for Global Atmospheric Research 2019 ; Dignon and Hameed 1989; Olivier et al. 2005; Lamsal et al. 2011), cf. Figure 6.

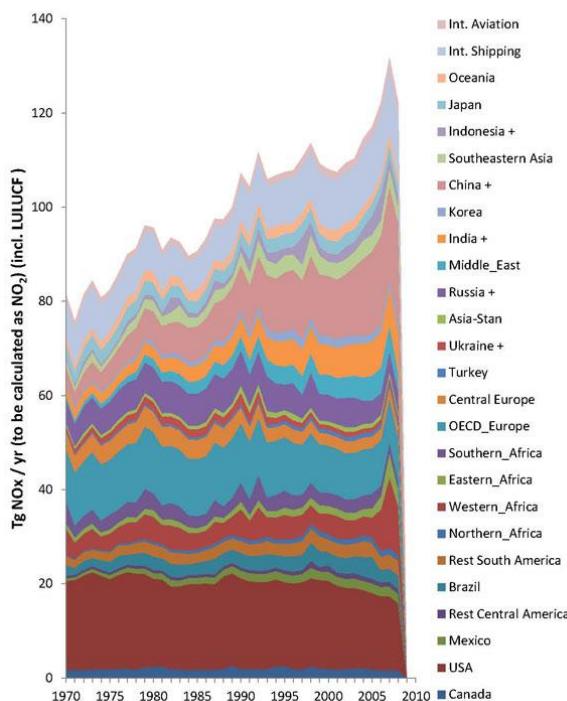


Figure 6: Tendances mondiales de l'évolution des émissions de NO<sub>x</sub> dans l'atmosphère en Tg NO<sub>x</sub>. Evolution comparée pour différents pays. Source : EDGAR ; 2016.

### - Emissions de NH<sub>3</sub>

L'ammoniac a une durée de vie de quelques heures seulement à quelques jours dans l'atmosphère. Les sources principales de NH<sub>3</sub> sont l'utilisation d'engrais pour l'agriculture, la combustion de biomasse et les rejets d'élevage. Plus de 70% de la production de NH<sub>3</sub> est en lien avec la production de nourriture (de Vries et al. 2011; Olivier et al. 1998; Oenema et al. 2005; Rizzetto et al. 2016). Il contribue à l'acidification des milieux car il est très soluble dans l'eau. Les émissions d'ammoniac ont également chuté de 20 % en 20 ans en Europe (Figure 7).

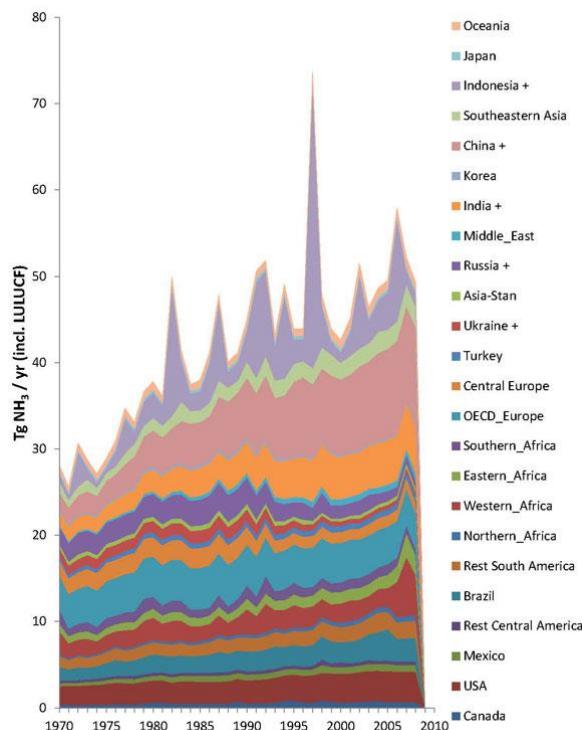


Figure 7: Tendances mondiales de l'évolutions des émissions de NH<sub>3</sub> dans l'atmosphère en Tg NH<sub>3</sub>. Evolution comparée pour différents pays. Source : EDGAR ; 2016.

### - Les événements naturels

Certains événements naturels contribuent à l'acidification des précipitations. Les éruptions ainsi que les grands incendies sont des événements qui relarguent des quantités importantes de gaz, notamment du SO<sub>2</sub> (Smith et al. 2001; Khokhar et al. 2005; Sudalma et al. 2015). Les éclairs sont également source de NO<sub>x</sub> (environ 20% de moins que les émissions d'origine anthropique). Ces NO<sub>x</sub> sont produits en haute altitude à la suite de décharges électriques et possèdent une durée de vie de plusieurs semaines (Franzblau 1991; Banerjee et al. 2014; Gressent et al. 2016;).

### 2.3. Les conséquences des pluies acides

Les principaux effets des pluies acides sont l'acidification des eaux de source et des cours d'eau (Probst, et al. 1995; Probst et al. 1999; Lucas et al. 2011; Tian and Niu 2015), la réduction de la biodiversité des cours d'eau (Guerold et al. 2000), de la biodiversité des sols (Wei et al. 2017), les dommages indirects causés à la végétation (Cape 1993) entraînant un important déclin des forêts dans l'hémisphère nord, en particulier en Amérique du Nord et en Europe du Nord (Reichle 1981; Paces 1985; Schulze 1989; Probst, et al. 1992; Thimonier et al. 2000; Dambrine et al. 2000; Van Der Heijden et al. 2011; Cohen et al. 2016).

Au cours de la dernière décennie, l'Asie du Sud-Est a également montré des signes forts de déclin des forêts liés à des taux élevés de déforestation (expansion agricole, urbanisation, exploitation forestière, demande croissante de carburant et de nourriture) associés à un niveau élevé de pluies acides (McMorrow and Talip 2001; King et al. 2006; Viana et al. 2010; Sodhi et al. 2010; Wilcove et al. 2013; Zhu et al. 2016; Duan et al. 2016).

L'acidification du sol est un processus naturel qui se produit en raison de la minéralisation de la matière organique, des activités biologiques et des protons libérés pendant le cycle du carbone et de l'azote, auquel s'ajoute l'acidité de la pluie elle-même (Mellanby 1988; Bolan et al., 2003; Goulding 2016).

En particulier, l'acidification des sols joue un rôle clé dans la disponibilité des nutriments pour les plantes : les racines libèrent  $H^+$  qui peut s'échanger avec des cations nutritifs présents sur le complexe argilo-humique ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ) maintenant ainsi l'équilibre des charges. Ainsi, le pH peut être modifié de plus de 2,5 unités de pH au voisinage immédiat des racines (Ulrich 1986; Hinsinger et al. 2009; Li et al. 2018).

Mais si les apports de protons augmentent significativement, par exemple à cause des pluies acides, ceux-ci peuvent modifier les équilibres sur le complexe argilo-humique. Les cations peuvent alors être drainés par lessivage et migrer plus bas dans le profil d'altération ou aller alimenter les sources et les ruisseaux. Il y a donc une diminution du stock de nutriments disponibles pour les plantes dans les sols, ce qui peut entraîner des phénomènes de dépérissement forestier.

Par ailleurs une trop forte acidité du sol est préjudiciable aux plantes et aux micro-organismes, en particulier lorsque le pH du sol est inférieur à 4. À ce pH, l'activité des bactéries est réduite, ce qui entraîne une décomposition moindre de la matière organique. L'aluminium devient soluble à des concentrations toxiques pour la croissance des plantes (Driscoll et al. 1980; Ritchie 1989; Krstic et al. 2012) ce qui peut avoir des effets sur la vie aquatique (Guerold et al. 2000). De plus, une concentration élevée d'aluminium inhibe la biodisponibilité du calcium ( Haynes and Ludecke 1981; Bolan et al. 2003; Leys et al. 2016).

Paradoxalement, en milieu carbonaté, les pluies acides ont alcalinisé les deux tiers des cours d'eau du Nord-Est américain ( $PH > 7$  ; Kaushal et al. 2013). En effet, l'acide dissout les roches carbonatées qui dispersent alors leurs ions alcalins dans les cours d'eau, compliquant ensuite le traitement de l'eau potable ( Müller, et al. 2016; Drake et al. 2018; Olson et al. 2019).

### 2.3.1. Dépérissage forestier dans le monde et en France

Depuis les années 1970, de nombreux symptômes de dépérissage forestier sont apparus dans le monde (Amérique du nord, Europe centrale et Scandinavie ; Cohen et al. 2016). Ces symptômes se sont manifestés en France à partir des années 80 dans les Vosges et en Allemagne dans la Forêt-Noire. Beaucoup d'études ont vu le jour pour essayer de mieux comprendre l'impact des pluies acides sur les écosystèmes (sol, eau, biodiversité) (Ulrich 1995; Lawrence et al. 1997; Dambrine et al. 1998; Landmann 1995).

Le dépérissage forestier regroupe un ensemble de symptômes indiquant une perte de vitalité de la forêt. Les principaux symptômes observables sont la défoliation (perte d'aiguilles/feuilles) et le jaunissement des aiguilles. Ces symptômes peuvent être causés par différents facteurs, d'origine anthropique, naturelle, ou une combinaison des deux.

Initialement, on trouve les facteurs de prédisposition au dépérissage forestier, liés en premier lieu à l'environnement. Le stress subit par la forêt peut déclencher un dépérissage généralisé. Il s'agit généralement d'événements de forte intensité sur des périodes courtes, comme des printemps très pluvieux et des étés très secs, ou alors une série d'années sèches. La gestion de la forêt peut également avoir un impact sur le dépérissage, notamment les régimes de découpes.

Concernant les jaunissements, ceux-ci sont directement liés à l'état du sol. En effet, en absence ou en cas de déficit de nutriments, notamment de magnésium, la synthèse de la chlorophylle est altérée. La concentration en chlorophylle diminue dans les feuilles et les aiguilles, ce qui se traduit par leur jaunissement, puis leur perte. On parle alors de chlorose.

Le dépérissage forestier peut être aggravé par d'autres facteurs. Certains parasites, champignons et insectes (comme les scolytes) peuvent accentuer la fragilité de l'écosystème.

Plusieurs actions sont envisageables pour contrer le dépérissage forestier :

- Réduire la pollution atmosphérique pour diminuer l'acidité des pluies
- Chaulage et amendements. Cette pratique consiste à faire des amendements de calcium et de magnésium. Elle est néanmoins coûteuse et ponctuelle (Renaud et al. 2009; Bolou-Bi et al. 2015; Court et al. 2018).
- Meilleure gestion forestière. Dans ce cadre, comprendre les mécanismes derrière la disponibilité des minéraux est essentiel pour pouvoir prévoir la gestion des forêts sur le long terme (Landmann 2009).

### 3. Les cycles biogéochimiques et les écosystèmes forestiers

#### 3.1. Introduction

Les cycles biogéochimiques regroupent les différents processus physiques, chimiques et biologiques de transport, de transformation et de stockage d'un élément (monoatomique ou molécule) qui peuvent intervenir dans un écosystème donné. Ces cycles sont aussi bien étudiés à l'échelle planétaire qu'à l'échelle locale, à travers différents grands compartiments que sont la lithosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère. Quand un élément reste durant une longue période dans un compartiment, on parle alors de réservoir.

Les différents cycles sont en interaction permanentes les uns avec les autres et présentent une capacité d'auto-régulation, appelé homéostasie. Il s'agit de la capacité d'un système à maintenir un facteur clé (par exemple, la température, la concentration en nutriment) à un niveau bénéfique pour le système, ce qui explique la stabilité des écosystèmes en général.

Les cycles biogéochimiques possèdent une certaine résilience. Cependant, des changements trop importants, comme des phénomènes géo-climatiques exceptionnels (éruption, tremblement de terre...) ou l'activité humaine peuvent entraîner des modifications du système trop importantes pour pouvoir être régulées ce qui peut complètement dérégler ces cycles.

Parmi les grands cycles, on retrouve les cycles biogéochimiques pour les éléments chimiques tel que le calcium, le carbone, l'hydrogène, l'azote, le mercure, et le soufre ainsi que les cycles moléculaires pour l'eau et la silice. Il existe également des cycles pour des composés d'origine anthropique, comme le Polychlorobiphényle (PCB) (Bolin and Cook 1983; Smil 2012).

#### 3.2. Structure d'un écosystème forestier

Pour comprendre la question de la fertilité des sols dans un milieu forestier, il faut d'abord étudier sa structure et sa composition. Un écosystème forestier est constitué d'un ensemble d'organismes vivants (végétaux, animaux, champignons, microorganismes) formant une biocénose et d'un lieu, le biotope. Les interactions entre le biotope et les biocénoses sont complexes et très variables aussi bien temporellement que spatialement. Certains processus peuvent avoir lieu sur des échelles de temps très courtes et d'autres peuvent être étalés sur plusieurs siècles.

##### 3.2.1. Le réservoir échangeable

Le complexe argilo-humique (abrégé en CAH) est composé d'une association entre de la matière organique sous forme de colloïde et des argiles minéralogiques. Ces deux constituants, chargés négativement, sont liés entre eux par des cations divalents, comme le  $\text{Ca}^{2+}$  ou le  $\text{Mg}^{2+}$  (Figure 8).

Le complexe ainsi formé stabilise le sol contre l'érosion et l'envasement, crée des conditions favorables à l'équilibre entre l'air et l'eau dans le volume des pores du sol et augmente ainsi la fertilité du sol. Il agit comme réservoir de nutriment pour la végétation. En liant les ions de sels nutritifs chargés positivement, ces substances importantes pour la plante ne peuvent pas être emportées par la pluie dans les couches profondes du sol.

Dans les sols, ce compartiment composé d'éléments dit « échangeables » est considéré comme une source d'éléments particulièrement biodisponible car les cations sont liés au CAH par des liaisons faibles nécessitant moins d'énergie pour être rompues que les liaisons type covalentes dans les minéraux.

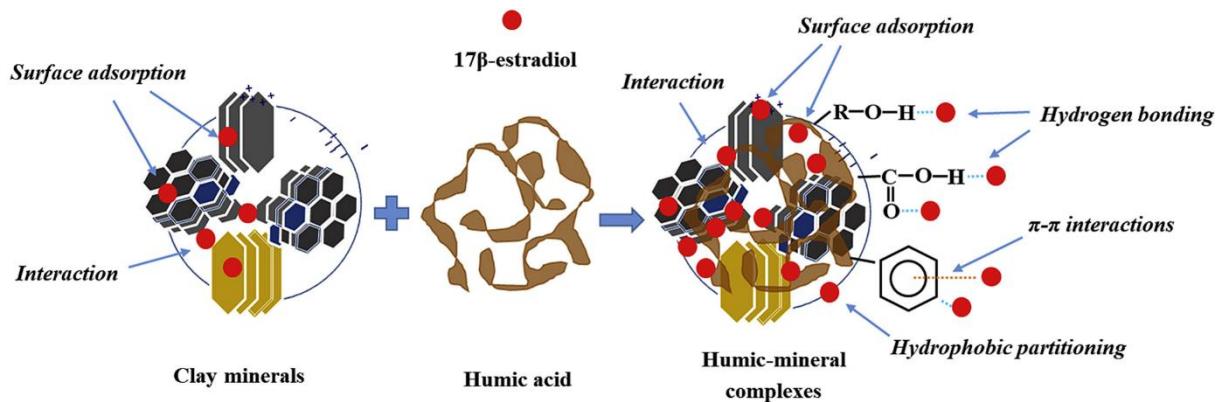


Figure 8: Structure du complexe argilo-humique d'après (Tong et al. 2019). Les argiles et les composés organiques sont reliés par des ponts formés par des cations bivalents, principalement le calcium.

Le compartiment échangeable est représentatif du stock « disponible » pour la végétation. Il correspond aux cations nutritifs sous forme ionique ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Les teneurs mesurées sur le complexe d'échange des sols permettent d'estimer la fertilité actuelle de ces sols (Landmann 1995). Ce compartiment est facilement mesurable à un instant donné grâce à des analyses de la CEC et de sa nature géochimique, mais cette mesure ne renseigne pas sur l'évolution dans le temps.

En effet, la nature des cations remplissant la CEC peut évoluer en fonction des processus créant des flux entrants et sortants. Les teneurs en éléments disponibles des sols forestiers diminuent notamment à cause des phénomènes de prélèvement par les végétaux et de lixiviation par les eaux drainantes (Attiwill and Adams 1993), en particulier si elles sont acides (Figure 9).

L'évolution du stock échangeable dépend de l'efficacité de l'échange d'ions entre la surface du CAH et les solutions de sols. L'affinité des cations et leur rétention par les constituants du sol, dépend des types et de la réactivité des argiles et de la matière organique, de la force ionique de la solution et des ratios entre cations présents. L'affinité moyenne d'absorption sur le complexe d'échange du sol suit cet ordre  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$  (Kalisz and Stone 1980; Khanna and Raison 1986; Johnson 2002).

### 3.2.2. Altérations des minéraux

Un autre réservoir d'éléments dans les écosystèmes forestiers est la roche via l'altération des minéraux. La composition des minéraux ainsi que leur vitesse de dissolution influent directement sur la composition des cations disponibles. La vitesse de dissolution dépend de :

- L'accessibilité du minéral à la solution d'altération. Certains minéraux très solubles sont protégés de l'altération lorsqu'ils sont inclus dans des minéraux moins solubles, c'est le cas pour l'apatite et les micas
- La surface réactive, la porosité
- L'acidité et la composition de la solution.
- Des propriétés complexes des acides ; L'altération est accélérée par la présence d'acide organique complexant, comme l'acide citrique ou l'acide oxalique, généralement produit par les racines et les champignons qui vont déplacer les équilibres.

Le flux de cations disponibles pour les plantes à partir du sol sera donc proportionnellement plus élevé si le climat est humide et chaud, si la production biologique est importante, et enfin si les minéraux altérables sont abondants et accessibles (Figure 9).

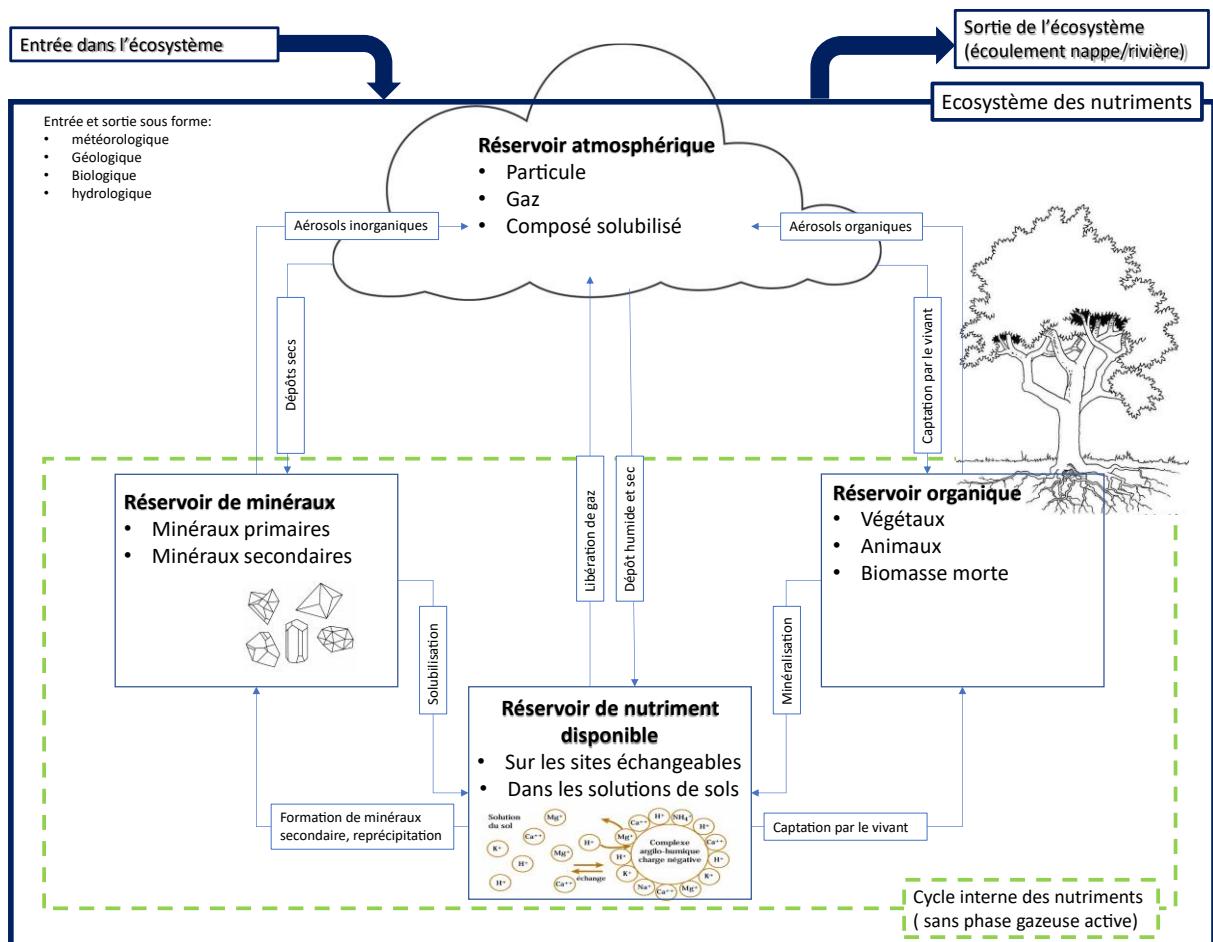


Figure 9: Illustration des différents réservoirs et des flux associés.

### 3.3. Macronutritifs : les besoins nutritionnels des plantes

Au moins 17 éléments sont des nutriments essentiels pour les plantes. En quantités relativement importantes, le sol fournit de l'azote, du phosphore, du potassium, du calcium, du magnésium et du soufre ; ces éléments sont souvent appelés les macronutriments. Les nutriments doivent être disponibles non seulement en quantités suffisantes, mais aussi dans des proportions appropriées. En effet, les éléments présents à de trop faibles concentrations peuvent provoquer des symptômes de carence et la toxicité est possible à des concentrations trop élevées.

#### - Potassium :

Contrairement à d'autres éléments majeurs, le potassium n'entre dans la composition d'aucun des constituants importants de la plante participant au métabolisme, mais il est présent dans toutes les parties (racines, feuilles...) en quantités substantielles. Il est concentré dans les feuilles et aux points de croissance. Parmi les éléments nutritifs, le potassium se distingue par sa mobilité et sa solubilité dans les tissus végétaux.

Le potassium régule l'ouverture et la fermeture des stomates par une pompe à ions potassiques. Comme les stomates sont importants pour la régulation de l'eau, le potassium permet la régulation de la perte d'eau des feuilles et augmente la tolérance de la plante à la sécheresse. L'ion potassium est très mobile et peut aider à équilibrer les charges anioniques dans la plante.

Le potassium sert également d'activateur des enzymes utilisées dans la photosynthèse et la respiration. Le potassium est utilisé pour construire la cellulose et aide à la photosynthèse par la formation d'un précurseur de la chlorophylle. Une carence en potassium peut entraîner un risque plus élevé d'agents pathogènes, de flétrissement, de chlorose, de taches brunes et de dommages dus au gel et à la chaleur. Les effets apparaissent d'abord dans les tissus les plus anciens, et de là, ils progressent vers les points de croissance. Une carence aiguë affecte sévèrement les points de croissance, et le déperissement de la plante est fréquent dans ces cas-là (Heiberg and White 1950; Sparks 1987; Masood and Bano 2016; Hinsinge et al. 2017).

Les réservoirs de potassium dans les sols sont répartis entre le réservoir échangeable et le réservoir non échangeable. Les ions  $K^+$  échangeables sont adsorbés sur la matière organique du sol sous forme de complexe et sur les sites d'échange des minéraux argileux de type smectite. Le réservoir non échangeable est beaucoup plus important, représentant 90 à 99 % du K total dans de nombreux sols (Hinsinger et al. 2017; Rawat et al. 2016). Il est composé de K provenant de minéraux de type feldspath et de K fixé dans les sites interfoliaires de minéraux argileux micacés, tels que l'illite. Dans certains cas le K non échangeable peut contribuer à hauteur de 80-100 % de l'approvisionnement pour les plantes (Hinsinger and Jaillard 1993; Niebes et al. 1993; Meyer and Jungk 1993; Barré et al. 2008).

- Calcium :

Le calcium dans les plantes se trouve principalement dans les feuilles, avec des concentrations plus faibles dans les graines, les fruits et les racines. Une de ces fonctions majeures est son rôle de constituant des parois cellulaires. Il est aussi impliqué dans les méristèmes et est particulièrement important dans le développement des racines. Il est nécessaire pour l'activation de certaines enzymes végétales utile à la croissance de plante. Les autres fonctions attribuées au calcium sont la neutralisation des acides organiques, l'inhibition de certains ions activés par le potassium et un rôle dans l'absorption de l'azote. (Marschner and Rengel 2012; McLaughlin and Wimmer 1999; Taiz and Zeiger 1991). Une caractéristique notable des plantes déficientes en calcium est un système racinaire défectueux qui est généralement touché avant les parties aériennes de la plante.

- Magnésium :

Le magnésium est un macronutritriment essentiel pour les plantes, principalement en tant que composant de la molécule de chlorophylle et comme un activateur enzymatique pour le métabolisme énergétique et la synthèse des molécules organiques. Il est également nécessaire à la formation d'ARN dans le noyau, contribue au métabolisme de l'adénosine triphosphate (la molécule qui fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimique du monde vivant) et à la respiration des plantes. Il fait partie intégrante du maintien du pH cellulaire et de l'équilibre ionique (Mayland 1990; H. Marschner 1995; Epstein and Bloom 2005; Barker and Pilbeam 2015).

Le magnésium disponible pour les plantes dans les sols occupe des sites d'échange d'ions sur le complexe argilo-humique où il est absorbé par les fines racines des plantes sous forme de complexe aqueux  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ . Le magnésium est très mobile dans les plantes et, comme le potassium, lorsqu'il est déficient, il est transloqué des tissus les plus anciens vers les plus jeunes, de sorte que les signes de carence apparaissent d'abord sur les tissus les plus anciens, puis se propagent progressivement aux tissus plus jeunes. En cas de carence en magnésium, la plante se décolore progressivement dû à une concentration en chlorophylle moins importante. Ce phénomène s'appelle la chlorose des végétaux.

### 3.4. Le cycle biogéochimique du calcium

Dans les milieux pauvres, les stratégies mises en place par les plantes sont souvent caractérisées par un recyclage biologique important des nutriments ( Marques and Ranger 1997; Laclau 2003; Legout et al. 2008; Lequy et al. 2012; Lequy et al. 2013). Pour pouvoir étudier la fertilité des écosystèmes, il faut prendre ces flux en compte ainsi que les interactions possibles entre les différents compartiments (Figure 9). Ces interactions sont caractérisées dans les cycles biogéochimiques.

Le calcium est l'élément chimique de numéro atomique 20 de la famille des alcalino-terreux. Dans la croûte terrestre, il est le 5<sup>ème</sup> élément le plus abondant avec plus de 4,6% (Rudnick and Gao 2003) sous forme de roche carbonatées  $\text{CaCO}_3$ . Par sa configuration électronique et sa forte énergie d'ionisation, il est souvent retrouvé sous une forme cationique divalente  $\text{Ca}^{2+}$  (Huheey et al. 2006). Il possède également un potentiel ionique faible, ce qui fait que le  $\text{Ca}^{2+}$  est facilement dissous en solution aqueuse. Il est donc très présent dans les eaux de surface continentales avec une moyenne mondiale de  $13.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; (Berner and Rao 1996) et l'eau de mer avec environ  $422 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Amini et al. 2008).

Le calcium est un macronutritif essentiel pour de nombreux processus au sein de la zone critique. Il joue notamment un rôle important pour la croissance des végétaux et son accumulation dans la biomasse est importante (environ 0.5% de la masse sèche de la biomasse actuelle (Taiz and Zeiger 1991).

Le calcium est présent dans de nombreux compartiments du sol. On le trouve sous forme de minéraux primaires, secondaires, ou lié à la matière organique.

Les sources de calcium sur le continent sont :

- Les apports atmosphériques

A travers les pluies, le brouillard et la rosée (dépôt humide) ou à travers les gaz poussières, aérosols (dépôts secs), l'atmosphère joue un rôle important dans le cycle biogéochimique du calcium. En effet, contrairement au milieu agricole où les sols sont généralement amandés (rendus plus fertiles à l'aide d'ajout de nutriment), dans les forêts les apports atmosphériques représentent une source non négligeable d'apport nutritionnel. Cet effet est accentué dans les forêts de résineux car ces arbres possèdent une grande surface de contact entre leurs aiguilles et l'atmosphère. Si les apports via le dépôt humide peuvent facilement être déterminés par la collecte des pluies, le problème est plus complexe pour les dépôts secs. Une première indication peut être fournie en analysant les pluviolessivats (pluie qui traverse les feuillages). Néanmoins, l'existence d'échanges actifs au niveau de l'épiderme de la feuille (phénomène de récrétion) entraîne une certaine approximation des dépôts secs.

- L'altération des minéraux, principalement des apports via les roches carbonatées et les roches silicatées.

Il existe deux puits majeurs pour le calcium :

- Le stockage dans la biomasse. Le calcium est généralement prélevé via la rhizosphère par les plantes et dans les sols par les microorganismes. Il est principalement trouvé dans les parois des cellules et dans la synthèse de la chlorophylle pour les végétaux. Localement, la végétation et les microorganismes peuvent également servir de source de calcium.
- Les processus de précipitation et de minéralisation de phases secondaires, ainsi que les échanges ioniques, l'adsorption sur les différents matériaux du sol, la complexation sur la matière organique peuvent fixer durablement le calcium dans les sols.

### 3.4.1. Le calcium dans les sols

Dans les sols, la quantité de calcium présente sera directement dépendante des caractéristiques géologiques, climatiques ou écologiques. La quantité et la répartition des pluies vont directement influer sur le flux et la dynamique des apports atmosphériques. Le type de couvert végétal, les populations de micro et de macro-organismes jouent un rôle important dans la nature de la litière et sa dégradation. Enfin la nature géologique de la roche associée aux conditions climatiques et biologiques vont conditionner la pédogénèse et donc les minéraux des sols.

Ainsi les trois facteurs qui vont jouer sur les quantités de calcium dans les sols sont :

- La composition de la roche mère, qui est directement à l'origine de la formation du sol.
- Le recyclage des nutriments par les micro-organismes. Ceux-ci vont dégrader la litière, permettant la remise en circulation des nutriments vers le sol.
- Les dépôts atmosphériques, directement en lien avec la position géographique et la proximité avec l'océan.

L'essentiel du calcium des sols alimente la végétation via le prélèvement racinaire. Par ailleurs, le drainage et le ruissellement exportent les éléments des sols et c'est ainsi que le calcium va migrer vers les cours d'eau, les nappes ou les océans.

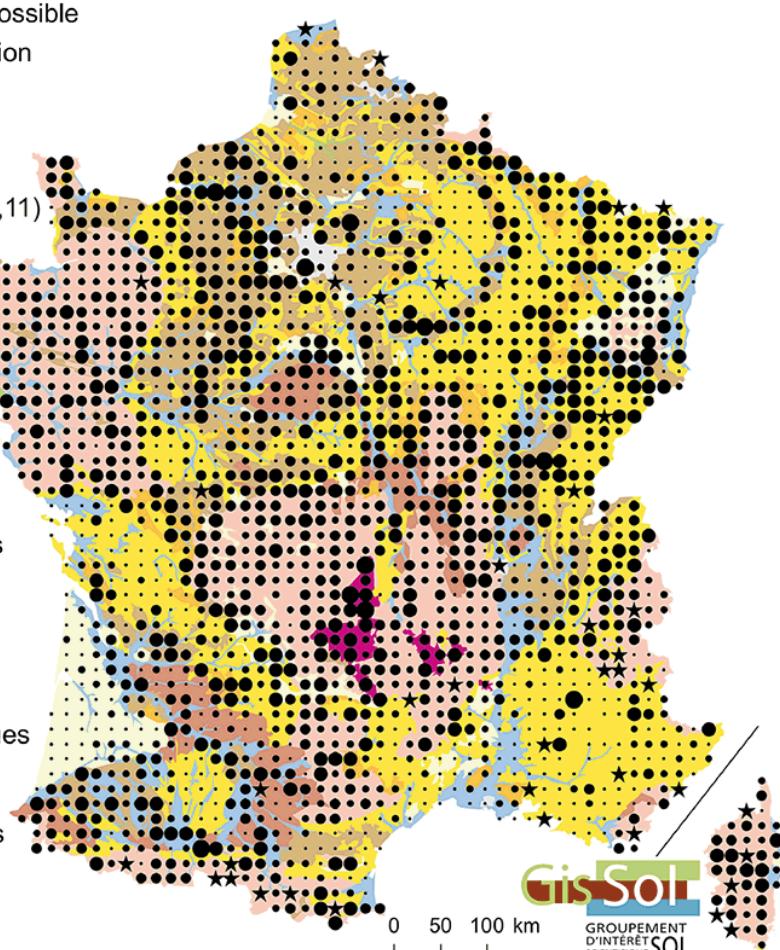
## Les teneurs en calcium échangeable dans les horizons de surface des sols de France

### Teneur en calcium échangeable en $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$

- ★ prélèvement impossible
- < seuil de détection
- 0,00 - 0,05
- 0,05 - 0,10
- 0,10 - 0,50
- > 0,50 - (max : 2,11)
- 

### Matériaux parentaux

- Pas d'information
- Dépôts alluviaux, marins ou glaciaires
- Roches calcaires
- Matériaux argileux
- Matériaux sableux
- Matériaux limoneux
- Formations détritiques
- Roches cristallines et migmatites
- Roches volcaniques
- Autres roches



Source : Gis Sol, RMQS, 2010 ; Inra, BDGSF, 1998.

Figure 10: Teneur en calcium échangeable en France, réalisé par Gis Sol et l'INRAE.

Dans les sols, le  $\text{Ca}^{2+}$  est un des cations les plus retenus par les complexes organiques tels que les substances humiques ou fulviques. Ces agrégats supramoléculaires sont liés par des liaisons de type faibles. Ils sont chargés négativement et le calcium y est complexé ce qui permet de réaliser des liaisons entre les groupements organiques fonctionnels protégeant les substances humiques de la dégradation (Feng et al. 2005; Sutton et al. 2005; Sutton and Sposito 2006; Kalinichev and Kirkpatrick 2007; Iskrenova-Tchoukova et al 2010 ;Bogatko et al. 2013; Rowley et al 2018). Plus la concentration de calcium sous forme hydratée va être importante dans les sols et plus il va être lié aux molécules organiques (Clarholm and Skjellberg 2013). Le calcium peut également former des liaisons entre des substances humiques et des minéraux argileux au cours de réactions de complexolyse créant ainsi des complexes argilo-humiques très résistants à l'altération chimique. La Figure 10 illustre les teneurs en calcium échangeable dans les sols de France.

L'autre forme de stockage du calcium dans les sols est sous forme de minéraux, principalement carbonate et oxalate de calcium.

### 3.5. Strontium

#### 3.5.1. Le cycle biogéochimique du strontium

Le strontium est l'élément chimique de numéro atomique 38. Comme le calcium, il fait partie de la famille des alcalino-terreux et sa configuration électronique ainsi que sa forte énergie d'ionisation font qu'on le trouve souvent sous sa forme cationique divalente  $\text{Sr}^{2+}$ . Sa masse atomique est de  $87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le strontium possède des propriétés similaires au calcium. Ils ont le même état d'oxydation (+II), une électronégativité similaire (1 et 0.95 pour le calcium et le strontium en unité de Pauling), une énergie de première et de seconde ionisation similaire. Le rayon ionique du Sr est plus élevé que pour le Ca (215 pm pour le sr contre 197 pour le calcium).

Ces similarités lui confèrent la particularité de se substituer au calcium lors de la formation de minéraux habituellement calciques (plagioclase, apatite, carbonates) (Faure 1986). Le strontium est donc abondant dans la croûte continentale, environ  $320\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en moyenne (Wedepohl 1995; Rudnick and Fountain 1995). Il est beaucoup moins concentré dans l'eau de mer avec en moyenne  $7,447 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Amini et al. 2008) et encore moins dans les eaux de surfaces continentales avec en moyenne de 60 à  $78 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Telles et al 1985; Palmer and Edmond 1992).

Contrairement au calcium, il n'est pas essentiel pour la croissance des végétaux. Dans les sols, le strontium se stocke de manière similaire au calcium. On le trouve dans de nombreux réservoirs : minéraux primaires, minéraux secondaires, solutions de sol, en complexation avec la matière organique ou apporté par les dépôts atmosphériques.

Le  $\text{Sr}^{2+}$  est également retenu par les complexes organiques et va jouer un rôle dans la formation de complexes argilo-humiques. La capacité de rétention du Sr sur des acides humiques semble être liée à la concentration de strontium dans les sols ainsi qu'à l'acidité ( Van Bergeijk et al. 1992; Handley-Sidhu et al. 2016; Volkov et al. 2017).

#### 3.5.2. Utilisation du Sr et de ses isotopes comme traceurs de sources

Les similarités entre Sr et Ca décrites ci-dessus font que le strontium est considéré comme un bon traceur du comportement du calcium. Il est présent en quantité suffisamment importante pour être mesuré et se comporte de manière similaire au calcium dans les sols.

Le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est utilisé dans de nombreuses études comme traceur de source du calcium (Bailey et al. 1996; Blum et al. 2002; Bullen and Bailey 2005; Pett-Ridge et al. 2009; Bélanger et al. 2012; Meek et al. 2016; Bedel et al. 2016; Schmitt et al. 2017).

Les différents réservoirs de Sr possèdent des signatures isotopiques différentes, ce qui permet de les différencier. De plus, les isotopes 87 et 86 ne sont pas significativement affectés par les processus physicochimiques naturels, comme par exemple l'évaporation, l'altération, l'assimilation biologique ou encore la séparation des phases (Bullen and Kendall 1998).

En effet, le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  enregistre l'enrichissement en  $^{87}\text{Sr}$  lié à la décroissance radioactive du  $^{87}\text{Rb}$  et il est très peu fractionné par les processus secondaires de basse température (précipitation, dissolution) ou les processus biotiques (Shand et al. 2007). Ces fractionnements de faible amplitude, qui peuvent tout de même survenir, sont éliminés par la normalisation du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  à un rapport d'abondance naturelle  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  (dont la valeur est supposée connue et constante,  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0,1194$  ; (Steiger and Jäger 1977) au cours de la mesure isotopique. Par conséquent, le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un échantillon ne représentera la signature isotopique que de ses sources dans les

environnements de surface et est donc un marqueur robuste de l'altération chimique ( Stewart 1998; Farkaš et al. 2011).

Dans les milieux où les sources sont bien contraintes, la mesure du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  peut permettre de quantifier l'influence de chaque source grâce à la résolution d'équations de mélange (Faure and Mensing 2005) comme par exemple la contribution relative des apports atmosphériques et des minéraux du sol à la végétation ( Graustein and Armstrong 1983; Gosz and Moore 1989; Wickman and Jacks 1993, Aubert et al. 2002; Stille et al. 2006). La mesure du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est également utilisée pour étudier l'altération des minéraux (Miller et al. 1993; Probst et al. 2000), les solutions de sols (Gangloff et al. 2014), les cycles biogéochimiques du calcium et du strontium (Pett-Ridge et al. 2009) ainsi que la mobilité du strontium dans les sols (Graustein 1989; Åberg et al. 1989, Miller et al 1993;).

Quelques études montrent cependant que des différences significatives peuvent apparaître dans le comportement du strontium et du calcium (Elias et al 1982; Poszwa et al. 2000; 2004; Farkaš et al. 2011). En outre, les résultats indiquent que ce comportement divergent entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  se renforce au cours du développement à long terme de l'écosystème forestier (Kennedy et al. 1998; Wiegand et al. 2005).

Par exemple lors de l'accumulation de ces deux éléments dans la végétation, le calcium est stocké préférentiellement dans les parties à faible durée de vie, comme les feuilles, tandis que le strontium est quant à lui stocké dans les parties pérennes, c'est-à-dire les parties ligneuses telles que le tronc et les branches (Blum et al. 2008). De plus, sur de longues périodes temporelles (dizaine de milliers à millions d'années), les réserves de  $\text{Ca}^{2+}$  des sols s'appauvrisent plus que les réserves de  $\text{Sr}^{2+}$  indiquant un lessivage préférentiel du  $\text{Ca}^{2+}$  (Capo and Stewart 1998; Wiegand et al. 2005).

Ces résultats suggèrent donc qu'en raison des taux de recyclage relativement plus rapides du calcium par la végétation, via la litière, le calcium s'enrichit temporairement dans les horizons de la couche arable riche en matière organique. Une autre explication suggère que l'enrichissement du calcium dans la couche arable est dû au fait que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont plus fortement retenus, par rapport aux ions  $\text{Sr}^{2+}$ , sur les sites d'échange d'ions des sols riches en matière organique (Baes and Bloom 1988; Blum et al. 2008).

Cependant, sur des périodes plus longues de développement des forêts (c'est-à-dire des milliers ou des millions d'années), les réserves totales de calcium dans les sols ont tendance à s'épuiser davantage par rapport aux réserves de strontium. Ce phénomène est bien documenté dans les conditions de fortes précipitations tropicales des forêts hawaïennes, où l'on peut observer une augmentation systématique des ratios  $\text{Sr}/\text{Ca}$  des réservoirs de sol "échangeables" et "totaux" en fonction de l'augmentation de l'âge du substrat (Chadwick et al. 1999; Wiegand et al. 2005) ce qui suggère que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  pourraient en fait être lessivés des sols à des taux plus élevés que les ions  $\text{Sr}^{2+}$  (Capo and Stewart 1998; Wiegand et al. 2005).

Il existe également une autre approche pour suivre les ressources et le cycle du calcium dans les forêts, qui est basée sur l'application de rapports  $\text{Ca}/\text{Sr}$  élémentaire (Blum et al. 2002; 2008; Dasch et al. 2006; Nezat et al. 2010). L'interprétation des données du rapport  $\text{Ca}/\text{Sr}$  en termes de sources de calcium dans le sol pour la végétation n'est cependant pas simple, car cette approche doit prendre en compte le fractionnement biologique des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  dans le système plante-sol (Elias et al. 1982; Poszwa et al. 2000, 2002).

Ces quelques exemples de comportements biogéochimiques différents entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  impliquent que de nombreux mécanismes au sein des sols restent, à l'heure actuelle, partiellement compris. Que

ce soit dans le compartiment océanique, continental ou atmosphérique de son cycle biogéochimique, le Sr présente les mêmes sources et les mêmes puits que le calcium.

### *3.5.2.1. Les isotopes du Sr dans les apports atmosphériques*

Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des dépôts atmosphériques varie peu car il est contrôlé par celui des océans. La signature isotopique du strontium de l'océan peut être considérée comme stable sur une échelle de temps courte.

Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des précipitations varie cependant en fonction des rapports isotopiques des poussières minérales ou organiques, cendres volcaniques ou aérosols marins émis localement. Les roches ont un rapport isotopique variable en fonction de leur âge et de leur richesse en minéraux potassiques : plus une roche est ancienne et riche en minéraux potassiques, plus elle contient de rubidium Rb qui se désintègre en  $^{87}\text{Sr}$ , plus sa signature est radiogénique (Faure 1986).

Le réservoir marin est bien défini avec un rapport actuel  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0.709168 (Dia et al. 1992; Pearce et al. 2015) et il peut être considéré comme constant sur des courtes périodes de temps. Pour les cendres et les poussières, la composition isotopique varie avec le lieu de provenance de ces poussières. Par exemple, les particules de sable et de poussière d'origine saharienne dans les Antilles possèdent une concentration de  $195 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Sr et un rapport moyen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0.7788 (Biscaye et al. 1974; Grousset et al. 1992; Rognon et al. 1996); tandis que les particules de poussières mesurées au nouveau Mexique ont un rapport moyen isotopique plus faible de 0.70896 (Capo and Chadwick 1999).

Les concentrations en strontium dans les eaux météoriques varient elles aussi entre 0,004 et 1,84  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Herut and Kress 1997; Négrel and Roy 1998; Probst et al. 1998; Aubert 2001; Chabaux et al. 2005; Han and Liu 2006; Pourcelot et al. 2008; Stille et al. 2009; Cheng et al. 2010; Han et al. 2010; Chatterjee and Singh 2012).

### *3.5.2.2. Les isotopes du Sr dans les sols*

Les minéraux constituant une roche ont des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variables et des vitesses d'altérations différentes. Ainsi, le rapport isotopique du strontium libéré par altération d'une roche reflète les contributions relatives des minéraux en cours d'altération et pas nécessairement la signature de la roche totale (Graustein and Armstrong 1983; Åberg, Jacks, and Hamilton 1989; Miller, Blum, and Friedland 1993; Taylor, Blum, and Lasaga 2000; Aubert et al. 2002).

La signature isotopique de l'altération peut évoluer au cours du temps, suivant l'âge des surfaces d'altération d'une roche (Miller, Blum, and Friedland 1993) au fur et à mesure de la disparition progressive de certains minéraux. L'altération préférentielle de minéraux potassiques à signature élevée (biotite) va appauvrir à terme le sol en  $^{87}\text{Sr}$ . Au contraire, l'altération préférentielle de minéraux calciques à faible signature isotopique (plagioclase calcique comme anorthite) va enrichir relativement le sol en  $^{86}\text{Sr}$  au cours du temps. La signature du strontium libéré dans un sol par altération dépend donc de la nature et de l'âge du matériau parent, mais aussi de son histoire et de l'altération différentielle passée et actuelle des minéraux du sol.

Le sol, les solutions de sol et les minéraux secondaires du sol ont généralement une composition isotopique proche du matériau parental, modifiée par l'altération différentielle des minéraux primaires et les apports des sources externes telles que les précipitations. Ainsi, la concentration en strontium dans les sols peut varier entre moins de 10 ppm et plus de 1000 ppm dans certains cas (Wedepohl 1995; Probst et al. 1998; Prunier et al. 2015).

### 3.5.2.3. *Les isotopes du Sr dans les rivières*

De même que pour l'atmosphère, la signature isotopique du strontium est un outil très utilisé pour étudier les flux contribuants aux sources des rivières. La composition chimique et isotopique de l'eau de la rivière étudiée dépend de plusieurs paramètres.

De nombreuses études ont utilisé la signature isotopique du strontium pour étudier les bilans de masses des rivières, notamment pour qualifier et quantifier les contributions relatives de l'altération des silicates et des carbonates (Clow et al. 1997; Jacobson, Blum, and Walter 2002; Aubert et al. 2004; Bickle et al. 2005; Pett-Ridge et al. 2009; Musgrove et al. 2010; Souza et al. 2010; Pierret et al. 2014).

La différence de vitesse d'altération entre les différents minéraux dans les sols du bassin versant de la rivière influence la signature isotopique en strontium. Les minéraux très réactifs libèrent du strontium plus rapidement et imposent leurs signatures par rapport à des minéraux moins réactifs (Blum et al. 1998; Jacobson and Blum 2000; Oliva et al. 2004). L'étude des rapports isotopiques permet donc d'identifier la contribution des minéraux aux flux d'altération et d'identifier les réactions d'altération (Åberg et al. 1989; Miller et al. 1993; Bain and Bacon 1994; Capo and Stewart 1998; Harrington and Herczeg 2003; Dasch et al. 2006). Les compositions isotopiques en Sr des cours d'eau peuvent également être influencées plus ou moins fortement par :

- Les apports atmosphériques :

Dans certains contextes, les apports atmosphériques jouent un rôle prépondérant dans l'explication de la signature isotopique en strontium. De manière similaire aux sols, on retrouve les apports sous forme de poussières atmosphériques et d'aérosols marins.

- La pollution humaine :

Principalement présente en milieu urbain, l'influence de l'homme sur la signature isotopique est parfois non négligeable (Böhlke and Horan 2000; Négrel, Casanova, and Aranyossy 2001; Soler et al. 2001; Widory et al. 2004; Négrel and Petelet-Giraud 2005). Si les sources de pollutions possèdent une signature isotopique connue, il est possible de tracer et identifier les niveaux de pollution dans le cadre de la gestion des eaux urbaines (Pennisi et al. 2006).

- Les sédiments :

Les matières en suspension dans les rivières présentent d'importantes hétérogénéités spatiales et temporelles. Les compositions isotopiques des sédiments sont utilisées pour déterminer l'origine des sédiments dans les estuaires, les rivières et les systèmes océaniques (Faure 1986; Rachold et al. 1997; Ingram and Lin 2002; Bayless et al. 2004; Singh et al. 2006).

## 4. Contexte et objectifs de cette étude

### 4.1. Approche expérimentale

Mieux comprendre la dynamique d'évolution des sols, en particulier la réactivité de leurs nutriments, est essentiel pour prédire l'évolution de leur fertilité et donc de la santé des forêts.

Plusieurs approches complémentaires sont possibles : la modélisation, l'expérimentation et les mesures sur le terrain. Sur le terrain, de nombreux paramètres bio-physiquo-chimiques comme la température, l'acidité, le climat, l'activité des micro-organismes ou encore les précipitations sont fortement variables au cours du temps. Ceci rend l'interprétation des informations difficile, notamment pour déconvoyer les rôles et contributions des différents réservoirs, flux et processus. Pour s'affranchir des variations, une nouvelle étude expérimentale basée sur la reproduction du phénomène de lessivage a été mise en place avec des paramètres fixes au cours du temps, afin de réduire la complexité du problème. Elle consiste à reproduire les interactions entre les sols et les eaux météoritiques sur une période de plusieurs mois.

Cette approche est différente du lessivage séquentiel des sols, qui vise à caractériser séparément les différentes phases du sol (Tessier et al. 1979; Quevauviller et al. 1994). Dans notre cas, le suivi temporel des solutions est assuré par des outils classiques (pH, conductivité, concentration) et des outils moins conventionnels comme l'isotopie du strontium.

### 4.2. Choix du site d'étude

Le site du bassin versant du Strengbach est le lieu idéal pour cette étude. Plusieurs études ont montré l'acidification des sols et des rivières (Dambrine et al. 1998; Probst et al. 1992a, 1992b, 1999), due notamment aux pluies acides, et les liens avec le dépérissement forestier (Poszwa et al. 2003). De nombreuses études ont également porté sur la composition de la roche mère, décrite d'un point de vue pétrographique par (El Gh'Mari 1995) et sur la composition minéralogique des sols (Fichter et al. 1998; Fichter et al. 1998; Prunier 2008; Ackerer 2017).

Les différents compartiments de l'écosystème forestier ont également fait l'objet de plusieurs études. Les précipitations et les pluviolessivats, ( Probst et al. 2000; Stille et al. 2009; Pierret et al. 2019) ; les sols (Lefèvre 1988; François et al. 2019; Negrel 2019) ; la matière organique et son évolution (Gangloff et al. 2014) ; la végétation ( Stille et al. 2006; Schmitt et al. 2017). Toutes ces études donnent des indications et des pistes de réflexions supplémentaires. Une description du site plus détaillée sera présentée dans la partie matériels et méthodes.

### 4.3. Stratégie mise en œuvre

Ce travail de thèse est découpé en huit chapitres qui couvrent l'ensemble des protocoles et expériences mises en place durant ces quatre années.

Le second chapitre de cette thèse présente plus en détail le bassin versant du Strengbach, les expériences qui ont permis de valider le protocole expérimental de lessivage des sols et les différents matériels et méthodes utilisés lors de cette étude.

Dans le troisième chapitre, nous verrons l'étude des sols, avant et après lessivage au travers de deux techniques : l'utilisation de la spectroscopie infrarouge et la microfluorescence à rayon X.

Le chapitre quatre propose une nouvelle méthode pour déterminer les surfaces réactives des minéraux composant les sols du Strengbach. Ces données ont ensuite été utilisées pour réaliser la simulation décrite dans le chapitre six.

Le cinquième chapitre aborde l'analyse des solutions de lessivage des sols du Strengbach. Dans une première partie, les différentes familles d'éléments sont caractérisées grâce à des traitements statistiques. Chaque famille d'élément est ensuite décrite en fonction de son comportement lors des lessivages. Pour mieux comprendre certains mécanismes de lessivage, nous avons modélisé les équilibres thermodynamiques.

Le sixième chapitre, reprend une partie des informations du quatrième chapitre pour étudier les mécanismes ayant lieu lors du lessivage du calcium, magnésium, potassium et sodium. Ce chapitre est sous forme d'article scientifique, soumis dans la revue « Forest Ecology and Management ». Il détaille l'utilisation de l'isotopie du strontium pour déterminer les différents pôles intervenants lors du lessivage des sols du Strengbach.

Le chapitre sept est consacré à l'études des bilans en élément à l'échelle de la parcelle et à l'estimation de la durée de vie des stocks disponibles.

Enfin, le chapitre huit utilise les terres rares analysées dans les sols et les solutions de lessivage pour étudier les mécanismes ayant lieu lors des lessivages des sols.

.

## Bibliographie

Åberg, Göran, Gunnar Jacks, and P. Joseph Hamilton. 1989. "Weathering Rates and  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  Ratios: An Isotopic Approach." *Journal of Hydrology* 109 (1–2): 65–78. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90007-3).

Ackerer, Julien. 2017. "Mécanismes et Taux de Dénudation d'un Bassin Versant Élémentaire (Strengbach, France): Apport de l'étude Couplée Des Méthodes de Datation Isotopique (Déséquilibres U-Th-Ra,  $^{10}\text{Be}$  in Situ) et Des Méthodes de Modélisation Hydrogéochimique (KIRMAT)." Université de Strasbourg.

Agrawal, Anju, Ravi S. Pandey, and Bechan Sharma. 2010. "Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India." *Journal of Water Resource and Protection* 02 (05): 432–48. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.25050>.

Amini, Marghaleray, Anton Eisenhauer, Florian Böhm, Jan Fietzke, Wolfgang Bach, Dieter Garbe-Schönberg, Martin Rosner, Barbara Bock, Klas S. Lackschewitz, and Folkmar Hauff. 2008. "Calcium Isotope ( $\Delta 44/40\text{Ca}$ ) Fractionation along Hydrothermal Pathways, Logatchev Field (Mid-Atlantic Ridge,  $14^{\circ}45'N$ )."  
*Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (16): 4107–22. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.055>.

Attiwill, Peter M, and Mark A Adams. 1993. "Nutrient Cycling in Forests." *New Phytologist* 124 (4): 561–82.

Aubert, Dominique. 2001. "Contribution de l'Altération et Des Apports Atmosphériques Aux Transferts de Matières En Milieu Silicaté : Traçage Par Le Strontium et Les Terres Rares . Cas Du Bassin Versant Du Strengbach ( Vosges , France ) Par." <https://doi.org/10.1080/01972240701575635>.

Aubert, Dominique, Anne Probst, and Peter Stille. 2004. "Distribution and Origin of Major and Trace Elements (Particularly REE, U and Th) into Labile and Residual Phases in an Acid Soil Profile (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 19 (6): 899–916. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.005>.

Aubert, Dominique, Anne Probst, Peter Stille, and Daniel Viville. 2002. "Evidence of Hydrological Control of Sr Behavior in Stream Water (Strengbach Catchment, Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 17 (3): 285–300. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00080-4).

Autorité de Sûreté Nucléaire, and Robin des bois. 2009. "Les Cendres de Charbon et Les Phosphogypses."

Baes, A. U., and P. R. Bloom. 1988. "EXCHANGE OF ALKALINE EARTH CATIONS IN SOIL ORGANIC MATTER." *Soil Science* 146 (1): 6–14. <https://doi.org/10.1097/00010694-198807000-00002>.

Bailey, Scott W, James W Hornbeck, Charles T Driscoll, and Henri E. Gaudette. 1996. "Calcium Inputs and Transport in A Base-Poor Forest Ecosystem as Interpreted by Sr Isotopes." *Water Resources Research* 32 (3): 707–19. <https://doi.org/10.1029/95WR03642>.

Bain, D. C., and J. R. Bacon. 1994. "Strontium Isotopes as Indicators of Mineral Weathering in Catchments." *Catena* 22 (3): 201–14. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90002-7).

Banerjee, A., A. T. Archibald, A. C. Maycock, P. Telford, N. L. Abraham, X. Yang, P. Braesicke, and J. A. Pyle. 2014. "Lightning NO<sub>x</sub>, a Key Chemistry–Climate Interaction: Impacts of Future Climate Change and Consequences for Tropospheric Oxidising Capacity." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (18): 9871–81. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9871-2014>.

Barker, Allen V, and David J Pilbeam. 2015. *Handbook of Plant Nutrition*. CRC press.

Barnosky, Anthony D., Nicholas Matzke, Susumu Tomiya, Guinevere O.U. Wogan, Brian Swartz, Tiago B. Quental, Charles Marshall, et al. 2011. "Has the Earth's Sixth Mass Extinction Already Arrived?" *Nature* 471 (7336): 51–57. <https://doi.org/10.1038/nature09678>.

Barré, Pierre, Bruce Velde, Colin Fontaine, Nicole Catel, and Luc Abbadie. 2008. "Which 2:1 Clay Minerals Are Involved in the Soil Potassium Reservoir? Insights from Potassium Addition or Removal Experiments on Three Temperate Grassland Soil Clay Assemblages." *Geoderma* 146 (1–2): 216–23. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.022>.

Bayless, E. Randall, Thomas D. Bullen, and John A. Fitzpatrick. 2004. "Use of 87 Sr/ 86 Sr and δ 11 B To Identify Slag-Affected Sediment in Southern Lake Michigan." *Environmental Science & Technology* 38 (5): 1330–37. <https://doi.org/10.1021/es0347843>.

Bedel, Léa, Anne Poszwa, Gregory van der Heijden, Arnaud Legout, Luc Aquilina, and Jacques Ranger. 2016. "Unexpected Calcium Sources in Deep Soil Layers in Low-Fertility Forest Soils Identified by Strontium Isotopes (Lorraine Plateau, Eastern France)." *Geoderma* 264 (February): 103–16. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.020>.

Beitz, Horst, Heinz Schmidt, and Fritz Herz. 1994. "Occurrence, Toxicological and Ecotoxicological Significance of Pesticides in Groundwater and Surface Water." In *Pesticides in Ground and Surface Water*, 1–56. Springer.

Bélanger, Nicolas, Chris Holmden, Francois Courchesne, Benoît Côté, and William H. Hendershot. 2012. "Constraining Soil Mineral Weathering 87Sr/ 86Sr for Calcium Apportionment Studies of a Deciduous Forest Growing on Soils Developed from Granitoid Igneous Rocks." *Geoderma* 185–186: 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.024>.

Bergeijk, K. E. Van, H. Noordijk, J. Lembrechts, and M. J. Frissel. 1992. "Influence of PH, Soil Type and Soil Organic Matter Content on Soil-to-Plant Transfer of Radiocesium and -Strontium as Analyzed by a Nonparametric Method." *Journal of Environmental Radioactivity* 15 (3): 265–76. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(92\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0265-931X(92)90062-X).

Berner, Robert A., and Ji Long Rao. 1996. "Alkalinity Buildup during Silicate Weathering under a Snow Cover." *Aquatic Geochemistry* 2 (4): 301–12. <https://doi.org/10.1007/bf00115974>.

Bickle, Mike J., Hazel J. Chapman, Judith Bunbury, Nigel B.W. Harris, Ian J. Fairchild, Talat Ahmad, and Catherine Pomiès. 2005. "Relative Contributions of Silicate and Carbonate Rocks to Riverine Sr Fluxes in the Headwaters of the Ganges." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (9): 2221–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.11.019>.

Biscaye, P E, Roger Chesselet, and J M Prospero. 1974. "Rb-Sr, 87 Sr/86 Sr Isotope System as an Index of Provenance of Continental Dusts in the Open Atlantic Ocean." *Journal de Recherches Atmosphériques* 8 (3): 819–29.

Blum, Joel D., Amanda A. Dasch, Steven P. Hamburg, Ruth D. Yanai, and Mary A. Arthur. 2008. "Use of Foliar Ca/Sr Discrimination and 87Sr/86Sr Ratios to Determine Soil Ca Sources to Sugar Maple Foliage in a Northern Hardwood Forest." *Biogeochemistry* 87 (3): 287–96. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9184-9>.

Blum, Joel D., Carey A. Gazis, Andrew D. Jacobson, and C. Page Chamberlain. 1998. "Carbonate versus Silicate Weathering in the Raikhot Watershed within the High Himalayan Crystalline Series." *Geology* 26 (5): 411–14. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<411:CVSWIT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<411:CVSWIT>2.3.CO;2).

Blum, Joel D., Andrea Klaue, Carmen A. Nezat, Charles T. Driscoll, Chris E. Johnson, Thomas G. Siccama, Christopher Eagar, Timothy J. Fahey, and Gene E. Likens. 2002. "Mycorrhizal Weathering of Apatite as an Important Calcium Source in Base-Poor Forest Ecosystems." *Nature* 417 (6890): 729–31. <https://doi.org/10.1038/nature00793>.

Bogatko, Stuart, Emilie Cauët, Eric Bylaska, Gregory Schenter, John Fulton, and John Weare. 2013. "The Aqueous Ca<sup>2+</sup> System, in Comparison with Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Al<sup>3+</sup>: An Ab Initio Molecular Dynamics Study." *Chemistry – A European Journal* 19 (9): 3047–60. <https://doi.org/10.1002/chem.201202821>.

Böhlke, J. K., and M. Horan. 2000. "Strontium Isotope Geochemistry of Groundwaters and Streams Affected by Agriculture, Locust Grove, MD." *Applied Geochemistry* 15 (5): 599–609. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00075-X).

Bolan, Nanthi S., Domy C. Adriano, and Denis Curtin. 2003. "Soil Acidification and Liming Interactions with Nutrient and Heavy Metal Transformation and Bioavailability." *Advances in Agronomy* 78: 215–72. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)78006-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)78006-1).

Bolin, Bert, and Robert B Cook. 1983. "The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions (Scope Report 21)." *Biogeochemistry* 1: 1–10.

Bolou-Bi, B. Emile, Etienne Dambrine, Nicolas Angeli, Benoît Pollier, Claude Nys, François Guerold, and Arnaud Legout. 2015. "Magnesium Isotope Variations to Trace Liming Input to Terrestrial Ecosystems: A Case Study in the Vosges Mountains." *Journal of Environment Quality* 45 (1): 276. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.02.0096>.

Bullen, Thomas D., and Scott W. Bailey. 2005. "Identifying Calcium Sources at an Acid Deposition-Impacted Spruce Forest: A Strontium Isotope, Alkaline Earth Element Multi-Tracer Approach." *Biogeochemistry* 74 (1): 63–99. <https://doi.org/10.1007/s10533-004-2619-z>.

Bullen, Thomas D., and Carol Kendall. 1998. *Tracing of Weathering Reactions and Water Flowpaths: A Multi-Isotope Approach. Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-81546-0.50025-2>.

Calvaruso, Christophe, Marie-Pierre Pierre Turpault, Pascale Frey-Klett, Stéphane Uroz, Marie Claire Pierret, Zornitza Tosheva, and Antoine Kies. 2013. "Increase of Apatite Dissolution Rate by Scots Pine Roots Associated or Not with Burkholderia Glathei PML1(12)Rp in Open-System Flow Microcosms." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106 (February): 287–306. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.014>.

Cape, J N. 1993. "Direct Damage to Vegetation Caused by Acid Rain and Polluted Cloud: Definition of Critical Levels for Forest Trees." *Environmental Pollution* 82 (2): 167–80.

Capo, R.C., B.W. Stewart, and O.A. Chadwick. 1998. "Strontium Isotopes as Tracers of Earth Surface Processes: Theory and Methods." *Geoderma* 82: 197–225.

Capo, Rosemary C., and Oliver A. Chadwick. 1999. "Sources of Strontium and Calcium in Desert Soil and Calcrete." *Earth and Planetary Science Letters* 170 (1–2): 61–72. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00090-4).

Chabaux, François, Jean Riotte, Anne Désirée Schmitt, Jean Carignan, Pierre Herckes, Marie Claire Pierret, and Henry Wortham. 2005. "Variations of U and Sr Isotope Ratios in Alsace and Luxembourg Rain Waters: Origin and Hydrogeochemical Implications." *Comptes Rendus - Geoscience* 337 (16): 1447–56. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.07.008>.

Chadwick, O. A., L. A. Derry, P. M. Vitousek, B. J. Huebert, and L. O. Hedin. 1999. "Changing Sources of Nutrients during Four Million Years of Ecosystem Development." *Nature* 397 (6719): 491–97. <https://doi.org/10.1038/17276>.

Chatterjee, Jayati, and Sunil Kumar Singh. 2012. "87Sr/86Sr and Major Ion Composition of Rainwater of Ahmedabad, India: Sources of Base Cations." *Atmospheric Environment* 63: 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.060>.

Cheng, Miao Ching, Chen Feng You, Fei Jan Lin, Chuan Hsiung Chung, and Kuo Fang Huang. 2010. "Seasonal Variation in Long-Range Transported Dust to a Subtropical Islet Offshore Northern Taiwan: Chemical Composition and Sr Isotopic Evidence in Rainwater." *Atmospheric Environment* 44 (28): 3386–93. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.012>.

Chum, Helena L., and Ralph P. Overend. 2001. "Biomass and Renewable Fuels." *Fuel Processing Technology* 71 (1–3): 187–95. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00146-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00146-1).

Ciesielski, H., T. Sterckeman, M Santerne, and J. P. Willery. 1997. "A Comparison between Three Methods for the Determination of Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Soils." *Agronomie, EDP Series* 17: 9–16.

Clarholm, Marianne, and Ulf Skyllberg. 2013. "Translocation of Metals by Trees and Fungi Regulates PH, Soil Organic Matter Turnover and Nitrogen Availability in Acidic Forest Soils." *Soil Biology and Biochemistry* 63: 142–53. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.03.019>.

Clow, David W., M. Alisa Mast, Thomas D. Bullen, and John T. Turk. 1997. "Reactions and Calcium Sources in an Alpine / Subalpine." *Water Resources Research* 33 (6): 1335–51.

Cohen, Warren B., Zhiqiang Yang, Stephen V. Stehman, Todd A. Schroeder, David M. Bell, Jeffrey G. Masek, Chengquan Huang, and Garrett W. Meigs. 2016. "Forest Disturbance across the Conterminous United States from 1985–2012: The Emerging Dominance of Forest Decline." *Forest Ecology and Management* 360 (January): 242–52. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2015.10.042>.

Court, Mélanie, Gregory van der Heijden, Serge Didier, Claude Nys, Claudine Richter, Noémie Pousse, Laurent Saint-André, and Arnaud Legout. 2018. "Long-Term Effects of Forest Liming on Mineral Soil, Organic Layer and Foliage Chemistry: Insights from Multiple Beech Experimental Sites in Northern France." *Forest Ecology and Management* 409 (December 2017): 872–89. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.12.007>.

Dambrine, E, Anne Probst, D Viville, P Biron, M C Belgrand, T Paces, M Novak, F Buzek, J Cerny, and H Groscheova. 2000. "Spatial Variability and Long-Term Trends in Mass Balance of N and S in Central European Forested Catchments." In *Carbon and Nitrogen Cycling in European Forest Ecosystems*, edited by Ernst-Detlef Schulze, 405–18. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-57219-7\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-642-57219-7_19).

Dambrine, Etienne, Benoît Pollier, Anne Poszwa, Jacques Ranger, Anne Probst, Daniel Viville, Philippe Biron, and Andre Granier. 1998. "Evidence of Current Soil Acidification in Spruce Stands in the Vosges Mountains, North-Eastern France." *Water, Air, and Soil Pollution* 105 (1): 43–52. <https://doi.org/10.1023/A:1005030331423>.

Dasch, Amanda Ash, Joel D. Blum, Christopher Eagar, Timothy J. Fahey, Charles T. Driscoll, and Thomas G. Siccama. 2006. "The Relative Uptake of Ca and Sr into Tree Foliage Using a Whole-Watershed Calcium Addition." *Biogeochemistry* 80 (1): 21–41. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-6008-z>.

Datko-Williams, Laura, Adrien Wilkie, and Jennifer Richmond-Bryant. 2014. "Analysis of U.S. Soil Lead (Pb) Studies from 1970 to 2012." *Science of the Total Environment* 468–469: 854–63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.089>.

Dia, A. N., A. S. Cohen, R. K. O’Nions, and N. J. Shackleton. 1992. “Seawater Sr Isotope Variation over the Past 300 Kyr and Influence of Global Climate Cycles.” *Nature* 356 (6372): 786–88. <https://doi.org/10.1038/356786a0>.

Dignon, J., and S. Hameed. 1989. “Global Emissions of Nitrogen and Sulfur Oxides from 1860 to 1980.” *Journal of the Air and Waste Management Association* 39 (2): 180–86. <https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466519>.

Dirzo, Rodolfo, and Peter H. Raven. 2003. “Global State of Biodiversity and Loss.” *Annual Review of Environment and Resources* 28 (1): 137–67. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.28.050302.105532>.

Drake, Travis W., Suzanne E. Tank, Alexander V. Zhulidov, Robert M. Holmes, Tatiana Gurtovaya, and Robert G. M. Spencer. 2018. “Increasing Alkalinity Export from Large Russian Arctic Rivers.” *Environmental Science & Technology* 52 (15): 8302–8. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01051>.

Driscoll, Charles T, Joan P Baker, James J Bisogni, and Carl L Schofield. 1980. “Effect of Aluminium Speciation on Fish in Dilute Acidified Waters.” *Nature* 284 (5752): 161–64. <https://doi.org/10.1038/284161a0>.

Duan, Lei, Qian Yu, Qiang Zhang, Zifa Wang, Yuepeng Pan, Thorjørn Larssen, Jie Tang, and Jan Mulder. 2016. “Acid Deposition in Asia: Emissions, Deposition, and Ecosystem Effects.” *Atmospheric Environment* 146 (September 1983): 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.018>.

Ducros, M. 1845. “Observation d’une Pluie Acide.” *Journal of Pharmaceutical Chemistry* 3: 273–77.

Dunham, Arthur Louis, Louis Blanchard, Charles Schmidt, and Georges Bourgin. 1953. *La Révolution Industrielle En France (1815-1848)*. M. Rivière.

EDGAR (The Emissions Database for Global Atmospheric Research). 2019. “EDGAR v5.0 Global Greenhouse Gas Emissions” 2015 (April): 2018–21. <https://doi.org/10.2904/JRC>.

Elias, Robert W, Yoshimitsu Hirao, and Clair C Patterson. 1982. “The Circumvention of the Natural Biopurification of Calcium along Nutrient Pathways by Atmospheric Inputs of Industrial Lead.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (12): 2561–80. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90378-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90378-7).

Ellabban, Omar, Haitham Abu-Rub, and Frede Blaabjerg. 2014. “Renewable Energy Resources: Current Status, Future Prospects and Their Enabling Technology.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39: 748–64. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>.

Epstein, E, and A J Bloom. 2005. “Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives, 2nd Edn. Sinauer Assoc.” Inc., Sunderland, UK 2005.

Fahey, T J, W a Reiners, D F Ryan, C W Martin, and Scott W. Bailey. 1998. “The Biogeochemistry of Calcium at Hubbard Brook.” *Biogeochemistry* 41: 89–173.

Farkaš, Juraj, Adrien Déjeant, Martin Novák, and Stein B. Jacobsen. 2011. “Calcium Isotope Constraints on the Uptake and Sources of Ca<sup>2+</sup> in a Base-Poor Forest: A New Concept of Combining Stable ( $\Delta^{44/42}\text{Ca}$ ) and Radiogenic (ECa) Signals.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22): 7031–46. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.021>.

Faure, Gunter, and Teresa M Mensing. 2005. *Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.

Faure, M. 1986. “Isotope Geology of Strontium in Sedimentary Rocks.” *Principles of Isotope Geology*, 183–99.

Feng, Xiaojuan, André J. Simpson, and Myrna J. Simpson. 2005. "Chemical and Mineralogical Controls on Humic Acid Sorption to Clay Mineral Surfaces." *Organic Geochemistry* 36 (11): 1553–66. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.06.008>.

Fichter, Jörg, Pascal Bonnaud, Marie-Pierre Turpault, and Jacques Ranger. 1998. "Quantitative Determination of Minerals in Acid Forest Soils of Granite." *Zeitschrift Für Pflanzenährung Und Bodenkunde* 161 (2): 129–39. <https://doi.org/10.1002/jpln.1998.3581610208>.

Fichter, Jörg, Marie Pierre Turpault, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1998. "Mineral Evolution of Acid Forest Soils in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma* 82 (4): 315–40. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00107-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00107-9).

François, Chabaux, Stille Peter, Prunier Jonathan, Gangloff Sophie, Lemarchand Damien, Morvan Gilles, Négre Justine, et al. 2019. "Plant-Soil-Water Interactions: Implications from U-Th-Ra Isotope Analysis in Soils, Soil Solutions and Vegetation (Strengbach CZO, France)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.045>.

Franzblau, Edward. 1991. "Electrical Discharges Involving the Formation of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub>." *Journal of Geophysical Research* 96 (D12): 22337. <https://doi.org/10.1029/91JD01473>.

Gangloff, Sophie, Stille Peter, Anne Désirée Schmitt, and François Chabaux. 2014. "Impact of Bacterial Activity on Sr and Ca Isotopic Compositions (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and  $\Delta$ 44/<sup>40</sup>Ca) in Soil Solutions (the StrengbachCZO)." *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 109–13. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.038>.

Gangloff, Sophie, Peter Stille, Marie Claire Pierret, Tiphaine Weber, and François Chabaux. 2014. "Characterization and Evolution of Dissolved Organic Matter in Acidic Forest Soil and Its Impact on the Mobility of Major and Trace Elements (Case of the Strengbach Watershed)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130 (April): 21–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.033>.

Gh'Mari, Abderrahmene El. 1995. "Etude Minéralogique, Pétrophysique et Géochimique de Dynamique d'altération d'un Granite Soumis Aux Dépôts Atmosphériques Acides (Bassin Versant Du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, Bilans et Modélisation."

Gosz, James R., and Douglas I. Moore. 1989. "Strontium Isotope Studies of Atmospheric Inputs to Forested Watersheds in New Mexico." *Biogeochemistry* 8 (2): 115–34. <https://doi.org/10.1007/BF00001316>.

Goudie, Andrew S. 2018. *Human Impact on the Natural Environment*. John Wiley & Sons.

Goulding, K. W.T. 2016. "Soil Acidification and the Importance of Liming Agricultural Soils with Particular Reference to the United Kingdom." *Soil Use and Management* 32 (3): 390–99. <https://doi.org/10.1111/sum.12270>.

Graustein, William C., and Richard L. Armstrong. 1983. "The Use of Strontium-87/Strontium-86 Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds." *Science* 219 (4582): 289–92. <https://doi.org/10.1126/science.219.4582.289>.

Graustein, William C. 1989. "87 Sr/86 Sr Ratios Measure the Sources and Flow of Strontium in Terrestrial Ecosystems." In *Stable Isotopes in Ecological Research*, 491–512. Springer.

Gressent, Alicia, Bastien Sauvage, Daniel Cariolle, Mathew Evans, Maud Leriche, Céline Mari, and Valérie Thouret. 2016. "Modeling Lightning-NO<sub>x</sub> Chemistry on a Sub-Grid Scale in a Global Chemical Transport Model." *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (9): 5867–89. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5867-2016>.

Grousset, F. E., P. Rognon, G. Coudé-Gaussen, and P. Pédemay. 1992. "Origins of Peri-Saharan Dust Deposits Traced by Their Nd and Sr Isotopic Composition." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 93 (3–4): 203–12. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(92\)90097-O](https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90097-O).

Gruba, Piotr, and Jan Mulder. 2015. "Tree Species Affect Cation Exchange Capacity (CEC) and Cation Binding Properties of Organic Matter in Acid Forest Soils." *Science of the Total Environment* 511: 655–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.013>.

Guerold, François, Jean-Pierre Boudot, Gilles Jacquemin, Denis Vein, Denis Merlet, and James Rouiller. 2000. "Macroinvertebrate Community Loss as a Result of Headwater Stream Acidification in the Vosges Mountains (NE France)." *Biodiversity and Conservation - BIODIVERS CONSERV* 9 (June): 767–83. <https://doi.org/10.1023/A:1008994122865>.

Han, Guilin, and Cong Qiang Liu. 2006. "Strontium Isotope and Major Ion Chemistry of the Rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China." *Science of the Total Environment* 364 (1–3): 165–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.025>.

Han, Guilin, Yang Tang, Qixin Wu, and Qiu Tan. 2010. "Chemical and Strontium Isotope Characterization of Rainwater in Karst Virgin Forest, Southwest China." *Atmospheric Environment* 44 (2): 174–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.019>.

Handley-Sidhu, Stephanie, Thomas K. Mullan, Quentin Grail, Malek Albadarneh, Toshihiko Ohnuki, and Lynne E. MacAskie. 2016. "Influence of PH, Competing Ions, and Salinity on the Sorption of Strontium and Cobalt onto Biogenic Hydroxyapatite." *Scientific Reports* 6 (March): 4–11. <https://doi.org/10.1038/srep23361>.

Hans Wedepohl, K. 1995. "The Composition of the Continental Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7): 1217–32. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).

Harrington, G. A., and A. L. Herczeg. 2003. "The Importance of Silicate Weathering of a Sedimentary Aquifer in Arid Central Australia Indicated by Very High  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios." *Chemical Geology* 199 (3–4): 281–92. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00128-1).

Haynes, R. J., and T. E. Ludecke. 1981. "Yield, Root Morphology and Chemical Composition of Two Pasture Legumes as Affected by Lime and Phosphorus Applications to an Acid Soil." *Plant and Soil* 62 (2): 241–54. <https://doi.org/10.1007/BF02374088>.

Heiberg, Svend O, and Donald P White. 1950. "Potassium Deficiency of Reforested Pine and Spruce Stands in Northern New York." *Potassium Deficiency of Reforested Pine and Spruce Stands in Northern New York*.

Heijden, Gregory van der, Arnaud Legout, Andrew J. Midwood, Carol-Ann Craig, Benoît Pollier, Jacques Ranger, and Etienne Dambrine. 2013. "Mg and Ca Root Uptake and Vertical Transfer in Soils Assessed by an in Situ Ecosystem-Scale Multi-Isotopic ( $^{26}\text{Mg}$  &  $^{44}\text{Ca}$ ) Tracing Experiment in a Beech Stand (Breuil-Chenue, France)." *Plant and Soil* 369 (1–2): 33–45. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1542-7>.

Heijden, Gregory van der, Arnaud Legout, Manuel Nicolas, Erwin Ulrich, Dale W. Johnson, and Etienne Dambrine. 2011. "Long-Term Sustainability of Forest Ecosystems on Sandstone in the Vosges Mountains (France) Facing Atmospheric Deposition and Silvicultural Change." *Forest Ecology and Management* 261 (3): 730–40. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2010.12.003>.

Heijden, Gregory Van Der, Arnaud Legout, Benoît Pollier, Claude Bréchet, Jacques Ranger, and Etienne Dambrine. 2013. "Tracing and Modeling Preferential Flow in a Forest Soil - Potential Impact on Nutrient Leaching." *Geoderma* 195–196: 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.11.004>.

Herut, Barak, and Nurit Kress. 1997. "Particulate Metals Contamination in the Kishon River Estuary, Israel." *Marine Pollution Bulletin* 34 (9): 706–11. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00018-0).

Hinsinger, P., and B. Jaillard. 1993. "Root-Induced Release of Interlayer Potassium and Vermiculitization of Phlogopite as Related to Potassium Depletion in the Rhizosphere of Ryegrass." *Journal of Soil Science* 44 (3): 525–34. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb00474.x>.

Hinsinger, Philippe, Michael Bell, and Philip J White. 2017. "Root Traits and Rhizosphere Characteristics Determining Potassium Acquisition from Soils."

Hinsinger, Philippe, A. Glyn Bengough, Doris Vetterlein, and Iain M. Young. 2009. "Rhizosphere: Biophysics, Biogeochemistry and Ecological Relevance." *Plant and Soil* 321 (1–2): 117–52. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9885-9>.

Huamain, Chen, Zheng Chunrong, Tu Cong, and Zhu Yongguan. 2016. "Royal Swedish Academy of Sciences Heavy Metal Pollution in Soils in China : Status and Countermeasures Linked References Are Available on JSTOR for This Article : Heavy Metal Pollution in Soils in China : Status and Countermeasures" 28 (2): 130–34.

Huheey, James E, Ellen A Keiter, Richard L Keiter, and Okhil K Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Pearson Education India.

Huntington, Thomas G. 2000. "The Potential for Calcium Depletion in Forest Ecosystems of Southeastern United States: Review and Analysis." *Global Biogeochemical Cycles* 14 (2): 623–38.

Ingram, B. Lynn, and Jo C. Lin. 2002. "Geochemical Tracers of Sediment Sources to San Francisco Bay." *Geology* 30 (6): 575–78. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0575:GTOSS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0575:GTOSS>2.0.CO;2).

Iskrenova-Tchoukova, Eugenia, Andrey G. Kalinichev, and R. James Kirkpatrick. 2010. "Metal Cation Complexation with Natural Organic Matter in Aqueous Solutions: Molecular Dynamics Simulations and Potentials of Mean Force." *Langmuir* 26 (20): 15909–19. <https://doi.org/10.1021/la102535n>.

Jacobson, Andrew D., Joel D. Blum, and Lynn M. Walter. 2002. "Reconciling the Elemental and Sr Isotope Composition of Himalayan Weathering Fluxes: Insights from the Carbonate Geochemistry of Stream Waters." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (19): 3417–29. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00951-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00951-1).

Jacobson, Andrew D, and Joel D Blum. 2000. "Ca/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Geochemistry of Disseminated Calcite in Himalayan Silicate Rocks from Nanga Parbat: Influence on River-Water Chemistry." *Geology* 28 (5): 463. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<463:SASGOD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<463:SASGOD>2.0.CO;2).

Johnson, C. E. 2002. "Cation Exchange Properties of Acid Forest Soils of the Northeastern USA." *European Journal of Soil Science* 53 (2): 271–82. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00441.x>.

Jonard, Mathieu, Arnaud Legout, Manuel Nicolas, Etienne Dambrine, Claude Nys, Erwin Ulrich, Raphaele van der Perre, and Quentin Ponette. 2012. "Deterioration of Norway Spruce Vitality despite a Sharp Decline in Acid Deposition: A Long-Term Integrated Perspective." *Global Change Biology* 18 (2): 711–25. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02550.x>.

Kalinichev, A. G., and R. J. Kirkpatrick. 2007. "Molecular Dynamics Simulation of Cationic Complexation with Natural Organic Matter." *European Journal of Soil Science* 58 (4): 909–17. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00929.x>.

Kalisz, P. J., and E. L. Stone. 1980. "Cation Exchange Capacity of Acid Forest Humus Layers." *Soil Science Society of America Journal* 44 (2): 407–13. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020040x>.

Kaushal, Sujay S, Gene E. Likens, Ryan M Utz, Michael L Pace, Melissa Gres, and Metthea Yepsen. 2013. "Increased River Alkalization in the Eastern U.S." *Environmental Science & Technology*, July, 130724203606002. <https://doi.org/10.1021/es401046s>.

Kennedy, M. J., O. A. Chadwick, P. M. Vitousek, L. A. Derry, and D. M. Hendricks. 1998. "Changing Sources of Base Cations during Ecosystem Development, Hawaiian Islands." *Geology* 26 (11): 1015–18. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<1015:CSOBCD>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1015:CSOBCD>2.3.CO;2).

Khanna, PK, and RJ Raison. 1986. "Effect of Fire Intensity on Solution Chemistry of Surface Soil under a Eucalyptus Pauciflora Forest." *Soil Research* 24 (3): 423. <https://doi.org/10.1071/SR9860423>.

Khokhar, M. F., C. Frankenberg, M. Van Roozendael, S. Beirle, S. Kühl, A. Richter, U. Platt, and T. Wagner. 2005. "Satellite Observations of Atmospheric SO<sub>2</sub> from Volcanic Eruptions during the Time-Period of 1996–2002." *Advances in Space Research* 36 (5): 879–87. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2005.04.114>.

King, David A., Stuart J. Davies, and Nur Supardi Md Noor. 2006. "Growth and Mortality Are Related to Adult Tree Size in a Malaysian Mixed Dipterocarp Forest." *Forest Ecology and Management* 223 (1–3): 152–58. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2005.10.066>.

Klimont, Z., S. J. Smith, and J. Cofala. 2013. "The Last Decade of Global Anthropogenic Sulfur Dioxide: 2000–2011 Emissions." *Environmental Research Letters* 8 (1). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014003>.

Kopáček, Jiří, and Josef Veselý. 2005. "Sulfur and Nitrogen Emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000." *Atmospheric Environment* 39 (12): 2179–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.002>.

Krika, Abderrezak, and Fouad Krika. 2017. "Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution in Surface Water and Sediments of the Nil River (North Eastern Algeria)." *Pollution* 3 (2): 301–10. <https://doi.org/10.7508/PJ.2017.02.011>.

Krstic, Dragana, Ivica Djalovic, Dragoslav Nikezic, and Dragana Bjelic. 2012. "Aluminium in Acid Soils: Chemistry, Toxicity and Impact on Maize Plants." *Food Production - Approaches, Challenges and Tasks*, no. May 2014. <https://doi.org/10.5772/33077>.

LaBelle, S J, P C Lindahl, R R Hinchman, J Ruskamp, and K McHugh. 1987. "Pilot Study of the Relationship of Regional Road Traffic to Surface–Soil Lead Levels in Illinois. Argonne National Laboratory, Energy and Environmental Systems Division." *Center for Transportation Research, Publication ANLyES-154*.

Laclau, Pablo. 2003. "Biomass and Carbon Sequestration of Ponderosa Pine Plantations and Native Cypress Forests in Northwest Patagonia." *Forest Ecology and Management* 180 (1–3): 317–33. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(02\)00580-7](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(02)00580-7).

Lacoste, O., C. Lahoute, and C. Declercq. 1990. "Mortalites et Geographie de La Sante Dans Le Nord et Le Pas-de-Calais." *Hommes et Terres Du Nord* 2: 117–26. <https://doi.org/10.3406/htn.1990.2275>.

Lamsal, L N, R V Martin, A Padmanabhan, A van Donkelaar, Q Zhang, C E Sioris, K Chance, T P Kurosu, and M J Newchurch. 2011. "Application of Satellite Observations for Timely Updates to Global Anthropogenic NO<sub>x</sub> Emission Inventories." *Geophysical Research Letters* 38 (5). <https://doi.org/10.1029/2010GL046476>.

Landmann, G. 1995. "Forest Decline and Air Pollution Effects in the French Mountains: A Synthesis." In *Forest Decline and Atmospheric Deposition Effects in the French Mountains*, edited by Guy Landmann, Maurice Bonneau, and Michèle Kaennel, 407–52. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Landmann, G. 2009. "Concepts, Definitions et Caractéristiques Générales Des Dépérissements Forestiers." *Revue Forestière Française*, no. 5: 405. <https://doi.org/10.4267/2042/26563>.

Lawrence, Gregory B., Mark B. David, Scott W. Bailey, and Walter C. Shortle. 1997. "Assessment of Soil Calcium Status in Red Spruce Forests in the Northeastern United States." *Biogeochemistry* 38 (1): 19–39. <https://doi.org/10.1023/A:1005790130253>.

Lawrence, Gregory B., Paul W. Hazlett, Ivan J. Fernandez, Rock Ouimet, Scott W. Bailey, Walter C. Shortle, Kevin T. Smith, and Michael R. Antidormi. 2015. "Declining Acidic Deposition Begins Reversal of Forest-Soil Acidification in the Northeastern U.S. and Eastern Canada." *Environmental Science and Technology* 49 (22): 13103–11. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02904>.

Lefèvre, Y. 1988. "Les Sols Du Bassin d'Aubure (Haut-Rhin) : Caractérisation et Facteurs de Répartition." *Annales Des Sciences Forestières* 45 (4): 417–22. <https://doi.org/10.1051/forest:19880409>.

Legout, Arnaud, Christian Walter, and Claude Nys. 2008. "Spatial Variability of Nutrient Stocks in the Humus and Soils of a Forest Massif (Fougères, France)." *Annals of Forest Science* 65 (1): 108–108. <https://doi.org/10.1051/forest:2007080>.

Lequy, Émeline, Sébastien Conil, and Marie Pierre Turpault. 2012. "Impacts of Aeolian Dust Deposition on European Forest Sustainability: A Review." *Forest Ecology and Management* 267: 240–52. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2011.12.005>.

Lequy, Émeline, Arnaud Legout, Sébastien Conil, and Marie Pierre Turpault. 2013. "Aeolian Dust Deposition Rates in Northern French Forests and Inputs to Their Biogeochemical Cycles." *Atmospheric Environment* 80: 281–89. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.075>.

Leys, Bérangère A, Gene E. Likens, Chris E Johnson, Joseph M Craine, Brice Lacroix, and Kendra K McLaughlan. 2016. "Natural and Anthropogenic Drivers of Calcium Depletion in a Northern Forest during the Last Millennium." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 113 (25): 6934–38. <https://doi.org/10.1073/pnas.1604909113>.

Li, Yong, Jian Sun, Dashuan Tian, Jinsong Wang, Denglong Ha, Yuxi Qu, Guangwei Jing, and Shuli Niu. 2018. "Soil Acid Cations Induced Reduction in Soil Respiration under Nitrogen Enrichment and Soil Acidification." *Science of the Total Environment* 615: 1535–46. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.131>.

Li, Zhiyuan, Zongwei Ma, Tsering Jan van der Kuijp, Zengwei Yuan, and Lei Huang. 2014. "A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Mines in China: Pollution and Health Risk Assessment." *Science of the Total Environment* 468–469: 843–53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>.

Lu, Z., D. G. Streets, Q. Zhang, S. Wang, G. R. Carmichael, Y. F. Cheng, C. Wei, M. Chin, T. Diehl, and Q. Tan. 2010. "Sulfur Dioxide Emissions in China and Sulfur Trends in East Asia since 2000." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (13): 6311–31. <https://doi.org/10.5194/acp-10-6311-2010>.

Lucas, R. W., J. Klaminder, M. N. Futter, K. H. Bishop, G. Egnell, H. Laudon, and P. Höglberg. 2011. "A Meta-Analysis of the Effects of Nitrogen Additions on Base Cations: Implications for Plants, Soils, and Streams." *Forest Ecology and Management* 262 (2): 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2011.03.018>.

Marques, Renato, and Jacques Ranger. 1997. "Nutrient Dynamics in a Chronosequence of Douglas-Fir (*Pseudotsuga Menziesii* (Mirb.) Franco) Stands on the Beaujolais Mounts (France). 1: Qualitative Approach." *Forest Ecology and Management* 91 (2–3): 255–77. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(96\)03855-8](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(96)03855-8).

Marschner, Horst. 1995. "Mineral Nutrition of Higher Plants." *ACTA PHYSIOLOGIAE PLANTARUM* 17: 393.

Marschner, Petra, and Zed Rengel. 2012. "Nutrient Availability in Soils." In *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 315–30. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00012-1>.

Masood, Sajid, and Asghari Bano. 2016. "Mechanism of Potassium Solubilization in the Agricultural Soils by the Help of Soil Microorganisms." In *Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture*, 137–47. Springer.

Mayland, H. 1990. *Magnesium in Plants: Uptake, Distribution, Function, and Utilization by Man and Animals*. Vol. 26. Marcel Dekker, Inc New York and Basel, Switzerland.

McLaughlin, S. B., and R. Wimmer. 1999. "Tansley Review No. 104 Calcium Physiology and Terrestrial Ecosystem Processes." *New Phytologist* 142 (3): 373–417. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.1999.00420.x>.

McMorrow, Julia, and Mustapa Abdul Talip. 2001. "Decline of Forest Area in Sabah, Malaysia: Relationship to State Policies, Land Code and Land Capability." *Global Environmental Change* 11 (3): 217–30. [https://doi.org/10.1016/S0959-3780\(00\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0959-3780(00)00059-5).

Meek, Katherine, Louis Derry, Jed Sparks, and Lawrence Cathles. 2016. "87Sr/86Sr, Ca/Sr, and Ge/Si Ratios as Tracers of Solute Sources and Biogeochemical Cycling at a Temperate Forested Shale Catchment, Central Pennsylvania, USA." *Chemical Geology* 445: 84–102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.04.026>.

Mellanby, Kenneth. 1988. *Air Pollution, Acid Rain and the Environment: Report Number 18*. Springer Science & Business Media.

Meyer, D., and A. Jungk. 1993. "A New Approach to Quantify the Utilization of Non-Exchangeable Soil Potassium by Plants." *Plant and Soil* 149 (2): 235–43. <https://doi.org/10.1007/BF00016614>.

Miller, Eric K., Joel D. Blum, and Andrew J. Friedland. 1993. "Determination of Soil Exchangeable-Cation Loss and Weathering Rates Using Sr Isotopes." *Nature* 362 (6419): 438–41. <https://doi.org/10.1038/362438a0>.

Mirsal, Ibrahim A. 2008. *Soil Pollution*. Springer.

Morillo, E., A. S. Romero, C. Maqueda, L. Madrid, F. Ajmone-Marsan, H. Grcman, C. M. Davidson, A. S. Hursthouse, and J. Villaverde. 2007. "Soil Pollution by PAHs in Urban Soils: A Comparison of Three European Cities." *Journal of Environmental Monitoring* 9 (9): 1001. <https://doi.org/10.1039/b705955h>.

Müller, Beat, Joseph S. Meyer, and René Gächter. 2016. "Alkalinity Regulation in Calcium Carbonate-Buffered Lakes." *Limnology and Oceanography* 61 (1): 341–52. <https://doi.org/10.1002/limo.10213>.

Musgrove, M., L. A. Stern, and J. L. Banner. 2010. "Springwater Geochemistry at Honey Creek State Natural Area, Central Texas: Implications for Surface Water and Groundwater Interaction in a Karst Aquifer." *Journal of Hydrology* 388 (1–2): 144–56. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.04.036>.

Nahmani, Johanne, and Patrick Lavelle. 2002. "Effects of Heavy Metal Pollution on Soil Macrofauna in a Grassland of Northern France." *European Journal of Soil Biology* 38 (3–4): 297–300. [https://doi.org/10.1016/S1164-5563\(02\)01169-X](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(02)01169-X).

Négrel, Justine. 2019. "Etude Couplée Des Fractionnements Isotopiques Du Li, B et U Dans Des Profils d'altération : Exemple Du Bassin Versant Du Strengbach (Vosges, France)." Université de Strasbourg. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02305371/>.

Négrel, Philippe, Joël Casanova, and Jean François Aranyossy. 2001. "Strontium Isotope Systematics Used to Decipher the Origin of Groundwaters Sampled from Granitoids: The Vienne Case (France)." *Chemical Geology* 177 (3–4): 287–308. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00414-9).

Négrel, Philippe, and E. Petelet-Giraud. 2005. "Strontium Isotopes as Tracers of Groundwater-Induced Floods: The Somme Case Study (France)." *Journal of Hydrology* 305 (1–4): 99–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.08.031>.

Négrel, Philippe, and Stéphane Roy. 1998. "Chemistry of Rainwater in the Massif Central (France): A Strontium Isotope and Major Element Study." *Applied Geochemistry* 13 (8): 941–52. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00029-8).

Nezat, Carmen A., Joel D. Blum, and Charles T. Driscoll. 2010. "Patterns of Ca/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Variation before and after a Whole Watershed  $\text{CaSiO}_3$  Addition at the Hubbard Brook Experimental Forest, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (11): 3129–42. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.013>.

Niebes, Jean Francois, Joseph E. Dufey, Benoit Jaillard, and Philippe Hinsinger. 1993. "Release of Nonexchangeable Potassium from Different Size Fractions of Two Highly K-Fertilized Soils in the Rhizosphere of Rape (*Brassica Napus* Cv Drakkar)." *Plant and Soil* 155–156 (1): 403–6. <https://doi.org/10.1007/BF00025068>.

Oenema, Oene, Nicole Wrage, Gerard L. Velthof, Jan Willem Van Groenigen, Jan Dolffing, and Peter J. Kuikman. 2005. "Trends in Global Nitrous Oxide Emissions from Animal Production Systems." *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 72 (1): 51–65. <https://doi.org/10.1007/s10705-004-7354-2>.

Oliva, Priscia, Bernard Dupré, François Martin, and Jérôme Viers. 2004. "The Role of Trace Minerals in Chemical Weathering in a High-Elevation Granitic Watershed (Estibère, France): Chemical and Mineralogical Evidence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (10): 2223–43. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.043>.

Olivier, J.G.J., A.F. Bouwman, K.W. Van der Hoek, and J.J.M. Berdowski. 1998. "Global Air Emission Inventories for Anthropogenic Sources of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in 1990." *Environmental Pollution* 102 (1): 135–48. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80026-2).

Olivier, Jos G. J., John A. Van Aardenne, Frank J. Dentener, Valerio Pagliari, Laurens N. Ganzeveld, and Jeroen A. H. W. Peters. 2005. "Recent Trends in Global Greenhouse Gas Emissions: Regional Trends 1970–2000 and Spatial Distribution of Key Sources in 2000." *Environmental Sciences* 2 (2–3): 81–99. <https://doi.org/10.1080/15693430500400345>.

Olson, Connor I., Gale B. Beaubien, A. David McKinney, and Ryan R. Otter. 2019. "Identifying Contaminants of Potential Concern in Remote Headwater Streams of Tennessee's Appalachian Mountains." *Environmental Monitoring and Assessment* 191 (3): 176. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7305-7>.

Paces, Tomas. 1985. "Sources of Acidification in Central Europe Estimated from Elemental Budgets in Small Basins." *Nature* 315 (6014): 31–36. <https://doi.org/10.1038/315031a0>.

Palmer, M. R., and J. M. Edmond. 1992. "Controls over the Strontium Isotope Composition of River Water." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (5): 2099–2111. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90332-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90332-D).

Pang, X., R. Trubins, V. Lekavicius, A. Galinis, G. Mozgeris, G. Kulbokas, and U. Mörtberg. 2019. "Forest Bioenergy Feedstock in Lithuania – Renewable Energy Goals and the Use of Forest Resources." *Energy Strategy Reviews* 24 (March): 244–53. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.04.004>.

Papadakis, Emmanuel N., Zisis Vryzas, Athena Kotopoulou, Katerina Kintzikoglou, Konstantinos C. Makris, and Euphemia Papadopoulou-Mourkidou. 2015. "A Pesticide Monitoring Survey in Rivers and Lakes of Northern Greece and Its Human and Ecotoxicological Risk Assessment." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 116: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.02.033>.

Pearce, Christopher R, Ian J Parkinson, Jérôme Gaillardet, Bruce L A Charlier, Fatima Mokadem, and Kevin W Burton. 2015. "Reassessing the Stable ( $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and Radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) Strontium Isotopic Composition of Marine Inputs." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157: 125–46.

Pénard-Morand, C., and I. Annesi-Maesano. 2004. "Air Pollution: From Sources of Emissions to Health Effects." *Breathe* 1 (2): 108–19. <https://doi.org/10.1183/18106838.0102.108>.

Pennisi, Maddalena, Gianluca Bianchini, Antonio Muti, Wolfram Kloppmann, and Roberto Gonfiantini. 2006. "Behaviour of Boron and Strontium Isotopes in Groundwater-Aquifer Interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy)." *Applied Geochemistry* 21 (7): 1169–83. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.001>.

Pett-Ridge, Julie C., Louis A. Derry, and Jenna K. Barrows. 2009. "Ca/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios as Tracers of Ca and Sr Cycling in the Rio Icacos Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico." *Chemical Geology* 267 (1–2): 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.022>.

Pierret, Marie Claire, Peter Stille, J. Prunier, Daniel Viville, and François Chabaux. 2014. "Chemical and U-Sr Isotopic Variations in Stream and Source Waters of the Strengbach Watershed (Vosges Mountains, France)." *Hydrology and Earth System Sciences* 18 (10): 3969–85. <https://doi.org/10.5194/hess-18-3969-2014>.

Pierret, Marie Claire, Daniel Viville, Etienne Dambrine, Solenn Cotel, and Anne Probst. 2019. "Twenty-Five Year Record of Chemicals in Open Field Precipitation and Throughfall from a Medium-Altitude Forest Catchment (Strengbach - NE France): An Obvious Response to Atmospheric Pollution Trends." *Atmospheric Environment* 202 (December 2018): 296–314. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.026>.

Poszwa, Anne, Etienne Dambrine, Bruno Ferry, Benoît Pollier, and Michel Loubet. 2002. "Do Deep Tree Roots Provide Nutrients to the Tropical Rainforest?" *Biogeochemistry* 60 (1): 97–118. <https://doi.org/10.1023/A:1016548113624>.

Poszwa, Anne, Etienne Dambrine, Benoît Pollier, and Olivier Atteia. 2000. "A Comparison between Ca and Sr Cycling in Forest Ecosystems." *Plant and Soil* 225 (1–2): 299–310. <https://doi.org/10.1023/A:1026570812307>.

Poszwa, Anne, Bruno Ferry, Etienne Dambrine, Benoît Pollier, Tonie Wickman, Michel Loubet, and Kevin Bishop. 2004. "Variations of Bioavailable Sr Concentration and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratio in Boreal Forest Ecosystems." *Biogeochemistry* 67 (1): 1–20. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000015162.12857.3e>.

Poszwa, Anne, Tonie Wickman, Etienne Dambrine, Bruno Ferry, Jean-Luc Dupouey, Gerhard Helle, Gerdhard Schleser, and Breda Nathalie. 2003. *A Retrospective Isotopic Study of Spruce Decline in*

the Vosges Mountains (France). *Water, Air, & Soil Pollution: Focus.* Vol. 3. <https://doi.org/10.1023/A:1022176025379>.

Pourcelot, L., Peter Stille, Dominique Aubert, N. Solovitch-Vella, and F. Gauthier-Lafaye. 2008. "Comparative Behaviour of Recently Deposited Radiostrontium and Atmospheric Common Strontium in Soils (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 23 (10): 2880–87. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.013>.

Probst, Anne, Bertrand Fritz, and Peter Stille. 1992. "Consequence of Acid Deposition on Natural Weathering Processes: Field Studies and Modelling." In *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, –WR-7/Park City/Utah/USA/13–18 July*.

Probst, Anne, Bertrand Fritz, Peter Stille, Dominique Aubert, and A. El Gh'mari. 1998. "Weathering Processes in the Granitic Strengbach Catchment (North-Eastern France): Laboratory Experiments under Acidic Conditions and Field Assessment Using Sr Isotopes." *Mineralogical Magazine A* 62 (1989): 1214–15.

Probst, Anne, Bertrand Fritz, and Daniel Viville. 1995. "Mid-Term Trends in Acid Precipitation, Streamwater Chemistry and Element Budgets in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, France)." *Water, Air, & Soil Pollution* 79 (1–4): 39–59. <https://doi.org/10.1007/BF01100429>.

Probst, Anne, A. El Gh'mari, Dominique Aubert, Bertrand Fritz, and R. McNutt. 2000. "Strontium as a Tracer of Weathering Processes in a Silicate Catchment Polluted by Acid Atmospheric Inputs, Strengbach, France." *Chemical Geology* 170 (1–4): 203–19. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00248-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00248-X).

Probst, Anne, J P Party, C Fevrier, Etienne Dambrine, A L Thomas, and J M Stussi. 1999. "Evidence of Springwater Acidification in the Vosges Mountains (North-East of France): Influence of Bedrock Buffering Capacity." *Water, Air, and Soil Pollution* 114 (3): 395–411. <https://doi.org/10.1023/A:1005156615921>.

Probst, Anne, Daniel Viville, Bertrand Fritz, Bruno Ambroise, and Etienne Dambrine. 1992. "Hydrochemical Budgets of a Small Forested Granitic Catchment Exposed to Acid Deposition: The Strengbach Catchment Case Study (Vosges Massif, France)." *Water, Air, & Soil Pollution* 62 (3–4): 337–47. <https://doi.org/10.1007/BF00480265>.

Prunier, J., François Chabaux, Peter Stille, Sophie Gangloff, Marie Claire Pierret, Daniel Viville, and A. Aubert. 2015. "Geochemical and Isotopic (Sr, U) Monitoring of Soil Solutions from the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, France): Evidence for Recent Weathering Evolution." *Chemical Geology* 417: 289–305. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.012>.

Prunier, Jonathan. 2008. "Etude Du Fonctionnement d'un Écosystème Forestier En Climat Tempéré, Par l'apport de La Géochimie Élémentaire et Isotopique (Sr,U-Th-Ra) : Cas Du Bassin Versant Du Strengbach (Vosges, France)."

Quevauviller, P., G. Rauret, H. Muntau, A. M. Ure, R. Rubio, J. F. Lopez-Sanchez, H. D. Fiedler, and B. Griepink. 1994. "Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Trace Metal Contents in Sediments." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 349 (12): 808–14. <https://doi.org/10.1007/BF00323110>.

Rachold, V., A. Eisenhauer, H. W. Hubberten, B. Hansen, and H. Meyer. 1997. "Sr Isotopic Composition of Suspended Particulate Material (SPM) of East Siberian Rivers: Sediment Transport to the Arctic Ocean." *Arctic and Alpine Research* 29 (4): 422–29. <https://doi.org/10.2307/1551990>.

Rawat, Jyoti, Pankaj Sanwal, and Jyoti Saxena. 2016. "Potassium and Its Role in Sustainable Agriculture." In *Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture*, 235–53. New Delhi: Springer India. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2\\_17](https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2_17).

Reichle, David E. 1981. *Dynamic Properties of Forest Ecosystems*. Vol. 23. Cambridge University Press.

RENAUD, Jean-Pierre, Jean-François PICARD, Claudine RICHTER, Arnaud LEGOUT, and Claude NYS. 2009. "Amendements Calco-Magnésiens et Fonctionnement Écologique: Bilan Des Expériences Conduites Dans l'Est de La France (Massif Vosgien et Ardennes)." *Revue Forestière Française*.

Rioux, Jean-Pierre. 2014. *La Révolution Industrielle (1770-1880)*. Points.

Ritchie, G S P. 1989. "The Chemical Behaviour of Aluminium, Hydrogen and Manganese in Acid Soils." *Soil Acidity and Plant Growth*, 1–60.

Rizzetto, Simon, Salim Belyazid, Jean Claude Gégout, Manuel Nicolas, Didier Alard, Emmanuel Corcket, Noémie Gaudio, Harald Sverdrup, and Anne Probst. 2016. "Modelling the Impact of Climate Change and Atmospheric N Deposition on French Forests Biodiversity." *Environmental Pollution* 213: 1016–27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.048>.

Rognon, P., G. Coudé-Gaussen, M. Revel, F. E. Grousset, and P. Pedemay. 1996. "Holocene Saharan Dust Deposition on the Cape Verde Islands: Sedimentological and Nd-Sr Isotopic Evidence." *Sedimentology* 43 (2): 359–66. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1996.d01-8.x>.

Rowley, Mike C., Stéphanie Grand, and Éric P. Verrecchia. 2018. "Calcium-Mediated Stabilisation of Soil Organic Carbon." *Biogeochemistry* 137 (1–2): 27–49. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0410-1>.

Rudnick, R L, and S Gao. 2003. "Composition of the Continental Crust." *The Crust* 3: 1–64.

Rudnick, Roberta L., and David M. Fountain. 1995. "Nature and Composition of the Continental Crust: A Lower Crustal Perspective." *Reviews of Geophysics* 33 (3): 267. <https://doi.org/10.1029/95RG01302>.

Schmitt, Anne Désirée, Sophie Gangloff, François Labolle, François Chabaux, and Peter Stille. 2017. "Calcium Biogeochemical Cycle at the Beech Tree-Soil Solution Interface from the Strengbach CZO (NE France): Insights from Stable Ca and Radiogenic Sr Isotopes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 213: 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.039>.

Schulze, Ernst-Detlef. 1989. "Air Pollution and Forest Decline in a Spruce (*Picea Abies*) Forest." *Science* 244 (7): 776. <https://doi.org/10.1126/science.244.4906.776>.

Shand, Paul, D. P. Fiona Darbyshire, Daren Goddy, and Atul H. Haria. 2007. "87Sr/86Sr as an Indicator of Flowpaths and Weathering Rates in the Plynlimon Experimental Catchments, Wales, U.K." *Chemical Geology* 236 (3–4): 247–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.09.012>.

Singh, Sunil Kumar, Anil Kumar, and Christian France-Lanord. 2006. "Sr and 87Sr/86Sr in Waters and Sediments of the Brahmaputra River System: Silicate Weathering, CO<sub>2</sub> Consumption and Sr Flux." *Chemical Geology* 234 (3–4): 308–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.05.009>.

Smil, Vaclav. 2012. *Carbon-Nitrogen-Sulfur: Human Interference in Grand Biospheric Cycles*. Springer Science & Business Media.

Smith, R A. 1852. "XII. On the Air and Rain of Manchester." *Memoirs of Manchester Literary and Philosophical Society*, no. 10: 207–17. <https://ci.nii.ac.jp/naid/10029246957/en/>.

Smith, S. J., J. van Aardenne, Z. Klimont, R. Andres, A. Volke, and S. Delgado Arias. 2010. "Anthropogenic Sulfur Dioxide Emissions: 1850–2005." *Atmospheric Chemistry and Physics*

*Discussions* 10 (6): 16111–51. <https://doi.org/10.5194/acpd-10-16111-2010>.

Smith, Steven J, Hugh Pitcher, and T.M.L Wigley. 2001. "Global and Regional Anthropogenic Sulfur Dioxide Emissions." *Global and Planetary Change* 29 (1–2): 99–119. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(00)00057-6).

Sodhi, Navjot S., Lian Pin Koh, Reuben Clements, Thomas C. Wanger, Jane K. Hill, Keith C. Hamer, Yann Clough, Teja Tscharntke, Mary Rose C. Posa, and Tien Ming Lee. 2010. "Conserving Southeast Asian Forest Biodiversity in Human-Modified Landscapes." *Biological Conservation* 143 (10): 2375–84. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2009.12.029>.

Soler, A, A Canals, S L Goldstein, N Otero, N Antich, and J Spangenberg. 2001. "Sulfur and Strontium Isotope Composition of The." *Most*, 207–24.

Souza, Gregory F.de, Ben C. Reynolds, Mirjam Kiczka, and Bernard Bourdon. 2010. "Evidence for Mass-Dependent Isotopic Fractionation of Strontium in a Glaciated Granitic Watershed." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (9): 2596–2614. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.012>.

Sparks, Donald L. 1987. "Potassium Dynamics in Soils." In *Advances in Soil Science*, 1–63. Springer.

———. 2002. *Environmental Soil Chemistry. Soil Science*. Vol. 162. <https://doi.org/10.1097/00010694-199703000-00009>.

Stearns, Peter N. 2012. *The Industrial Revolution in World History*. Westview press.

Steiger, R. H., and E. Jäger. 1977. "Subcommission on Geochronology: Convention on the Use of Decay Constants in Geo- and Cosmochronology." *Earth and Planetary Science Letters* 36 (3): 359–62. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(77\)90060-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(77)90060-7).

Stille, Peter, Marie Claire Pierret, Marc Steinmann, François Chabaux, R. Boutin, D. Aubert, L. Pourcelot, and G. Morvan. 2009. "Impact of Atmospheric Deposition, Biogeochemical Cycling and Water–Mineral Interaction on REE Fractionation in Acidic Surface Soils and Soil Water (the Strengbach Case)." *Chemical Geology* 264 (1–4): 173–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.005>.

Stille, Peter, Marc Steinmann, Marie Claire M-C Pierret, François Gauthier-Lafaye, François Chabaux, Daniel Viville, L. Pourcelot, Virginie Matera, Georges Aouad, and Dominique Aubert. 2006. "The Impact of Vegetation on REE Fractionation in Stream Waters of a Small Forested Catchment (the Strengbach Case)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (13): 3217–30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.028>.

Sudalma, S., P. Purwanto, and Langgeng Wahyu Santoso. 2015. "The Effect of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> from Transportation and Stationary Emissions Sources to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in Rain Water in Semarang." *Procedia Environmental Sciences* 23 (Ictcred 2014): 247–52. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.01.037>.

Sutton, Rebecca, and Garrison Sposito. 2006. "Molecular Simulation of Humic Substance-Ca-Montmorillonite Complexes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (14): 3566–81. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.032>.

Sutton, Rebecca, Garrison Sposito, Mamadou S. Diallo, and Hans Rolf Schulten. 2005. "Molecular Simulation of a Model of Dissolved Organic Matter." *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (8): 1902–11. <https://doi.org/10.1897/04-567R.1>.

Taiz, Lincoln, and Eduardo Zeiger. 1991. "Plant Physiology." *Benjamin/Cummings Series in the Life Sciences (USA)*.

Taylor, Aaron S., Joel D. Blum, and Antonio C. Lasaga. 2000. "The Dependence of Labradorite Dissolution and Sr Isotope Release Rates on Solution Saturation State." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (14): 2389–2400. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00361-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00361-6).

Telles, Shirley, Satish Kumar Reddy, and H R Nagendra. 1985. *The Chemistry of Weathering*. Edited by James Irving Drever. *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*. Vol. 53. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8>.

Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–51. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.

Thimonier, A., J. L. Dupouey, and F. Le Tacon. 2000. "Recent Losses of Base Cations from Soils of *Fagus Sylvatica* L. Stands in Northeastern France." *Ambio* 29 (6): 314–21. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.6.314>.

Tian, Dashuan, and Shuli Niu. 2015. "A Global Analysis of Soil Acidification Caused by Nitrogen Addition." *Environmental Research Letters* 10 (2). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/2/024019>.

Tisseau, M.A., N. Fauchon, J. Cavad, and T. Vandeveld. 1996. "Pesticide Contamination of Water Resources: A Case Study – the Rivers in the Paris Region." *Water Science and Technology* 34 (7–8). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00737-8).

Tong, Xin, Yanxia Li, Fengsong Zhang, Xingcai Chen, Yan Zhao, Boyang Hu, and Xuelian Zhang. 2019. "Adsorption of 17 $\beta$ -Estradiol onto Humic-Mineral Complexes and Effects of Temperature, PH, and Bisphenol A on the Adsorption Process." *Environmental Pollution* 254: 112924.

Ulrich, Bernhard. 1986. "Natural and Anthropogenic Components of Soil Acidification." *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde* 149 (6): 702–17. <https://doi.org/10.1002/jpln.19861490607>.

—. 1995. "The History and Possible Causes of Forest Decline in Central Europe, with Particular Attention to the German Situation." *Environmental Reviews* 3 (3–4): 262–76.

Viana, H., Warren B. Cohen, D. Lopes, and J. Aranha. 2010. "Assessment of Forest Biomass for Use as Energy. GIS-Based Analysis of Geographical Availability and Locations of Wood-Fired Power Plants in Portugal." *Applied Energy* 87 (8): 2551–60. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.02.007>.

Volkov, I. V., E. V. Polyakov, E. I. Denisov, and A. A. Ioshin. 2017. "Sorption Behavior of Strontium Ions in Humic Acid Solutions." *Radiochemistry* 59 (1): 70–78. <https://doi.org/10.1134/S106636221701009X>.

Vries, Wim de, Jan Willem Erisman, Till Spranger, Carly J Stevens, and Leon van den Berg. 2011. "Nitrogen as a Threat to European Terrestrial Biodiversity."

Vuuren, Detlef P. van, J. Cofala, H. E. Eerens, R. Oostenrijk, C. Heyes, Z. Klimont, M. G.J. den Elzen, and M. Amann. 2006. "Exploring the Ancillary Benefits of the Kyoto Protocol for Air Pollution in Europe." *Energy Policy* 34 (4): 444–60. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.06.012>.

Wickman, Tonie, and Gunnar Jacks. 1993. "Base Cation Nutrition for Pine Stands on Lithic Soils near Stockholm, Sweden." *Applied Geochemistry* 8 (2): 199–202. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80037-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80037-1).

Widory, David, Wolfram Kloppmann, Laurence Chery, Jacky Bonnin, Houda Rochdi, and Jean Luc Guinamant. 2004. "Nitrate in Groundwater: An Isotopic Multi-Tracer Approach." *Journal of Contaminant Hydrology* 72 (1–4): 165–88. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2003.10.010>.

Wiegand, B. A., O. A. Chadwick, P. M. Vitousek, and J. L. Wooden. 2005. "Ca Cycling and Isotopic Fluxes in Forested Ecosystems in Hawaii." *Geophysical Research Letters* 32 (11): 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL022746>.

Wilcove, David S., Xingli Giam, David P. Edwards, Brendan Fisher, and Lian Pin Koh. 2013. "Navjot's Nightmare Revisited: Logging, Agriculture, and Biodiversity in Southeast Asia." *Trends in Ecology and Evolution* 28 (9): 531–40. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2013.04.005>.

Willeit, M., A. Ganopolski, R. Calov, and V. Brovkin. 2019. "Mid-Pleistocene Transition in Glacial Cycles Explained by Declining CO<sub>2</sub> and Regolith Removal." *Science Advances* 5 (4): 1–9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav7337>.

Zhu, Qichao, Wim De Vries, Xuejun Liu, Mufan Zeng, Tianxiang Hao, Enzai Du, Fusuo Zhang, and Jianbo Shen. 2016. "The Contribution of Atmospheric Deposition and Forest Harvesting to Forest Soil Acidification in China since 1980." *Atmospheric Environment* 146 (X): 215–22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.04.023>.





---

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

---



## Table des matières

1.	Présentation du bassin versant du Strengbach.....	53
1.1.	Localisation .....	53
1.2.	Historique .....	53
1.3.	Caractéristiques du couvert végétal .....	54
1.4.	Caractéristiques géologiques.....	54
1.5.	Caractéristiques climatologiques.....	55
1.6.	Caractéristiques pédologiques.....	55
1.7.	Suivi du site.....	55
2.	Localisation des sites de prélèvements : équipements et échantillonnages .....	57
2.1.	Stratégie de prélèvement .....	57
2.2.	Site HP : fosse HP F1 .....	59
2.2.1.	Description morphologique (cabinet Sol Conseil).....	60
2.3.	Site HP : fosse HP-F2.....	61
2.4.	Site HP : fosse HP F3 .....	61
2.4.1.	Description morphologique (cabinet Sol Conseil).....	61
2.5.	Site VP : Fosse VP – F1 .....	63
2.5.1.	Description morphologique (cabinet Sol Conseil).....	63
2.6.	Site VP : fosse VP F2.....	64
2.6.1.	Description morphologique (cabinet sol conseil).....	64
2.7.	Choix des fosses à étudier.....	65
3.	Développement expérimental .....	66
3.1.	Test de validation du protocole .....	66
3.1.1.	Listes des expériences, des paramètres et protocole expérimental .....	66
3.1.2.	Résultats des expériences.....	68
3.2.	Protocole établi et retenu.....	69
4.	Description des consommables utilisés .....	72
4.1.	Acides et eau Milli-Q® .....	72
4.2.	Matériel, consommable et nettoyage.....	72
5.	Analyse chimique des litières.....	73
6.	Méthodes de caractérisation des sols.....	74
6.1.	Préparation des sols.....	74
6.2.	Granulométrie .....	74
6.3.	pH des sols.....	74
6.4.	Composition de la phase échangeable .....	74
6.4.1.	Chlorure de cobaltihexamine $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ .....	75

6.4.2.	Chlorure de cuivre (CuCl <sub>2</sub> ).....	75
6.4.3.	Acétate d'ammonium (NH <sub>4</sub> Ac).....	75
1.1.1.	Chlorure d'ammonium (NH <sub>4</sub> Cl) .....	75
6.5.	Composition chimique des sols et des argiles.....	76
6.6.	Diffraction des rayons X.....	76
6.6.1.	DRX sur sols totaux .....	77
6.6.2.	DRX des phases argileuses .....	77
6.6.3.	DRX méthode semi quantitative .....	77
6.7.	Infrarouge : NIRS et MIRS .....	78
7.	Analyses des solutions de lessivage .....	79
7.1.	pH et conductivité.....	79
7.2.	Mesures élémentaires .....	79
7.3.	Mesure du COD.....	79
7.4.	Chromatographie ionique .....	80
8.	Analyses isotopiques.....	81
8.1.	Préparation des échantillons .....	81
8.2.	Purification des échantillons .....	81
8.3.	Analyse des échantillons par MC-ICP-MS .....	83
9.	Imagerie.....	84
9.1.	Micro-fluorescence X.....	84
9.2.	MEB .....	84
	Bibliographie.....	85

## 1. Présentation du bassin versant du Strengbach

### 1.1. Localisation

Le bassin versant du Strengbach est localisé dans le massif vosgien, à environ 60 km au sud-ouest de Strasbourg. L'altitude du bassin varie entre 883 m (à l'exutoire du bassin) à 1146 au sommet. Le bassin présente une orientation ouest (au sommet), est (à l'exutoire). Il y a deux versants principaux ; l'un est situé au nord (exposé sud) avec une pente forte (entre 20 et 30° en moyenne) et l'autre est situé au sud (exposé nord), avec une pente plus faible (Probst et al. 1999; Figure 6).

### 1.2. Historique

Le bassin versant du Strengbach est suivi depuis 1986. Historiquement, le site a été choisi pour étudier l'impact des pluies acides sur les écosystèmes forestiers (Dambrine et al., 1991, 1998; Probst et al., 1992a, 1992b, 1999). Avec la mise en place d'équipement de suivi hydrogéochimique, cette mission a évolué au cours du temps. Aujourd'hui, le site du Strengbach est suivi par l'OHGE (Observatoire hydrogéochimique de l'environnement, <http://ohge.unistra.fr>).

Les principales questions scientifiques actuelles de l'OHGE sont l'étude des transferts d'éléments et d'eau dans la zone critique (atmosphère, plante, eau, sol), la problématique de la ressource en eau et en bois en zone de montagne et l'impact des perturbations humaines et/ou naturelles (climat, pollution atmosphérique, sylviculture) sur cet écosystème forestier (Pierret et al., 2018).

Au-delà du suivi, l'Observatoire est également un site pilote pour tester des équipements de surveillance de l'environnement, comme le riverlab (laboratoire automatique d'analyse haute fréquence) en 2017 ou encore l'installation d'un gravimètre supraconducteur en juillet 2017 pour enregistrer la répartition spatio-temporelle des stocks d'eau dans le sous-sol du bassin versant.

Le bassin versant du Strengbach fait également partie de l'infrastructure de recherche OZCAR (Observatoire de la Zone Critique, Applications, Recherche ; <http://www.ozcar-ri.org/> ), un réseau français d'observatoires de la zone critique (Gaillardet et al., 2018). Il s'agit d'une structure qui réunit 21 observatoires dans le but de mieux comprendre et étudier la zone critique (Gaillardet et al., 2018).

Le site du Strengbach est étroitement lié à la commune d'Aubure. Petit village de montagne (358 habitants en 2016, source Insee) perché à 790 m d'altitude, il s'agit du village le plus haut d'Alsace. La superficie de la commune est de 490 ha, pour environ 350 ha de forêt, soit 68 % de la surface occupée par la sylviculture. La majorité des parcelles forestières situées sur le bassin versant du Strengbach appartient depuis la Révolution française à la commune d'Aubure. Elle relève du régime forestier depuis le 4 décembre 1829 (Zeller, 1998).

### 1.3. Caractéristiques du couvert végétal

Le bassin versant du Strengbach est principalement composé de forêt (80 ha) soit 90% de la surface totale. La couverture végétale est continue, excepté quelques petites prairies dans le fond du vallon (représentant 3 % de la surface du bassin versant). La forêt est homogène et continue, avec 80% d'épicéa (*abies*) et 20% de hêtre, (*Fagus silvatica*). Les plantations sont âgées de 50 à 145 ans (Le Goaster et al., 1991; Pierret et al., 2018). La forêt est exploitée de manière commerciale, avec des coupes d'arbres réalisées essentiellement pour du bois d'œuvre (Asael, 1990). Les forêts sont aménagées selon le régime strict de futaie régulière (Zeller, 1998).

Le dépérissement forestier, en particulier au niveau des arbres, est assez marqué sur le site depuis les années 1980 et le phénomène se poursuit actuellement (Dambrine et al., 1998; Probst et al., 1999). Plusieurs études ont montré que le dépérissement forestier était principalement lié à des carences en magnésium et en calcium dans les sols du Strengbach (Probst et al., 1995).

### 1.4. Caractéristiques géologiques

La roche principale est majoritairement composée d'un granite appelé granite du Brézouard. Il est daté d'environ 330 Ma (Boutin et al., 1995). Il s'agit d'une roche pauvre en calcium et magnésium (moins d'un 1%) qui a subi plusieurs altérations de type hydrothermale il y a 180 millions d'années. Sur le versant orienté sud du bassin versant, se trouvent des filons de microgranite tandis que dans la partie sommitale nord, se trouve un affleurement de gneiss à sillimanite (von Eller 1961; Figure 5). enrichi en magnésium en raison de la présence de biotite et de chlorite (El Gh'Mari 1995; Fichter et al., 1998).

L'altération hydrothermale a été plus prononcée (Figure 11) sur le versant nord. Le degré d'altération hydrothermale est très hétérogène ce qui fait varier la porosité du granite avec une augmentation significative de 2 à 10% (El Gh'Mari, 1995; Fichter et al., 1998).

Les événements hydrothermaux ont causé l'altération et la transformation de l'albite, du feldspath potassique et de la muscovite en illite à grains fins et en quartz ; la biotite et l'albite ont disparu dans une large mesure (Pierret et al., 2014).

Les roches des deux versants sont ainsi caractérisées par des compositions minérales différentes, le granite fortement altéré (sur le versant nord) ayant de plus grandes quantités de quartz, d'argiles et d'oxydes de fer, de plus petites quantités d'apatite (<1 %), et des teneurs en Mg supérieures et en Na et Ca inférieures au granite moins altéré du versant sud (Bonneau, 1994; El Gh'Mari, 1995; Fichter et al., 1998; Probst et al., 2000).

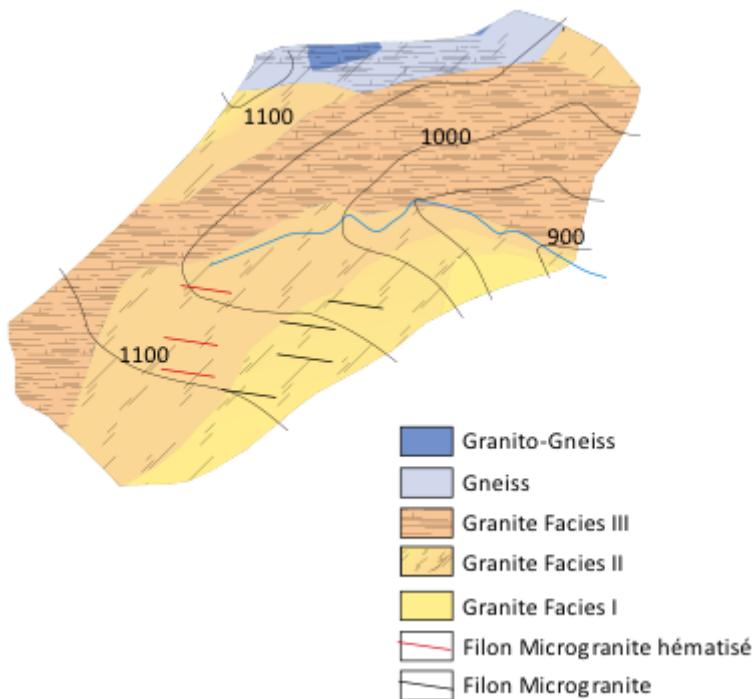


Figure 11: Carte géologique du bassin versant du Strengbach.

### 1.5. Caractéristiques climatologiques

Le climat du bassin versant du Strengbach est de type océanique montagnard. La neige est présente entre 2 et 4 mois par an et représente 20% des précipitations annuelles. La température annuelle est de 6°C avec une variation moyenne entre -2°C au mois de janvier et 14°C en août (Viville et al., 2012; Pierret et al., 2019). Les précipitations annuelles et le ruissellement estimés à l'échelle du bassin versant sont respectivement de 1370 mm/an et de 760 mm pour la période 1986-2015 (Pierret et al., 2018). L'évapotranspiration (moyenne annuelle) est estimée à hauteur de 600 mm (Viville et al. 2013).

### 1.6. Caractéristiques pédologiques

Le bassin versant du Strengbach présente une variation allant de sols bruns acides aux sols ocres de type podzoliques. Le versant orienté Nord possède une dominance pour les sols bruns acides, tandis que le versant orienté Sud présente plutôt une dominance pour les sols ocres podzoliques. Les sols font en moyenne 1 m d'épaisseur. Les sols sur la pente nord sont généralement caractérisés par un pourcentage plus élevé d'argile, un pH plus faible et une capacité d'échange cationique plus élevée que les sols de la pente sud.

Les sols sont acides principalement à cause du phénomène d'acidification naturelle et des dépôts atmosphériques acides (Fichter et al., 1998).

### 1.7. Suivi du site

Les différents équipements répartis sur tout le bassin versant du Strengbach permettent un suivi continu des données météorologiques, géochimiques et hydrologiques.

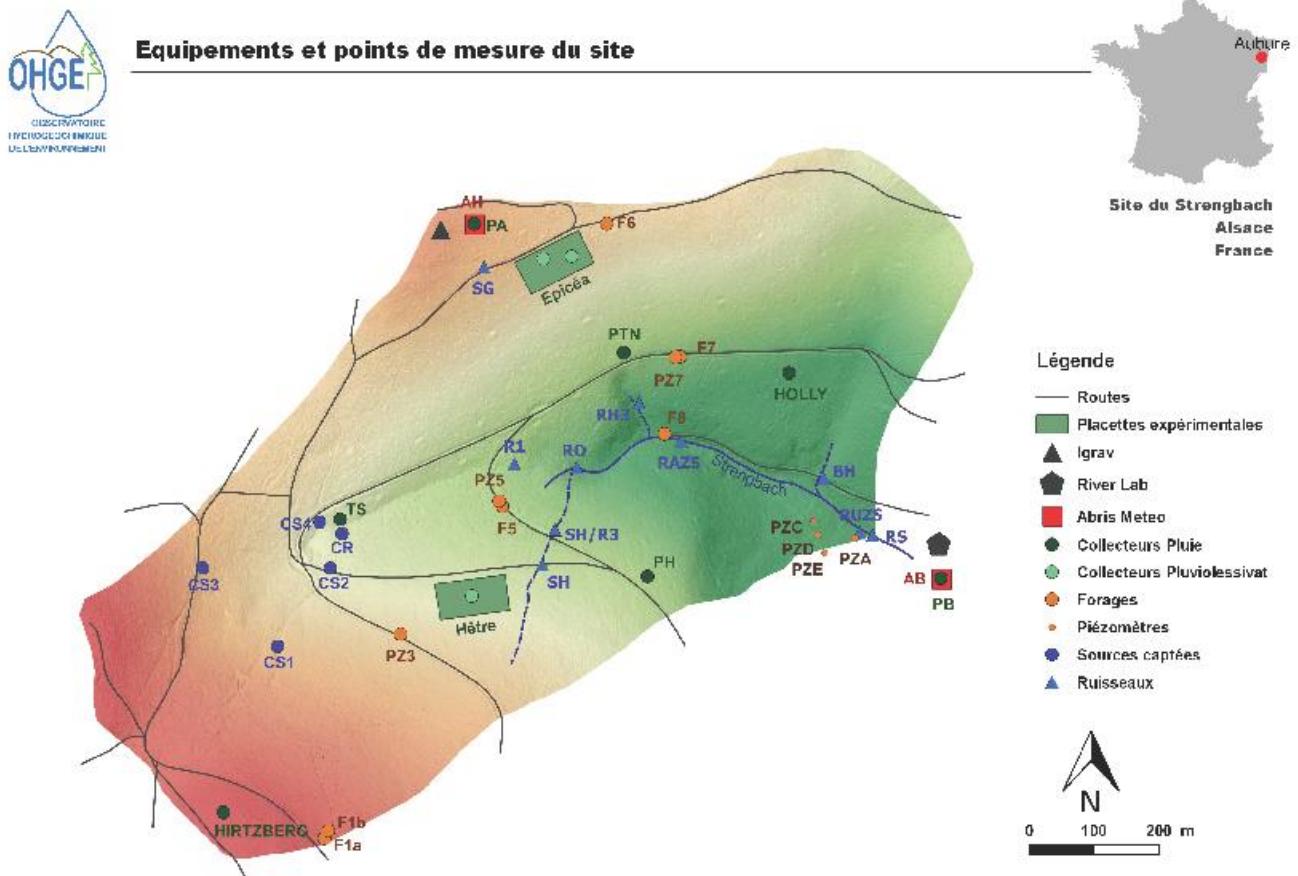


Figure 12: Equipements de l'OHGE sur le bassin versant du Strengbach.

De nombreux forages et piézomètres sont également présents sur le site, permettant ainsi de surveiller le niveau de la nappe et de récupérer des échantillons des zones profondes jusqu'à plus de 100m de profondeur (Figure 12).

A l'exutoire (site RS, Figure 12), un seuil permet de mesurer le débit du Strengbach en continu. Un système de prélèvement automatique permet de suivre l'évolution de la composition du ruisseau, notamment lors de phénomènes de grande intensité comme les crues. Les exportations de flux solides (sédiments de fond et matière en suspension) sont également suivies à l'exutoire du site via des pièges à sédiments et des prélèvements d'eau du ruisseau.

L'OHGE possède deux stations météorologiques (sommet et exutoire) ainsi qu'un réseau de collecteurs de pluie sur l'ensemble du bassin. Ces collecteurs sont couplés avec des pluviomètres à lecture directe. Deux parcelles expérimentales sont dédiées à l'étude des transferts atmosphère/eau/sol/plante, chacune située sur un versant et sous un type d'arbre représentatif du site.

La parcelle appelée VP pour Vieux Peuplement est située sur le versant orienté Nord sous un peuplement d'épicéas d'environ 120 ans en 2020 (Figure 12). Les pluviolessivats y sont collectés chaque quinzaine via de grandes gouttières positionnées sous les arbres.

La parcelle appelée HP pour Hêtre Parcelle sur le versant orienté Sud (Figure 12) est constituée d'un peuplement de hêtres d'environ 180 ans. Comme sur le site VP, les pluviolessivats sont collectés chaque quinzaine via une série de 5 bidons ouverts sous les hêtres.

Les solutions de sol sont échantillonnées dans chacune des parcelles grâce à des plaques lysimétriques situées à 5, 10, 30 et 60 cm de profondeur sous VP et 10 et 70 cm de profondeur sous HP.

## 2. Localisation des sites de prélèvements : équipements et échantillonnages

### 2.1. Stratégie de prélèvement

Dans le cadre de cette thèse, cinq fosses ont été réalisées les 5 et 6 avril 2017. L'objectif était de déterminer une fosse par site (HP et VP) qui serait représentative de l'environnement local. Les sols issus de ces deux fosses ainsi sélectionnées sont destinés aux expérimentations de la thèse.

Les premières fosses ont été creusées sur le site HP avant de faire le site du VP (Figure 12). Les cinq fosses ont été localisées en dehors des zones d'équipement de chaque parcelle pour éviter de perturber les mesures et afin de ne pas creuser à l'endroit d'anciennes fosses d'étude. Une zone de 200 cm sur 80 cm a été délimitée par des piquets afin d'obtenir un rectangle de travail. La localisation des fosses est représentée sur la Figure 15.

Les horizons de litière sont définis en fonction de leurs taux de Matière Organique Fine (M.O.F.). Il s'agit de morceaux de matière organique dont l'origine ne peut pas être déterminée à l'œil nu. Deux niveaux différents d'humus ont été identifiés et collectés ; OL qui correspond à tout ce qui tombe au sol et qui est encore presque intact donc peu dégradé (défini par une M.O.F < à 10 %, non mesuré ici) et OH-OF représentant un humus constitué de litières plus dégradées (défini par une M.O.F > à 10 %, non mesuré ici). L'humus ainsi prélevé a été stocké et pesé dans des sachets en plastique.



Figure 13: Environnement et végétation du site HP (à gauche, sous hêtre) et du site VP (à droite, sous épicéas).

Les fosses ont ensuite été creusées à la pelleteuse jusqu'à plus de 80 cm de profondeur, par tranches de 20 cm, excepté pour la première fosse (STR-HP-F1), où les profondeurs sont de 0-12 cm; 12-20 cm puis de 20 en 20 cm. Chaque godet de pelleteuse a été tamisé via une grille de 4×4cm. Le tamis et le refus du tamis ont été ensuite pesés dans les grands sacs. Une petite partie du sol tamisé à 4 cm est prélevée et est de nouveau tamisée à 4 mm sur place. La fraction comprise entre 4 cm et 4 mm a été gardée, ainsi que celle inférieure à 4mm. En moyenne, il aura fallu 2,5 boites de sol (fraction totale) pour obtenir une boîte de refus tamisé ( $f>4\text{cm}$ ) et deux boîtes de sol ( $f<4\text{mm}$ ). Enfin, les racines trouvées lors du tamisage à 4 cm ont été conservées et pesées pour quantifier la biomasse racinaire.

Afin d'affiner les prélèvements des sols de surface (zone particulièrement réactive), des échantillons supplémentaires ont été prélevés sur chacun des profils finis pour les horizons 0-5 ; 5-10 ; 10-20 cm.



Figure 14: Etape de tamisage à 4 cm à l'aide d'une grille.

Une fois les fosses creusées, les sacs contenant le sol ont été renversés sur des bâches placées à côté des fosses (les fosses n'ont pas été refermées).

Tableau 1: Récapitulatif des données concernant les fosses.

Site	Fosse	Coord. N	Coord. E	Altitude	Date	
<b>STR-HP-F1</b>	HP	F1	48°12.699'	007°11.746'	1052 m	05/04/2017
<b>STR-HP-F2</b>	HP	F2	48°12.679'	007°11.772'	1057 m	05/04/2017
<b>STR-HP-F3</b>	HP	F3	48°12.690'	007°11.793'	1052 m	05 et 06/04/2017
<b>STR-VP-F1</b>	VP	F1	48°12.665'	007°11.866'	1088 m	06/04/2017
<b>STR-VP-F2</b>	VP	F2	48°12.665'	007°11.929'	1088 m	06/04/2017

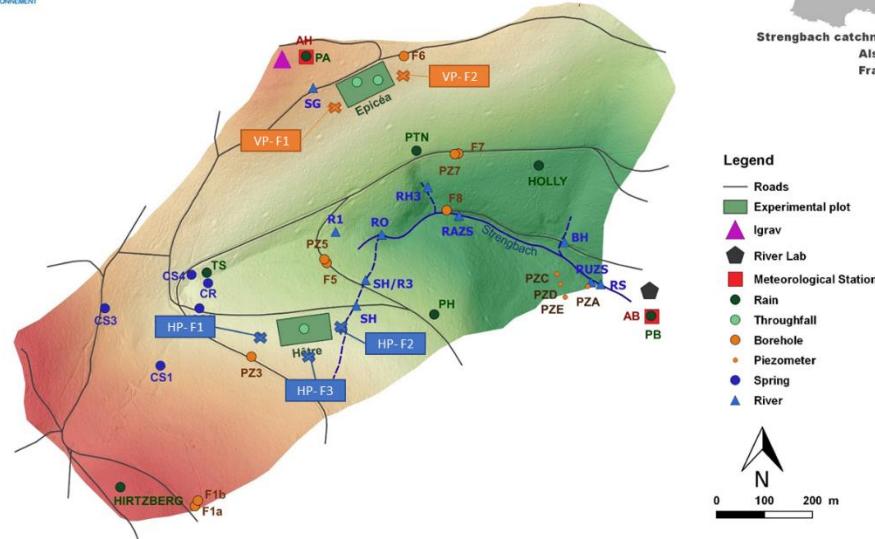


Figure 15: Localisation des cinq fosses sur le bassin versant du Strengbach.

## 2.2. Site HP : fosse HP F1

Cette première fosse, située à l'ouest de l'enclos du site HP (Figure 15), comporte une particularité, puisqu'un premier prélèvement de sol a été fait entre 0 et 12 cm et un second entre 12 et 20 cm de profondeur (contre un seul prélèvement entre 0 et 20 cm de profondeur pour les autres fosses). Il y a donc trois échantillons de sol en plus par rapport aux autres fosses.



Figure 16: Profil de sol de la fosse HP F1.

### 2.2.1. Description morphologique (cabinet Sol Conseil)

Les différentes descriptions morphologiques ont été réalisées le 15/05/2017 par le cabinet Sol Conseil dans le cadre du projet ANR HYDROCRIZSTO, environ un mois après la réalisation des fosses. Le détail complet des descriptions est disponible en annexe (annexe numéro 1).

La description du profil pédologique de la fosse HP F1 est la suivante :

**-2 - 0 cm** : Moder. Humus, noir (N25) ; structure fibreuse (2 à 5 mm) très nette ; meuble, peu friable, très poreux, frais ; très nombreuses racines, horizontales ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (1 cm).

**0 - 5/10 cm** : Ah. Sable argileux, brun foncé (75YR21) ; structure microgrumeleuse (2 mm) nette ; meuble, peu friable, très poreux, frais ; très nombreuses racines, obliques ; 5 à 10 % de graviers et cailloux, transition ondulée (5 cm).

**5/10 - 20/25 cm** : AE. Sable argileux, beige grisé (75YR43) ; structures grumeleuses (2 à 5mm) à polyédrique (10-20 mm) nettes ; peu compact, friable, très poreux, frais ; racines assez nombreuses, obliques ; 10 à 20 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

**20/25 - 50/60 cm** : BPs. Sable argileux à sable, jaunâtre orangé (75YR46) ; structure polyédrique (5 à 10 mm) ; compact, friable, poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; 20 à 30 % de cailloux et de pierres, transition ondulée (10 cm).

**50/60 - 140 cm** : C. Sable, jaunâtre orangé clair (10YR46) ; structure particulière ; compact, friable, très poreux, frais ; pas ou très peu de racines ; 40 à 60 % de cailloux et de pierres.

Il s'agit d'un sol sablo-argileux à sableux, moyennement profond, caillouteux, non battant, peu sensible au tassement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (50-60 cm et plus) sur un granite altéré peu pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure favorable à la prospection racinaire. Sol à potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 80 à 100 mm.

### 2.3. Site HP : fosse HP-F2

Pour cette fosse, la litière a été prélevée un à deux mètres plus loin sur une zone correspondant à la surface de la fosse car la zone entourant la fosse ne comportait aucune végétation.

Lors de la mission du cabinet Sol Conseil, la fosse était remplie d'environ 50 cm d'eau à la suite d'une pluie. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un rocher granitique ou micro-granitique sous ce sol (des filons métriques de microgranite, roche particulièrement peu poreuse, sont décrits sur ce versant). La saturation en eau ne permet pas son étude et cette fosse sera donc exclue car ne correspondant pas aux critères d'étude souhaités



Figure 17: Profil de sol de la fosse HP-F2.

### 2.4. Site HP : fosse HP F3

La fosse HP-F3 (Figure 15) a été creusée sur 40 cm le premier jour avant l'arrêt de la pelleteuse. Le reste de la fosse a été dégagé le lendemain matin.



Figure 18: Profil de sol de la fosse HP-F3.

#### 2.4.1. Description morphologique (cabinet Sol Conseil)

**-1 - 0 cm :** Dysmull Humus, noirâtre (75YR22/32) ; structure microgrumeleuse (1 à 2 mm) très nette ; meuble, peu friable, très poreux, frais ; pas d'éléments grossiers, transition ondulée (1 cm).

**0 – 10/12 cm** : Ah. Sable argileux, brun foncé (75YR21) ; structure microgrenue (2 mm) nette ; peu compact, friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de graviers et cailloux, transition ondulée (2 cm).

**10/12 - 30/35 cm** : AE. Sable argileux, beige grisé clair (75YR43/53) ; structures grumeleuses (2 à 5 mm) à polyédrique (10 à 20 mm) nettes ; peu compact, friable, très poreux, frais ; très nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

**30/35 – 70/75 cm** : BP(s). Sable argileux à sable, beige orangé (75YR46/44) ; structure polyédrique (5 à 10 mm) peu nette ; compact, friable, poreux, frais ; racines assez nombreuses, obliques ; 5 à 10 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

**70/75 - 130/140 cm** : C. Sable, rosâtre (5YR46) ; structure particulaire très nette ; compact, friable, poreux, frais ; racines très peu nombreuses, quelconques ; 40 à 60 % de cailloux et de pierres, transition ondulée (10 cm).

**130 - 150 cm** : CR. Sable, jaunâtre (10YR66) ; structure particulaire ; compact, peu friable, très poreux, frais ; pas de racines.

De même que pour HP F1, il s'agit de sol sablo-argileux à sableux, moyennement profond, caillouteux à pierreux, non battant, peu sensible au tassement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (70-75 cm et plus) sur un granite altéré peu pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure favorable à la prospection racinaire. Sol à potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 80 à 100 mm.

## 2.5. Site VP : Fosse VP – F1

Deux fosses ont été creusées de chaque côté de l'enclos de la parcelle expérimentale VP (Figure 15). Cette parcelle regroupe plusieurs équipements de suivi, avec notamment des collecteurs de litières, de solutions de sols et de pluviolessivat. La fosse VP- F1 a été creusée à l'extérieur ouest de l'enclos, pour éviter de possibles interférences avec les fosses déjà réalisées à l'intérieur de l'enclos.



Figure 19: Profil de sol de la fosse VP F1.

### 2.5.1. Description morphologique (cabinet Sol Conseil)

**-2 - 0 cm** : Moder. Humus, noir (N25) ; structure fibreuse (2 à 5 mm) très nette ; meuble, peu friable, très poreux, frais ; très nombreuses racines, horizontales ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (1 cm).

**0 – 3/5 cm** : Ah. Sable argileux, brun foncé (75YR21) ; structure micro-grumeleuse (2 à 5 mm) nette ; peu compact, peu friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; 5 % de cailloux, transition ondulée (2 cm).

**3/5 – 10/12 cm** : AE. Sable argileux, brun jaunâtre (75R44) ; structure grumeleuse à polyédrique (5 à 10 mm) peu nette ; peu compact, friable, poreux, frais ; racines assez nombreuses, obliques ; 10 % de graviers, transition ondulée (2 cm).

**10/12 – 85/90 cm** : Sal. Sable argileux, rosâtre orangé (75YR44) ; structure polyédrique (15 à 20 mm) ; compact, peu friable, poreux, frais ; racines peu nombreuses, obliques ; 15 à 20 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

**85/90 - 120 cm** : C. Sable, rougeâtre gris (5YR46) ; structure particulaire à continue ; compact, peu friable, poreux, frais ; très peu de racines ; 5 à 10 % de cailloux.

Il s'agit d'un sol sablo-argileux, moyennement profond, peu caillouteux, non battant, peu sensible au tassemement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (85-90 cm et plus) sur un granite altéré peu pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure grumeleuse à polyédrique favorable à la prospection racinaire. Le potentiel forestier du sol est relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 100 à 120 mm.

## 2.6. Site VP : fosse VP F2

Il s'agit de la dernière fosse réalisée au cours de la mission d'échantillonnage. Comme pour les autres fosses, elle a été creusée à l'extérieur de l'enclos, sur le côté est. On peut noter la présence d'un horizon noir localisé à une profondeur de 10-15 cm. Celui-ci pourrait correspondre à l'horizon O initial du profil qui aurait été recouvert par des sols provenant d'une ancienne fosse d'étude. Ce qui semble être confirmé par la géomorphologie détaillée de la pente amont présentant un léger monticule. Ainsi pour ces raisons, cette fosse ne sera pas choisie comme représentative du site VP.



Figure 20: Profil de sol de la fosse VP-F2.

### 2.6.1. Description morphologique (cabinet sol conseil)

**0 - 12/13 cm** : IIA. Sable argileux, beige (75YR33) ; structure grumeleuse (5 à 10 mm) nette ; peu compact, friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (1 cm).

**12/13 - 18/20 cm** : Ah. Sable argileux, brun foncé noirâtre (75YR22) ; structures grumeleuse (5 à 10 mm) à microgrenue (2 mm) nettes ; peu compact, friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (2 cm).

**18/20 - 70/90 cm** : Sal. Sable argileux, beige orangé (75YR44/46) ; structure polyédrique (15 à 30 mm) peu nette ; compact, peu friable, poreux, frais ; racines assez nombreuses, obliques ; 30 à 40 % de cailloux, transition ondulée et oblique (20 cm).

**70/90 - 120 cm** : C. Sable, rosâtre (5YR46) ; structure particulaire ; compact, peu à non friable, poreux, frais ; pas de racines ; 60 à 80 % de cailloux et de pierres, transition ondulée

Il s'agit d'un sol sablo-argileux, moyennement profond, caillouteux, non battant, peu sensible au tassemement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (70-90 cm et plus) sur un granite altéré non pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure grumeleuse à polyédrique favorable à la prospection racinaire. Le sol a un potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 100 à 120 mm.

## 2.7. Choix des fosses à étudier

L'objectif initial était de réaliser trois fosses par parcelle, afin d'avoir une bonne représentativité de la parcelle. Malheureusement, par manque de temps, seulement deux fosses ont été creusées sur le site VP. La fosse VP-F2, situé sur le côté est de la parcelle VP, présente un remaniement important des horizons de surface, probablement due au matériel d'extraction d'une autre fosse situé à moins de deux mètres. Le choix de la fosse à étudier c'est donc porté sur VP-F1.

Pour la parcelle de la hêtraie, la fosse HP-F2 a été éliminée car lors de la mission sol conseil, la fosse était inondée, suggérant la présence d'une couche imperméable en dessous qui n'était pas représentative de la parcelle. Le choix c'est donc porté sur HP-F3, car par sa position centrale et en hauteur par rapport à HP F1, elle est considérée comme plus représentative de la parcelle que HP-F1, situé à l'ouest de l'enclos.

### 3. Développement expérimental

Pour mieux comprendre les processus de lessivage des sols, plusieurs approches complémentaires sont possibles : la modélisation, l'expérimentation et les mesures sur le terrain. Sur le terrain, de nombreux paramètres bio-physiquo-chimiques comme la température, l'acidité, l'activité des micro-organismes ou encore les précipitations sont fortement variables au cours du temps. Pour s'affranchir des variations, une nouvelle étude expérimentale basée sur la reproduction du phénomène de lessivage a été mise en place avec des paramètres fixes au cours du temps, afin de réduire la complexité du problème.

Un premier design expérimental a été réalisé avec des sols provenant de précédentes missions (2013 et 2014) dans le but de tester la validité d'une telle expérience.

#### 3.1. Test de validation du protocole

Le but est d'étudier la validité et la faisabilité du protocole de lessivage des sols proposé. Pour cela, les sols des deux parcelles du Strengbach sont choisis :

- La parcelle VP (Vieux peuplement) Epicéas – versant orienté Nord, exposé Sud. Sol bruns acides
- La parcelle HP (Hêtre Placette) Hêtres – Versant orienté Sud, exposé Nord. Sols ocres podzoliques

De plus, chaque parcelle est divisée en plusieurs horizons. Seul trois horizons seront testés (Tableau 2).

Tableau 2: Liste des sols du Strengbach sélectionnés.

Location	Date de prélèvement	Profondeur	Profondeur moyenne
-	-	cm	cm
VP2	24/10/13	5-10	7,5
VP2	24/10/13	40-45	42,5
VP2	24/10/13	85-90	87,5
HP2	23/10/14	0-5	2,5
HP2	23/10/14	40-45	42,5
HP2	23/10/14	92-97	94,5

Pour tester l'influence de l'acidité de la solution extractante, qui va reproduire l'action de la pluie, deux pH sont utilisés : 3,5 et 4,5 réalisés avec une solution d'acide chlorhydrique. La masse de sol varie également : deux expériences sont conduites avec 2,5 g de sol contre 5g pour les autres. Le but est de voir l'influence du rapport solution/sol. Enfin, pour vérifier la reproductibilité du protocole, certains échantillons seront réalisés en duplicita ou en quadrata.

##### 3.1.1. Listes des expériences, des paramètres et protocole expérimental

Au total, 22 expériences différentes de lessivage de sols ont été réalisées avec le protocole suivant. Pour chaque expérience, 5 g de sol préalablement quartés (2,5g pour deux expériences) sont prélevés et introduits dans un flacon en polypropylène de 50 mL préalablement lavé. 40 mL de solution d'acide chlorhydrique (à pH 3,5 ou 4,5) sont ensuite ajoutés. Les tubes sont agités en continu via un agitateur à vitesse constante. Au bout d'un certain temps T, les tubes sont centrifugés à 4700 tours/min durant 40 minutes. Environ 2 mL de surnageant sont prélevés pour l'analyse du pH et de la conductivité et 4 mL pour la mesure des concentrations via ICP-AES. Le tube est ensuite rebouché et remis à agitation, ou rempli à nouveau de la même solution. Les premiers temps sont courts afin de bien caractériser le

début de l'expérimentation qui correspond à la période la plus dynamique où les paramètres évoluent le plus vite. La liste des différents paramètres utilisés est récapitulée dans le Tableau 3. Au bout de 4 mois, 10 temps d'analyses sont obtenus, notés de T01 à T10 (voir Tableau 4).

Tableau 3: Liste des expériences.

Nom échantillon	numéro	masse de sol prévu	pH solution	Location	Profondeur	duplicata
-	-	g	-	-	cm	#
VP2/5-10/pH3,5/5g#1	S01	5	3,5	VP2	5-10	#1
VP2/5-10/pH3,5/5g#2	S02	5	3,5	VP2	5-10	#2
VP2/40-45/pH3,5/5g#1	S03	5	3,5	VP2	40-45	#1
VP2/40-45/pH3,5/5g#2	S04	5	3,5	VP2	40-45	#2
VP2/40-45/pH3,5/5g#3	S05	5	3,5	VP2	40-45	#3
VP2/40-45/pH3,5/5g#4	S06	5	3,5	VP2	40-45	#4
VP2/85-90/pH3,5/5g#1	S07	5	3,5	VP2	85-90	#1
VP2/85-90/pH3,5/5g#2	S08	5	3,5	VP2	85-90	#2
HP2/0-5/pH3,5/5g#1	S09	5	3,5	HP2	0-5	#1
HP2/40-45/pH3,5/5g#1	S10	5	3,5	HP2	40-45	#1
HP2/92-97/pH3,5/5g#1	S11	5	3,5	HP2	92-97	#1
HP2/92-97/pH3,5/5g#2	S12	5	3,5	HP2	92-97	#2
VP2/85-90/pH3,5/2,5g#1	S13	2,5	3,5	VP2	85-90	#1
HP2/92-97/pH3,5/2,5g#1	S14	2,5	3,5	HP2	92-97	#1
VP2/5-10/pH4,5/5g#1	S15	5	4,5	VP2	5-10	#1
VP2/40-45/pH4,5/5g#1	S16	5	4,5	VP2	40-45	#1
VP2/85-90/pH4,5/5g#1	S17	5	4,5	VP2	85-90	#1
VP2/85-90/pH4,5/5g#2	S18	5	4,5	VP2	85-90	#2
HP2/0-5/pH4,5/5g#1	S19	5	4,5	HP2	0-5	#1
HP2/40-45/pH4,5/5g#1	S20	5	4,5	HP2	40-45	#1
HP2/92-97/pH4,5/5g#1	S21	5	4,5	HP2	92-97	#1
HP2/92-97/pH4,5/5g#2	S22	5	4,5	HP2	92-97	#2

Tableau 4: Liste des analyses effectuées.

Temps	pH	Conductivité	ICP-AES	Anions + C dissous	Remplissage
T01 :5h	✓	✓	✓	✗	✗
T02 :19h	✓	✗	✓	✗	✗
T03 :4j	✓	✓	✓	✗	✓
T04 :5j	✓	✗	✓	✗	✗
T05 :6j	✓	✗	✓	✗	✗
T06 :7j	✓	✗	✓	✓	✓
T07 :8j	✓	✗	✓	✗	✗
T08 :19j	✓	✓	✓	✓	✓
T09 :69j	✓	✗	✓	✓	✓
T10 :113j	✓	✓	✓	✓	fin

### 3.1.2. Résultats des expériences

#### - Stabilité des solutions

Pour tester la stabilité des solutions, plusieurs tubes témoins ont été remplis d'acide chlorhydrique (à pH 3.5 et 4.5) et d'acide oxalique dans le but d'étudier la stabilité et la possible contamination des échantillons. Un échantillon de solution témoin a été prélevé à T1, T4 et T10. Les analyses effectuées ont montré aucune différence de concentration entre les échantillons témoins à différent temps et l'eau ultrapure utilisée pour les expériences. De même, le pH est resté stable autour de la valeur initiale à 3,5.

#### - Perte en masse

La différence de masse entre le sol avant lessivage et après lessivage est en moyenne de 2%. Les résultats sont disponibles dans l'annexe 2.

#### - Triplicata et reproductibilité :

Les échantillons réalisés en duplicata, triplicata et quadricata ont montré une variation inférieure à 10%, même après 113 jours de manipulation. Les écarts mesurés ne sont pas systématiques d'une mesure à l'autre. Par exemple, le duplicata S01 peut avoir une concentration en calcium plus élevé à T01 et plus faible à T02 que le même échantillon S02, comme illustré sur la Figure 21. Comme les écarts entre les différents duplicates ne sont pas systématiques, cela indique que ces variations ne sont pas dues aux conditions initiales (par exemple une masse de sol initial légèrement différente). Il est donc important de réaliser les expériences de lessivage au moins en triplicata, puis de travailler avec la moyenne des trois mesures.

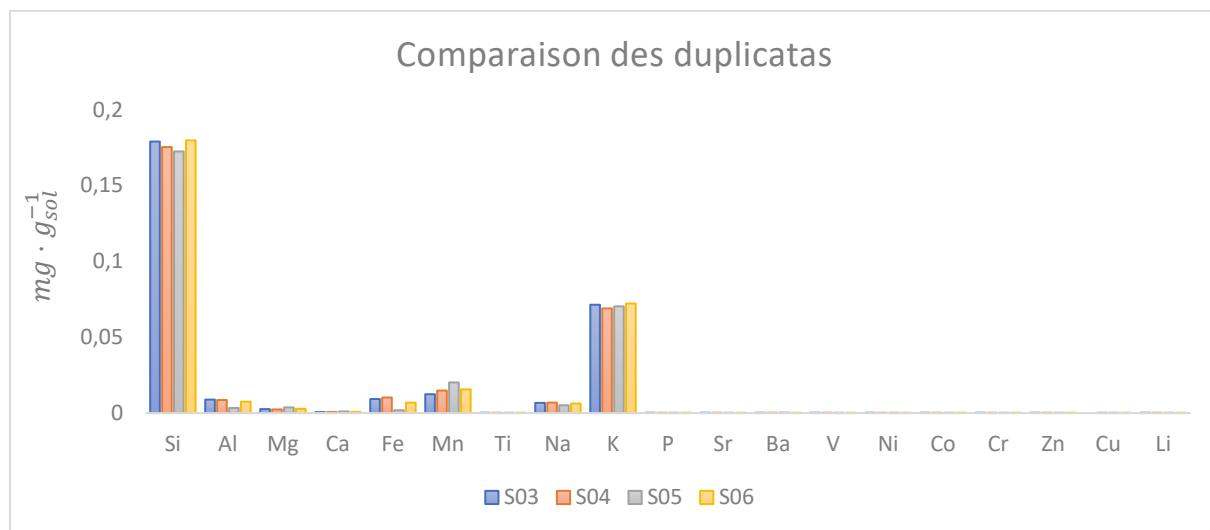


Figure 21 : Concentration mesurée dans la série de duplicata S03, S04, S05 et S06 après 113 jours de manipulation. Les sols ont été préparés de manière identique (5 g de sol du site VP2 provenant de la profondeur 40-45).

- Test de filtration :

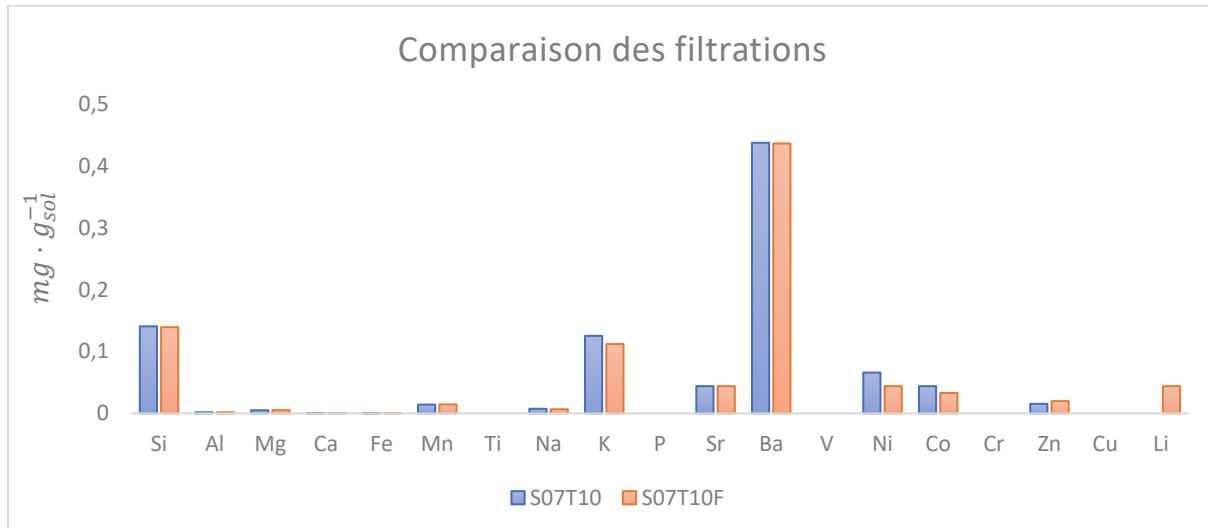


Figure 22: Concentration des majeurs dans les lessivats pour deux échantillons. En bleu, l'échantillon est prélevé directement à la pipette. En orange, l'échantillon est prélevé puis filtré avant analyse. Les deux prélèvements viennent de la même expérience (sol de HP 2 pris dans l'horizon 40-45 cm, avec une solution à pH 3.5).

Des tests de filtrations ont été conduits pour déterminer l'utilité de cette étape lors du prélèvement des solutions dans les tubes. Les filtres utilisés lors de ces tests sont des filtres en nylon de 0,45 µm de diamètre Puradisc 25 de la marque Whatman. Les tests ont montré aucune différence entre les échantillons filtrés et non filtrés, avec un écart en moyenne inférieur à 1% pour les majeurs (Figure 22). Les différents tests de filtrations sont disponibles dans l'annexe 3.

- pH :

Le test effectué avec un pH de 4.5 montre qu'en moyenne, moins de sol est lessivé car les concentrations trouvées dans le lessivat sont plus faibles. Le choix du pH final est donc de 3.5, pour avoir un lessivage plus important et donc des expérimentations moins longues.

### 3.2. Protocole établi et retenu

Cette partie présente le protocole utilisé lors des expérimentations de lessivage des sols. Grâce à l'expérimentation, l'étape de filtration n'a pas été retenue. De même, l'utilisation d'une solution de pH 3.5 permet d'extraire plus d'élément que la solution à pH 4.5, c'est pourquoi la première a été sélectionnée.

Les sols utilisés proviennent des deux fosses qui ont été sélectionnées. Chaque sol est au préalable quarté minutieusement via un diviseur mécanique (échantillonneur à canaux) en plusieurs sous échantillons représentatifs. Des aliquotes sont gardés pour les analyses (DRX, chimie, pédologie) et pour les expérimentations.

Chacune des expériences est réalisée en triplicata afin de tester la reproductibilité des manipulations.

Pour chaque expérience, 4g de sol sont insérés dans un tube Falcon™ (chaque tube est pesé avec et sans sol) auquel on ajoute 40 mL d'une solution acide à pH 3,5. Trois types d'acide différents ont été choisis. L'acide chlorhydrique qui est un acide purement minéral, similaire aux protons qui arrivent via les dépôts atmosphériques, provenant notamment de la décomposition des acides forts ( $H_2SO_4$  et  $HNO_3$ ) issus des émissions anthropiques  $SO_2$  et  $NO_x$  (cf chapitre 1). Dans les sols, l'acidité provient également de la décomposition de la matière organique et des exsudats racinaires. C'est pourquoi, nous avons choisi de tester également des acides organiques tels que l'acide oxalique comme analogue

des molécules exsudées par les racines des arbres (molécules avec deux fonctions acides ; Figure 23) et l'acide acétique (molécule ne portant qu'une seule fonction acide ; Figure 23)

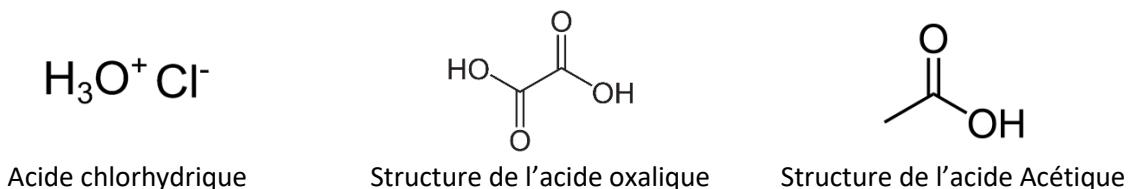


Figure 23: Structure des acides utilisés : acide chlorhydrique, oxalique et acétique.

Pour des raisons techniques de place et de temps, les expérimentations avec les acides organiques n'ont été réalisées que sur les sols sous épiceas.

Tableau 5: Liste des expériences réalisées.

Peuplement	Nom de la fosse	Acides	pH
Hêtre	HP-F3	Chlorhydrique	3,5
Epicéas	VP-F1	Chlorhydrique	3,5
Epicéas	VP-F1	Oxalique	3,5
Epicéas	VP-F1	Acétique	3,5

Pour chaque profil, les sols prélevés aux profondeurs suivantes sont utilisés : 00-05 cm ; 05-10 cm ; 10-20 cm ; 20-40 cm ; 40-60 cm ; 60-80 cm, excepté pour les expériences de lessivage avec l'acide acétique, où seulement les sols prélevés à 00-05 cm ; 10-20cm et 40-60 cm ont été utilisés. Chaque combinaison sol/acide est réalisée en triplicata, pour assurer une bonne reproductibilité. Les tubes sont ensuite agités durant un temps fixé  $\Delta t$  (Tableau 6) dans un agitateur rotatif à vitesse constante et continue.

Tableau 6: Durée d'agitation pour les expériences de lessivage.

Nom	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
Durée	14 h	1 j	3 j	5 j	8 j	12 j	18 j	28 j	48 j	96 j	152 j
$\Delta t$	14 h	20 h	2 j	2j	3 j	4 j	5 j	10 j	20 j	48 j	56 j

Après agitation, chaque tube est centrifugé à 4700 tours/minute pour permettre une sédimentation du sol. Le surnageant est prélevé à l'aide d'une pipette propre dans trois tubes différents en fonction du type d'analyse prévu : 6 mL pour mesurer le pH et la conductivité, 10 mL pour les analyses ICP-AES et ICP-MS, 8 mL pour la chromatographie ionique. Le reste est gardé dans un tube en vue des analyses isotopiques.

Les tubes contenant les sols sont de nouveau remplis avec 40 ml de la même solution acide.

La durée totale de l'expérience est de 56 jours. Les premiers temps sont plus rapprochés afin de bien étudier et de mieux caractériser la période la plus dynamique.

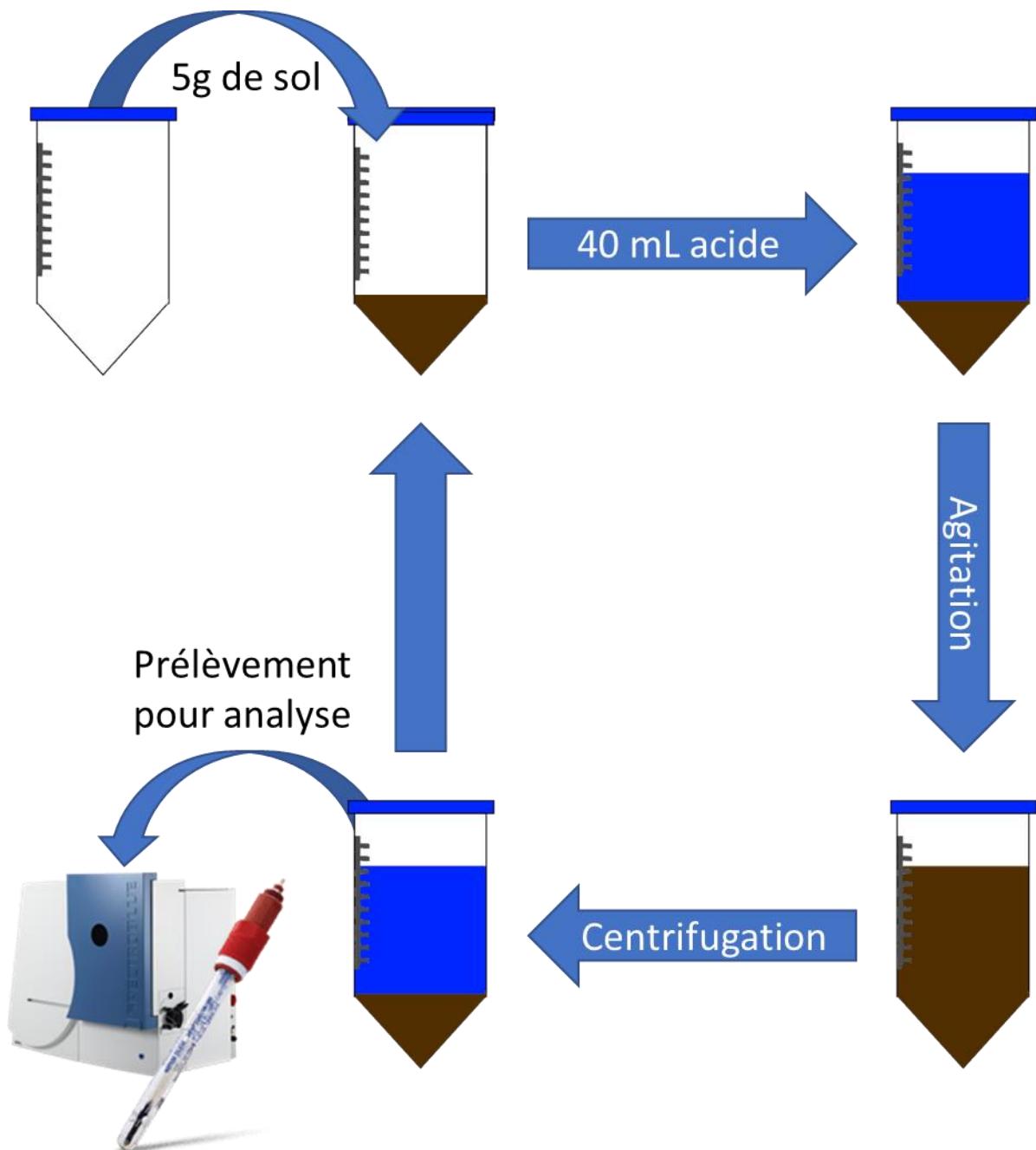


Figure 24: Schéma des expérimentations : 5g de sol sont agités avec 40 mL de solution acide. Après centrifugation, le surnageant est prélevé pour analyse.

## 4. Description des consommables utilisés

### 4.1. Acides et eau Milli-Q®

Les acides utilisés durant les différentes manipulations sont des acides de classe Normapur achetés chez VWR. De plus, l'acide chloridrique (HCl), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) sont mono-distillés dans la salle blanche du laboratoire du LHYGES via un système de distillation DST-1000 de chez Savillex<sup>TM</sup> pour HCl et HNO<sub>3</sub>. Pour l'acide perchlorique, il s'agit d'un système Evapoclean de chez Analab<sup>TM</sup>. Enfin, pour des raisons de sécurité, l'acide fluorique (HF) n'est pas distillé sur place. Il est acheté sous forme supra-pure à 40% chez Merck<sup>TM</sup>.

Des tests de pureté en calcium et en strontium ont été conduits par (Brazier, 2018) via analyse ICP-MS et ICP-AES (voir partie 7.2). Il trouve des concentrations inférieures à 12 nmol· L<sup>-1</sup> en strontium et inférieures à 24 nmol· L<sup>-1</sup> en calcium dans les acides distillés.

L'eau utilisée au cours de cette thèse est de l'eau ultrapure (résistivité 18 MΩ·cm) Milli-Q® issue d'un système Gradient Water Purification System associé à un Elix 15 de Millipore<sup>TM</sup> (Millipore, Billerica, MA, USA). De même que pour les acides, (Brazier, 2018) a conduit des tests sur 150 mL d'eau pour déterminer la concentration des majeurs présent dans l'eau par analyse ICP-AES (voir partie 7.2). Aucune concentration au-dessus du seuil de détection de l'ICP-AES n'a été mesurée, excepté pour le potassium (0,698 nmol· L<sup>-1</sup>).

### 4.2. Matériel, consommable et nettoyage

La précision requise pour les analyses de rapports isotopiques nécessite d'adapter les protocoles pour éviter au maximum les sources de pollutions possibles. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs consommables de laboratoires ont été utilisés :

- Des tubes à centrifuger coniques de 15 et de 50 mL Falcon<sup>TM</sup> en polypropylène
- Des flacons en polypropylène Nalgène<sup>TM</sup> de 0,5 ; 1 et 2 litres.
- Des bêchers et cristallisoirs en verre Duran et Pyrex
- Des pointes de pipettes en polypropylène de 0,2 ; 1 ; 5 et 10 mL de type ep T.I.P.S. Eppendorf<sup>TM</sup>
- Des bêchers Savillex<sup>TM</sup> en téflon-PFA d'une contenance de 7, 30 et 125mL

Pour éviter toute contamination, tout le matériel (excepté les Savillex<sup>TM</sup>) a été lavé selon le protocole suivant :

Le matériel est rincé deux fois à l'eau ultrapure, pour retirer toute trace de poussière. Puis il est plongé dans un bain d'eau ultrapure et d'acide chlorhydrique à 10% en volume, pour dessorber les éléments présents à la surface des plastiques. Le matériel est ensuite rincé deux fois à l'eau ultrapure pour retirer les dernières traces d'acide. Enfin, deux bains de 24h à l'eau ultrapure viennent compléter cette procédure. Chaque matériel est ensuite séché en étuve et conservé à l'abri de la poussière.

Pour les Savillex<sup>TM</sup> en téflon, une autre série de cycles de lavage plus longue a été choisie pour permettre de complètement dessorber le téflon :

Le matériel est rincé une première fois avec de l'eau ultrapure, puis avec de l'acétone. Les Savillex<sup>TM</sup> sont ensuite plongés dans un bain d'eau régale (2/3 d'acide chloridrique pour 1/3 d'acide nitrique) à 130°C pour 24h. Après un rinçage à l'eau ultrapure, les Savillex<sup>TM</sup> sont plongés 24h dans un bain d'HCl à 10 % en volume à 130°C. Le nettoyage est complété par deux bains d'eau ultrapure de 24h à 130°C.

## 5. Analyse chimique des litières

Les litières prélevées ont été minutieusement lavées et rincées à l'eau ultra-pure plusieurs fois pour éliminer les impuretés et les particules de sols qui s'y trouvaient. Les concentrations chimiques dans la litière ont été déterminées par fusion alcaline avec comme agent fondant  $\text{LiB}_2\text{O}_4$ . Ces analyses ont été réalisées au CRPG, Nancy, France, selon le protocole décrit dans (Carignan et al., 2001).

Cette technique permet de faire diminuer le point de fusion en y ajoutant un agent fondant, ce qui permet ensuite de réaliser la mise en solution. Plus de détail sont donnés dans la partie 8.1.

La solution obtenue a été analysée par ICP-OES en utilisant le ThermoFisher radial ICP-OES 6500 pour les majeurs avec une précision de  $\pm 1,5\%$  et pour les traces par ICP-MS X7 ThermoFisher avec une limite de détection (LD) allant de  $0,01 \mu\text{g/g}$  pour Na à  $0,05 \mu\text{g/g}$  pour le Si avec une incertitude associée supérieure à 25% lorsque les concentrations sont proches de la LD. Pour Na, Mg et Ca, l'incertitude était comprise entre 10 et 15 %. Pour K, l'incertitude était comprise entre 10 et 20 % et pour Si entre 2 et 10 %. L'exactitude de la méthode a été contrôlée à l'aide d'un matériau de référence standard pour les épinards® 1570a.

## 6. Méthodes de caractérisation des sols

### 6.1. Préparation des sols

Tous les sols prélevés sur le terrain ont été pesés au laboratoire du LHYGES. Les sols ont été séchés à 60°C, tamisés à 2mm après qu'un aliquote ait été échantillonné pour déterminer la teneur en eau totale par séchage à 105°C. Tous les échantillons de biomasse seront séchés à 65°C durant une semaine pour éviter les moisissures. Le reste des analyses présentées ci-dessous concerne la fraction de sol inférieure à 2 mm.

### 6.2. Granulométrie

Les mesures de granulométries ont été effectuées par le LAS (Arras, France). Les classes granulométriques séparées ici sont les argiles (diamètre inférieur à 2 µm), les limons fins (de 2 à 20 µm), les limons grossiers (de 20 à 50 µm), les sables fins (de 50 à 200 µm) et les sables grossiers (de 200 à 2000 µm). Environ 10 g de sol ont été utilisés après destruction de la matière organique par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La fraction de sable grossier est déterminée par tamisage. La fraction de sable fin est déterminée par passage sur tamis de 50µm et sous un courant d'eau contenant le sol en suspension. La détermination des fractions fines (<50µm) est réalisé à la pipette dite de Robinson par prélèvement successif. La dispersion finale est réalisée par ultrasons après addition d'un dispersant (ici [(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]. La proportion d'argiles dans les sols est déterminée en suivant la norme NF X 31-107.

### 6.3. pH des sols

Deux types de pH ont été mesurés sur les sols. Le premier est le pH eau. Il s'agit d'une mesure de l'acidité après une mise en suspension du sol dans une solution d'eau ultrapure de rapport 1/5 (volume d'eau / volume de sol). Le second est une mesure de l'acidité après mise en suspension du sol dans une solution de KCl à 1 mol/L avec un rapport 1/5 (volume d'eau / volume de sol) afin d'augmenter la force ionique de la solution et stabiliser la mesure de l'activité des protons. La prise d'essai est d'environ 10 g de sol broyé à 2 mm. Les deux procédures sont décrites dans la norme NF ISO 10390 et les analyses ont été effectuées par le LAS (Arras, INRAE, France).

### 6.4. Composition de la phase échangeable

Les agrégats de matière organique, les argiles et, de manière plus générale, les surfaces du complexe argilo-humique sont chargées négativement. C'est ainsi que les cations, comme le Ca, Mg ou K peuvent être retenus et/ou échangés dans les sols. Ainsi le complexe d'échange est une source importante de cations assimilables et biodisponibles pour les végétaux car les liaisons d'échanges sont plus faibles que les liaisons covalentes. La Capacité d'Echange Cationique CEC reflète la quantité totale de sites disponibles sur le complexe argilo-humique. Elle s'exprime en cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup> ou en meq· 100g<sup>-1</sup> (donc en équivalent de charge). La CEC fait ainsi partie des mesures essentielles pour évaluer la fertilité des sols.

Il existe plusieurs protocoles pour mesurer la CEC et caractériser les ions qui la composent. Il est recommandé que cette mesure se fasse au pH de la solution du sol pour éviter la modification des charges variables (Charlet *et al.*, 1999). En général le sol est mis en contact avec un extractant chimique (cobaltihexamine, actéate d'ammonium, chlorure de cuivre, chlorure d'ammonium) qui va saturer la surface du complexe argilo-humique en prenant la place de tous les cations initialement adsorbés. L'extractant est ajouté en excès, pour déplacer l'équilibre dans le sens de la mise en solution des cations. La différence de concentration entre la solution initiale et finale permet d'évaluer la CEC. Il est aussi possible d'analyser la composition chimique et même isotopique de la solution finale afin de caractériser la nature de la CEC.

La nature de l'extractant est importante, elle doit remplacer les cations tout en n'apportant pas d'élément pouvant contaminer la solution extraite.

#### 6.4.1. Chlorure de cobaltihexammine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

La composition de la phase échangeable et de la CEC (Capacité d'Echange Cationique) a été déterminée par extraction au chlorure de cobaltihexammine  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , d'après la norme NF X 31-130 et décrite par Ciesielski et al. (1997). Une prise d'essai de 2,5 g d'échantillon broyé à 2 mm en présence de 50 mL de solution de cobaltihexammine à  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Après agitation 24h, les tubes sont centrifugés et le surnageant est récupéré. Les concentrations en éléments majeurs sont déterminées par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES), par photo-colorimétrie pour la CEC et par analyse du pH pour les  $\text{H}^+$ . Ces analyses ont été réalisées au Las (Arras France). Les concentrations des éléments traces et les rapports isotopiques en Sr ont été déterminés au LHYGES (voir paragraphe 7.2).

D'autres extractants ont également été utilisés au cours de cette thèse pour un exercice de comparaison.

#### 6.4.2. Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ )

Le chlorure de cuivre est un extractant présentant une forte affinité pour la matière organique.

La fraction échangeable est extraite avec une agitation d'une heure de 4 grammes de terres fines sur lesquels 40 mL de chlorure de cuivre à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ont été ajoutés dans un tube à centrifuger de 50 mL. Par la suite, les tubes sont centrifugés pendant 10 minutes à  $4700 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les surnageants sont récoltés, puis filtrés avec des filtres Whatman<sup>©</sup> de porosité 45 micromètres en acétate de cellulose, puis recueillis dans des piluliers, tandis que les sols étaient à nouveau agités avec 40 mL de  $\text{CuCl}_2$ . Après une agitation et centrifugation identique à la première étape, les surnageants sont ajoutés à ceux récoltés précédemment et analysés par ICP-AES.

#### 6.4.3. Acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ )

L'acétate d'ammonium est un extractant présentant la particularité de réaliser l'extraction de la phase échangeable à pH neutre en jouant le rôle de tampon. On parle alors de CEC à pH neutre ou à pH 7. C'est l'ion ammonium qui vient remplacer les cations et les protons sur le complexe argilo-humique.

La fraction échangeable est extraite grâce à 2 agitations successives de 4 grammes de terre fine avec 40 ml d'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) à 1M pendant 24 heures puis pendant 1 heure. Les surnageants sont collectés après centrifugation ( $1500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 15 min) puis filtrés avec des filtres Whatman<sup>©</sup> de porosité 45 micromètres en acétate de cellulose, puis recueillis dans des piluliers. Ce protocole a été adapté de (Bedel, 2015) et de la norme AFNOR X 31-130, méthode Metson.

#### 4.3.1. Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

De même que pour l'acétate d'ammonium, c'est l'ion ammonium qui remplace les cations sur le complexe argilo-humique.

La fraction échangeable est extraite avec une agitation de 4 grammes de terres fines avec 40 mL de chlorure d'ammonium à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un tube de 50 mL pendant 30 minutes, puis cette solution est centrifugée pendant 10 minutes à  $4700 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ . La solution est filtrée avec des filtres Whatman<sup>©</sup> de porosité 45 micromètres en acétate de cellulose, puis recueillis dans des piluliers. Ce procédé est répété deux fois.

## 6.5. Composition chimique des sols et des argiles

Les sols sont réduits en poudre fine et homogène (prise d'essai d'environ 300 mg) puis chauffés à 110 puis 1000°C. Ensuite ils sont mis dans des creusets en platine avec 900 mg du fondant LiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans un four tunnel automatique. Les échantillons sont chauffés durant 60 min à 980 °C. Après refroidissement à température ambiante, la bille de verre obtenue est dissoute avec une solution d'HNO<sub>3</sub> (1 mol/L), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\approx$ 0,5% v/v) et de glycérol ( $\approx$ 10 % v/v) dans le but d'obtenir un facteur de dilution de 333 par rapport à la quantité initialement présente pour la fusion. L'eau oxygénée, permet de stabiliser certains éléments en solution tels que le titane et le glycérol, permet de mouiller le système d'introduction, permettant de réduire la quantité d'élément précipitant et donc d'allonger la durée de vie des appareils (Carignan et al., 2001). Les argiles sont préparées en suivant le même protocole.

La solution obtenue est analysée par ICP-OES pour les majeurs (ICP-OES 6500 radial ThermoFisher) et pour les traces par ICP-MS X7 ThermoFisher avec une précision de l'ordre de 5% à 10%. La limite de détection (LD) de cette analyse varie de 0,001 ppm pour Tm à 11 ppm pour Zn. Ces analyses ont été effectuées au CRPG, Nancy, France.

## 6.6. Diffraction des rayons X

Il s'agit d'une technique qui permet d'étudier la nature des phases cristallisées d'un matériel (ici des sols ou des phases argileuses). Elle utilise l'interaction des rayons X avec la matière au sein d'une structure cristalline. Si les atomes sont arrangés de manière périodique comme dans les cristaux, les rayons X lors de leurs passages peuvent diffracter dans plusieurs directions de l'espace. Dans certaines directions, les ondes électromagnétiques se renforcent (interférences constructives), dans d'autres elles s'annulent (interférences destructives). Les directions constructives appelées pics de diffractions, sont reliées directement au paramètre physico-chimique du cristal par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \times \sin(\theta)$$

Avec :

n l'ordre de diffraction

$\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique

d la distance interréticulaire entre les deux plans cristallographiques

$\theta$  l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffraction

En mesurant l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence des rayons X, il est alors possible de remonter à la structure cristalline.

Chaque phase cristalline a un ensemble de pics caractéristiques qui lui sont associés. L'ensemble de ces pics forme un diffractogramme qui est unique à chaque cristal, ce qui permet son identification. Le diffractogramme d'un mélange de phases sera le résultat de la superposition des diffractogrammes et donc des pics de chacune des phases en présence. Néanmoins, cette méthode ne fonctionne pas pour les phases cristallines sous-représentées (typiquement, moins de 10 %) et les phases amorphes. En effet, sans structure présentant une périodicité spatiale, les rayons X ne diffractent pas, il n'y a donc pas de pic de diffraction.

#### 6.6.1. DRX sur sols totaux

Les sols réduits en poudre sont repartis et pressés de manière aléatoire (sans orientation préférentielle) sur une plaquette. Cette méthode permet de décrire qualitativement les phases cristallines dans l'échantillon.

La composition minéralogique des sols a été évaluée par diffraction des rayons X grâce à un diffractomètre D5000 de la société Bruker AXS localisé au LHYGES. Les sols ont été broyés dans un mortier en agate, puis séchés à 50°C. Les analyses sont réalisées en mode  $\theta/\theta$  en scannant entre 3° et 65°/2θ avec des pas de 0,04° sur un temps de 10 secondes. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre et opère à 40kV et 30 mA.

#### 6.6.2. DRX des phases argileuses

La seconde méthode, dite de la lame orientée consiste à orienter les cristaux de la fraction inférieure à 2µm par rapport au rayon incident. Grâce à cela, les phases cristallines sont orientées selon le plan horizontal ce qui permet de renforcer la diffraction des rayons X selon la famille des plans (00L).

Pour obtenir cette fraction, les sols sont traités avec HCl dilué à 10% pour retirer tous les carbonates puis la fraction argile est séparée par sédimentation selon la loi de Stokes. Ce protocole est une adaptation de (Robert & Tessier, 1974). Certains échantillons étaient riches en matières organiques (HP-F3 00-05 cm ; 05-10 cm et VP-F1 05-10 cm), un traitement préalable au peroxyde d'hydrogène pour éliminer ces molécules a donc été nécessaire afin de pouvoir analyser correctement les phases cristallines présentes dans ces échantillons.

Une fois les argiles isolées, différents traitements sont utilisés (Larque & Weber, 1978; Thiry et al., 2013). En effet, lors de l'analyse du diffractogramme, certains pics de minéraux différents se chevauchent (par exemple la réflexion (001) de la kaolinite à ~7,15 Å qui coïncide avec la réflexion (002) de la chlorite). C'est pourquoi quatre diffractogrammes sont enregistrés pour un même échantillon :

- Essai normal (N) : Mesure de la préparation orientée séchée à l'air libre,
- Après traitement à l'éthylène-glycol (G) : Les lames sont placées une nuit dans un dessicteur en atmosphère d'éthylène-glycol. Ce traitement a pour but de faire « gonfler » les feuillets smectiques par introduction, dans l'espace interfoliaire, de molécules d'éthylène glycol de grosse taille. Il est généralement pratiqué sur la préparation orientée déjà analysée dans les conditions normales,
- Après traitement à l'hydrazine (H) : Les lames sont placées une nuit dans un dessicteur en atmosphère d'hydrazine – monohydrate : Cette saturation a pour but de distinguer la kaolinite en présence de chlorite en faisant « gonfler » les minéraux de la famille du kaolin,
- Après chauffage pendant 4h à 490°C (CH) : la kaolinite est détruite, les vermiculites et les smectites sont déshydratées de façon irréversible.

#### 6.6.3. DRX méthode semi quantitative

Grâce à l'utilisation d'un étalon interne donné, il est possible de l'utiliser comme référence et de déterminer un coefficient d'étalonnage. Cette méthode est dite RIR pour rapport d'intensité de référence. On ajoute généralement 50% de corindon (alumine  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) puis on mesure l'échantillon avec et sans l'étalon. La comparaison directe entre les deux va permettre de déterminer les proportions relatives des autres minéraux par rapport à la hauteur de leurs pics respectifs sur le diffractogramme.

## 6.7. Infrarouge : NIRS et MIRS

Le NIRS (near-infrared spectroscopy) et le MIRS (mid-infrared spectrométrie rares) sont des techniques d'analyses et de caractérisation des sols basées sur le rayonnement infrarouge.

Le rayonnement infrarouge est un rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'onde sont comprises entre 780 et 2500 nm, c'est-à-dire entre la lumière visible et les microondes. Chaque rayonnement électromagnétique est relié à une énergie. Plus la longueur d'onde est courte, plus le rayon est énergétique (par exemple, les rayons gammas). A l'inverse, plus la longueur d'onde est grande, plus le rayonnement est de faible énergie (par exemple les ondes radios).

Les bandes d'absorption dans les domaines infrarouges correspondent à l'excitation de la vibration moléculaire. En effet, les liaisons chimiques d'une molécule ne sont pas statiques. Les atomes oscillent autour d'une position d'équilibre qui correspond à longueur d'onde de la liaison. Il existe plusieurs types de mouvement possible, en fonction de la géométrie de la molécule. Les principaux sont la rotation autour de l'axe de la liaison, l'éirement et la compression.

L'absorption du rayonnement est possible si la fréquence de ce rayonnement est la même que les fréquences de vibration. Dans ce cas, la fréquence de vibration est proportionnelle à la force de liaison, ce qui permet d'identifier les groupes fonctionnels de la molécule ciblé.

Dans le cas des sols, l'utilisation de l'IR est plus complexe, car on n'a plus affaire à une molécule unique, mais de la matière organique composée de nombreuses molécules complexes. L'IR permet alors de donner des indications sur la complexité de la composition de la matière organique et de comparer différent profil entre eux. L'avantage principale du NIRS est qu'il s'agit d'une méthode non destructive (Nduwamungu et al., 2009).

Dans cette étude, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est utilisé pour l'acquisition du spectre infrarouge. Toutes les sources de rayonnement sont envoyées simultanément sur l'échantillon, après être passées dans l'interféromètre. Ce dispositif est composé d'une bande séparative, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Le signal mesuré en fonction du temps par le détecteur, appelé interférogramme, est un graphique de l'intensité de la luminosité en fonction de la position du miroir mobile.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IR) en mode de réflexion totale atténuée (ATR) ont été enregistrés entre 4000 et 700  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre Bruker Vector 22 avec un séparateur de rayon KBr et un détecteur thermique de sulfate de triglycine deutétré (DTGS). La résolution du spectre d'un seul faisceau était de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Un accessoire ATR en diamant à neuf reflets (DurasamplIR™, SensIR Technologies) a été utilisé pour l'acquisition des spectres. L'angle d'incidence était de 45° et l'indice de réfraction du cristal était de 2,4. Le nombre d'interférogrammes bidirectionnels à double face était de 100, ce qui correspond à une accumulation d'une minute. L'enregistrement des spectres, le stockage et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Bruker OPUS 3.1. Les mesures ont été effectuées à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  dans une salle avec air conditionné. Environ 40 mg de poudre préalablement séchée ont été broyés avant introduction pour analyse.

## 7. Analyses des solutions de lessivage

Les solutions qui ont été extraites au cours des 11 temps de l'expérimentation en batch discontinus (Tableau 6) ont toutes été analysées et plusieurs paramètres physicochimiques et isotopiques ont été déterminés.

### 7.1. pH et conductivité

Le pH et la conductivité ont été mesurés à 20 °C.

Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre de type pHM210 meterLab (Radiometer Analytical) équipé d'une électrode Mettler HA406-DXKS8. Le pH-mètre a été étalonné en utilisant des solutions étalon standard à pH 4,00 et 7,00 à 25 °C, permettant d'obtenir une précision de 0,02 unité pH.

La conductivité des solutions a été mesurée avec un conductimètre CDM210 MeterLab (analytical radiometer) équipé d'une électrode CDC 745-9 avec une précision de 0,1 µS/cm.

### 7.2. Mesures élémentaires

Les mesures de concentration élémentaires effectuées au LHYGES ont été réalisées par des spectromètres. Il s'agit du couteau suisse de l'analyse, permettant d'analyser un nombre varié d'échantillons.

Pour mesurer les concentrations majeures dans les solutions, nous avons utilisé une ICP-AES. Il s'agit d'un spectromètre d'émission optique (Atomic Emission Spectrometer raresy). Les différents atomes de l'échantillon passent dans un plasma induit (Inducted Coupled Plasma) où ils sont ionisés, c'est-à-dire qu'ils gagnent en énergie. En perdant de l'énergie lors du retour à l'état fondamental, les atomes vont émettre des photons avec une longueur d'onde caractéristique de l'élément analysé. L'intensité émise est directement proportionnelle à la concentration. L'ICP-AES utilisée est une ICP-AES Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES – Thermo Fisher Scientific®, Waltham, MA avec une incertitude de ±2%.

Pour les éléments traces, nous avons utilisé une ICP-MS Thermo Fisher X Serie II - Thermo Fisher Scientific®, Waltham, MA avec de l'indium comme étalon interne pour une précision de ± 5%. Comme pour l'ICP-AES, les atomes sont ionisés par un plasma induit. L'analyse se fait à l'aide d'un spectromètre de masse. Des champs magnétiques de forte intensité sont appliqués dans des quadripôles pour modifier la trajectoire des ions chargés en fonction de leur masse. On peut donc ainsi facilement séparer les différents atomes en fonction de leur m/z (masse / charge).

Pour valider les mesures réalisées sur l'ICP-AES / ICP-MS, on réalise une étape de calibrage de la machine avant chaque session de mesure afin que les mesures en coups·s<sup>-1</sup> puissent correspondre à une concentration. Pour cela, on utilise une gamme étalon de 5 standards, préparée à partir d'une solution commerciale multi élémentaire (Analab-STD-213). Cette gamme étalon est mesurée en début et en fin de session. De plus, un blanc et des standards sont également mesurés tous les dix échantillons pour pouvoir quantifier la dérive de l'appareil (due par exemple à l'encrassement des cônes de l'ICP-MS).

### 7.3. Mesure du COD

Le carbone organique dissous (COD) est un paramètre important dans le suivi de la chimie de l'eau. Le COD est la fraction du carbone organique total définie comme celle qui peut passer à travers un filtre dont la taille varie généralement entre 0,22 et 0,7 micromètres [1] La fraction restant sur le filtre est appelée carbone organique particulaire (POC). Le COD est abondant dans les d'eau douce. En général,

les composés de carbone organique sont le résultat de processus de décomposition de la matière organique morte, y compris les plantes et les animaux.

Le COD a été déterminé par un analyseur de carbone organique (Shimadzu TOC-5000A). Pour cela, les échantillons sont acidifiés avec du HCl 2N. Le gaz présent est extrait pour retirer toute trace de gaz inorganique. Les échantillons sont brûlés à 680°C dans une combustion catalytique pour transformer la matière organique en CO<sub>2</sub> qui est ensuite analysé par un détecteur infrarouge, avec une précision de 5 à 10 % et une limite de détection de 0,1 ppm.

#### 7.4. Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique qui se base sur la séparation des éléments en fonction de leurs différences d'affinité pour une phase stationnaire. En fonction du choix de la phase stationnaire et de l'éluant (phase mobile), il est possible de séparer différents types de mélange.

Les deux types de chromatographie ionique sont l'échange d'anions et l'échange de cations. Dans le mode échange de cations, la phase stationnaire est chargée négativement et les molécules chargées positivement sont attirées sur la phase stationnaire. La chromatographie par échange d'anions, fonctionne de manière inverse : la phase stationnaire est chargée positivement et les molécules chargées négativement sont attirées sur la phase stationnaire. Elle est souvent utilisée pour la purification des protéines et l'analyse de l'eau. Les molécules hydrosolubles et chargées, telles que les protéines, les acides aminés et les peptides, se lient à des fragments chargés de manière opposée en formant des liaisons ioniques avec la phase stationnaire insoluble. La phase stationnaire équilibrée est constituée d'un groupe fonctionnel ionisable dans lequel les molécules ciblées d'un mélange à séparer et à quantifier peuvent se lier en passant à travers la colonne - une phase stationnaire cationique est utilisée pour séparer les anions et une phase stationnaire anionique est utilisée pour séparer les cations.

Lorsque les anions/cations arrivent en sortie de colonne, ils sont mesurés par une simple mesure de conductivité électrique qui va varier en fonction des ions séparés.

Les anions analysés sont F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La colonne et la pré-colonne utilisées (phase immobile) sont de type Dionex<sup>®</sup> IonPack AS18-AG18 avec un suppresseur électrochimique ASRS 300. Les cations analysés sont Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. La colonne et la pré-colonne utilisées sont de type Dionex<sup>®</sup> IonPack CS16-CG16 avec un suppresseur électrochimique CSRS 300. La justesse et la reproductibilité des résultats sont vérifiées par un standard certifié Environment Canada BIG-MOOSE 02 et par une eau minérale pour la répétabilité (Mont Roucous). Les limites de détection varient en fonction des ions mais sont en général de l'ordre de 5×10<sup>-4</sup> mmol·L<sup>-1</sup>.

## 8. Analyses isotopiques

### 8.1. Préparation des échantillons

Pour déterminer les rapports isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , les sols totaux, les solutions échangeables, les solutions de lessivage et les phases argiles ( $< 2 \mu\text{m}$ ) ont été attaqués et digérés durant plusieurs semaines avec plusieurs acides (HF, HNO<sub>3</sub> et HCl) dans des savillex<sup>TM</sup>, selon plusieurs protocoles.

- Solutions de lessivage, solution échangeable

Les solutions lixivierées étaient d'abord évaporées puis dissoutes en deux étapes, d'abord avec un mélange de HCl/HNO<sub>3</sub> puis avec du HF durant 24h sur plaque chauffante. Les solutions échangeables ont été préparées selon le même protocole, mais avec 5 semaines de digestion, en raison de la difficulté de digestion causée par la molécule de cobaltihexamine.

- Echantillons solides : sol total et argiles

Les échantillons solides (sol et argiles) ont été digérés en utilisant un mélange de HCl, HNO<sub>3</sub> et HF au CRPG, à Nancy. Après évaporation, ils ont été solubilisés dans 1 mL de HNO<sub>3</sub> à 0.5 mol/L.

- Litières :

Les litières ont été préparées à partir des solutions obtenues décrite dans le chapitre 2 partie 5. Une fois évaporé, le résidu est remis en solution avec 1 mL de HNO<sub>3</sub> à 0.5 mol/L.

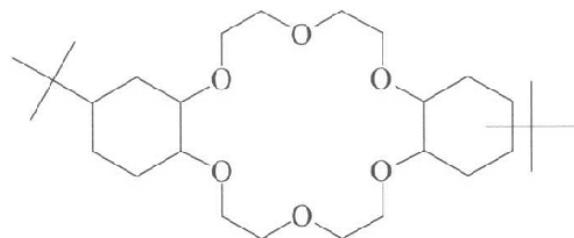
### 8.2. Purification des échantillons

La purification a pour objectif d'isoler et de purifier au maximum l'élément dont on veut mesurer les isotopes, ici le Sr. On utilise pour cela des résines échangeuses d'ions qui vont permettre de séparer les éléments sur le même principe que la chromatographie ionique. Une phase mobile, l'éluant, entraîne les éléments. En fonction de leurs affinités avec la résine, certains éléments seront retenus, d'autres non. Les protocoles sont établis de manière à avoir la meilleure purification et le meilleur rendement.

Pour cela, des colonnes réalisées à partir de pipette pasteur en polyéthylène haute densité ont été préparées contenant une résine échangeuse d'ion haute densité.

La purification du Sr a été conduite par chromatographie avec 0,05N HNO<sub>3</sub> sur résine Eichrom's Sr spec resin 50-10 mesh, en utilisant le protocole établi par (Horwitz et al., 1991, 1992). Le rendement de cette purification est entre 88 et 92 %. Cette résine est constituée d'un éther couronne qui possède une forte affinité pour le strontium lorsqu'il est conditionné avec du HNO<sub>3</sub> dont la concentration est supérieure à 3 N (Figure 25).

4,4'-(5')-di-t-butylcyclohexano  
18-crown-6



Diluent: 1-octanol

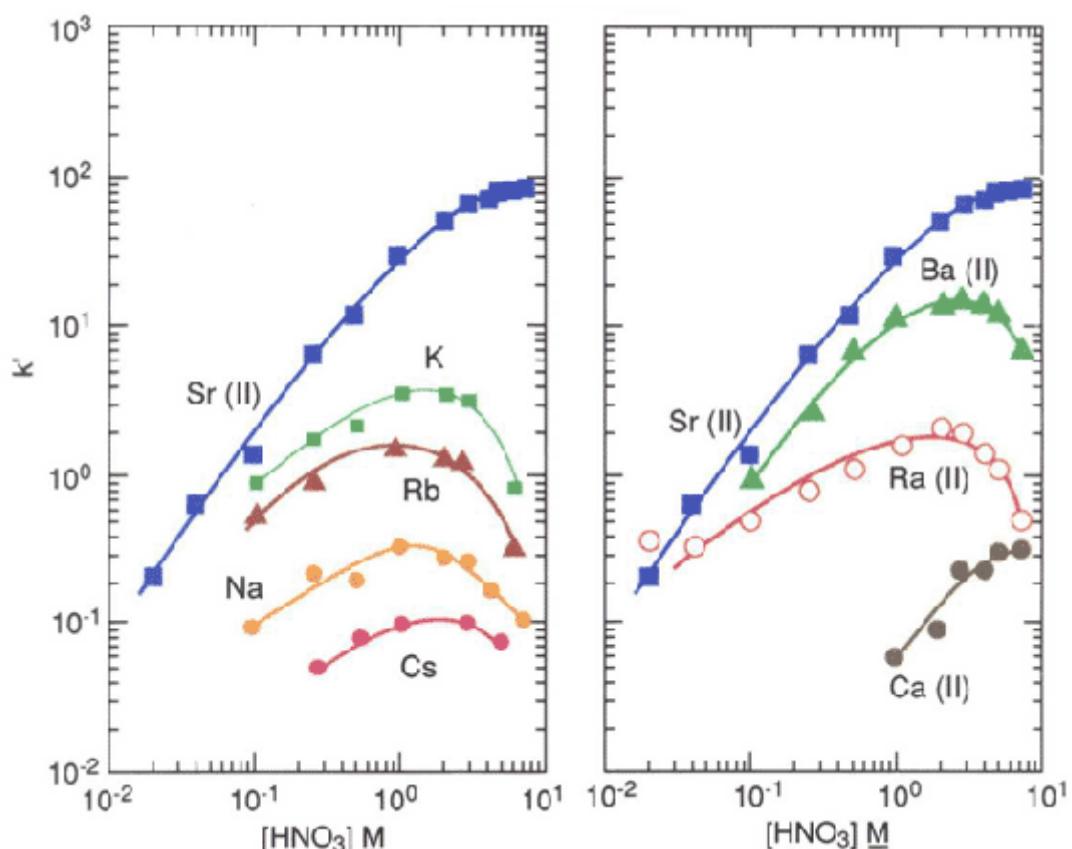


Figure 25: (En haut) Structure de l'éther couronne qui compose la résine Sr-spec. (En bas) Courbe de rétention de différents éléments en fonction de la concentration en HNO<sub>3</sub> (Source: Eichrom™).

### 8.3. Analyse des échantillons par MC-ICP-MS

Après purification, les échantillons sont évaporés à 80°C. Le résidu sec est ensuite repris dans 2 mL de  $\text{HNO}_3$  à 0.5 mol·L<sup>-1</sup>. Le volume introduit pour la mesure varie en fonction de la concentration initiale en strontium, le but étant d'obtenir une quantité d'environ 200 ng en strontium par analyse.

Les rapports isotopiques ont été déterminés par MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune<sup>TM</sup>) au LHyGeS, France. La précision et la justesse des analyses sont déterminées par l'analyse d'un standard international de carbonate de strontium, le SRM987. La valeur certifiée par le NIST (National Institute for Standards and Technology) est de 0,710250. La valeur moyenne mesurée du standard sur le Neptune<sup>TM</sup> est de 0,710256 ± 28 (N=64, mesuré entre le 02 mai 2014 et le 11 août 2019, Figure 26).

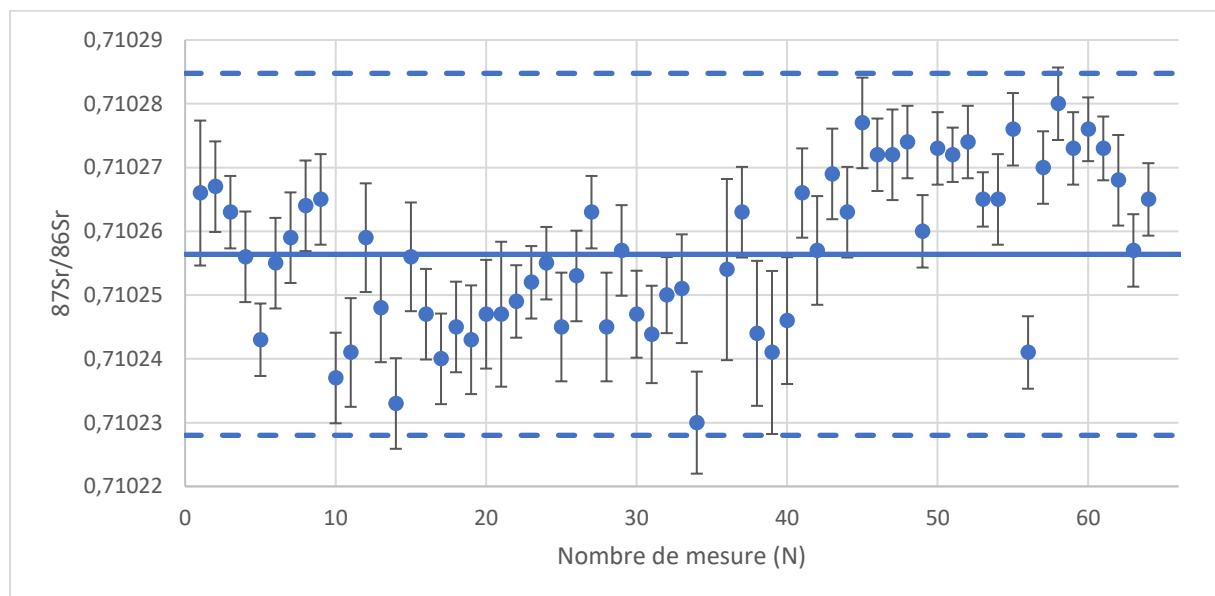


Figure 26: Mesure du rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pour le SRM987. En trait plein, la valeur moyenne, en pointillés, 2SD. Chaque valeur mesurée du standard est indiquée par les points avec les barres d'erreurs correspondantes.

## 9. Imagerie

### 9.1. Micro-fluorescence X

La fluorescence des rayons X est une technique non destructive qui permet d'avoir un aperçu de la composition élémentaire d'un échantillon. Les atomes bombardés par les rayons X réémettent de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique caractéristique de l'atome excité. L'analyse de ce rayonnement donne accès à la composition en élément fluorescent, c'est-à-dire tous les éléments compris entre le beryllium et l'uranium sur une profondeur d'environ 10 µm. A l'aide d'un balayage X/Y, il est possible d'établir une cartographie de la surface de l'échantillon. La surface des échantillons doit donc être lisse. Pour ce faire, le protocole utilisé est le suivant :

Les grains de sol sont déposés dans un moule qui est ensuite rempli de résine époxy. Le tout est délicatement mélangé pour ne pas avoir d'amas de matière, pour que la résine englobe bien chaque grain et pour éviter la formation de bulle d'air. Après 24 heures de polymérisation, les plots sont retirés des moules puis dressés sur un lapidaire pour retirer la couche d'époxy qui cache la matière à observer. Enfin, les plots sont polis sans eau sur du papier de verre en commençant au P180 (pour un diamètre moyen des grains de 80 µm), avec changement de papier de verre régulier dû à l'encrassement. L'étape est répétée avec des papiers de verre de plus en plus fins (classification standard ISO 6344 : P320 / P600 / P800 / P1000 / P1200 / P2400 / P4000).

Des cartes chimiques (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr) ont été obtenues en utilisant un spectromètre à micro fluorescence X ( $\mu$ -XRF) Bruker M4 Tornado. Ce  $\mu$ -XRF est équipé d'une source d'anode au Rhodium fonctionnant sur 400µA avec une tension d'accélération de 50kV. Pour chaque carte, l'échelle de couleurs correspond à l'intensité des lignes K $\alpha$  des différents éléments. Les temps mesurés étaient compris entre 8 et 12 heures pour assurer un rapport signal/base maximal, même pour les éléments les plus légers.

### 9.2. MEB

En complément à la DRX, une approche d'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer et d'identifier des phases minérales, même mineures et/ou amorphes. Par ailleurs il est également possible de déterminer la composition chimique de ces phases, ce qui aide à leur caractérisation.

Le MEB est une technique d'imagerie permettant d'obtenir des images de l'ordre du micromètre. Un canon à électrons émet un fin faisceau qui vient balayer la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et la matière arrache des électrons de la surface du solide. On parle alors d'électrons secondaires de basse énergie. Ces électrons sont ensuite captés puis amplifiés, pour obtenir un signal qui est directement lié à la nature de l'échantillon (composition) et à sa topographie. En balayant la surface, il devient alors possible d'obtenir une image en deux dimensions de la surface du solide.

Par ailleurs, nous avons réalisé des cartes chimiques de zones de différentes dimensions, sur des plots en résine dans lesquels les échantillons de sol ont été mélangés.

Les images obtenues, combinées aux cartes de répartitions chimiques ont permis de déterminer des surfaces minérales. Ces informations sont fondamentales car elles sont des paramètres d'entrée cruciaux dans la modélisation de la dissolution et de la réactivité minérale en général.

Le MEB a permis à déterminer la surface géométrique de deux manières : par la mesure directe et la mesure par cartographie.

## Bibliographie

Asael, S. (1990). Analyse structurale de quelques peuplements forestiers du bassin versant du Strengbach~Aubure (Haut-Rhin). *DEA de Biologie Forestière*.

Bedel, L. (2015). *APPROCHE ISOTOPIQUE POUR TRACER LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS DANS DEUX ECOSYSTEMES FORESTIERS DU PLATEAU LORRAIN, DEVELOPPE SUR DES SOLS POLYCYCLIQUES* par LEA BEDEL.

Bonneau, M. (1994). The weathering project in the Strengbach catchment Vosges, France. *INRA Ž*.

Boutin, R., Montigny, R., & Thuizat, R. (1995). Chronologie K-Ar et 39Ar/40Ar du métamorphisme et du magmatisme des Vosges. Comparaison avec les massifs varisques avoisinants. *Géologie de La France*, 1, 3–25.

Brazier, J. (2018). *Rôle des phases minérales des sols en tant que réservoirs de nutriments : approche expérimentale (abiotique), en milieu naturel et multi-isotopique (isotopes stables Ca-Sr)*. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg.

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., & Yeghicheyan, D. (2001). Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS : A Study of Geochemical. *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 187–198.

Ciesielski, H., Sterckeman, T., Santerne, M., & Willery, J. P. (1997). Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17(33), 1–7. <https://doi.org/10.1051/agro:19970101>

Dambrine, E., Le Goaster, S., & Ranger, J. (1991). Croissance et nutrition minérale d'un peuplement d'épicéa sur sol pauvre. II: Prélèvement racinaire et translocation d'éléments minéraux au cours de la croissance. *Acta Oecologica*: (1990), 12(6), 791–808.

Dambrine, E., Pollier, B., Poszwa, A., Ranger, J., Probst, A., Viville, D., Biron, P., & Granier, A. (1998). Evidence of Current Soil Acidification in Spruce Stands in the Vosges Mountains, North-Eastern France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 105(1), 43–52. <https://doi.org/10.1023/A:1005030331423>

El Gh'Mari, A. (1995). *Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation*.

Fichter, J., Turpault, M. P., Dambrine, E., & Jacques Ranger. (1998). Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma*, 82(4), 295–314. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00106-7)

Fichter, J., Turpault, M. P., Dambrine, E., & Ranger, J. (1998). Mineral evolution of acid forest soils in the strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). *Geoderma*, 82(4), 315–340. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00107-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00107-9)

Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., de Dreuzy, J. R., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., ... Zitouna, R. (2018). OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone Journal*, 17(1), 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>

Horwitz, E. P., Chiarizia, R., & Dietz, M. L. (1992). A NOVEL STRONTIUM-SELECTIVE EXTRACTION CHROMATOGRAPHIC RESIN\*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(2), 313–336. <https://doi.org/10.1080/07366299208918107>

Horwitz, E. P., Dietz, M. L., & Fisher, D. E. (1991). Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether. *Analytical Chemistry*, 63(5), 522–525. <https://doi.org/10.1021/ac00005a027>

Larque, P., & Weber, F. (1978). Techniques de Préparation des Minéraux Argileux en Vue de l'analyse par Diffraction des Rayons-X. *Notes Techniques de l'Institut de Géologie, Université de Strasbourg*, 1–33.

Le Goaster, S., Dambrine, E., & Ranger, J. (1991). Croissance et nutrition minérale d'un peuplement d'épicéa sur sol pauvre. I: Evolution de la biomasse et dynamique d'incorporation d'éléments minéraux. *Acta Oecologica*, 12(6), 771–789.

Nduwamungu, C., Ziadi, N., Parent, L.-É., Tremblay, G. F., & Thuriès, L. (2009). Opportunities for, and limitations of, near infrared reflectance spectroscopy applications in soil analysis: a review. *Canadian Journal of Soil Science*, 89(5), 531–541.

Pierret, M. C., Cotel, S., Ackerer, P., Beaulieu, E., Benarioumlil, S., Boucher, M., Boutin, R., Chabaux, F., Delay, F., Fourtet, C., Friedmann, P., Fritz, B., Gangloff, S., Girard, J.-F., Legtchenko, A., Viville, D., Weill, S., & Probst, A. (2018). The Strengbach Catchment: A Multidisciplinary Environmental Sentry for 30 Years. *Vadose Zone Journal*, 17(1), 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0090>

Pierret, M. C., Viville, D., Dambrine, E., Cotel, S., & Probst, A. (2019). Twenty-five year record of chemicals in open field precipitation and throughfall from a medium-altitude forest catchment (Strengbach - NE France): An obvious response to atmospheric pollution trends. *Atmospheric Environment*, 202(December 2018), 296–314. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.026>

Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., & McNutt, R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, 170(1–4), 203–219. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00248-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00248-X)

Probst, A., Fritz, B., & Stille, P. (1992). Consequence of acid deposition on natural weathering processes: field studies and modelling. *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, –WR-7/Park City/Utah/USA/13–18 July*.

Probst, A., Fritz, B., & Viville, D. (1995). Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the strengbach catchment (Vosges Mountains, France). *Water, Air, & Soil Pollution*, 79(1–4), 39–59. <https://doi.org/10.1007/BF01100429>

Probst, A., Party, J. P., Fevrier, C., Dambrine, E., Thomas, A. L., & Stussi, J. M. (1999). Evidence of Springwater Acidification in the Vosges Mountains (North-East of France): Influence of Bedrock Buffering Capacity. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(3), 395–411. <https://doi.org/10.1023/A:1005156615921>

Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B., & Dambrine, E. (1992). Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, & Soil Pollution*, 62(3–4), 337–347. <https://doi.org/10.1007/BF00480265>

Robert, M., & Tessier, D. (1974). Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. In *Ann. Agron.* (Vol. 25).

Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., Martineau, N., Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., & Martineau, N. (2013). *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes*.

Viville, D., Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M. C., & Gangloff, S. (2012). Erosion and weathering fluxes in granitic basins: The example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena*, 92, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.12.007>

Viville, Daniel, Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M. C., & Gangloff, S. (2013). Erosion and weathering fluxes in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Bodenkultur*, 64(3–4), 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.12.007>

von Eller, J.-P. (1961). Les gneiss de Sainte-Marie-aux-Mines et les séries voisines des Vosges moyennes. *Mémoires Du Service de La Carte Géologique d'Alsace-Lorraine*.

Zeller, B. (1998). *Contribution à l'étude de la décomposition d'une litière de hêtre, la libération de l'azote, sa minéralisation et son prélèvement par le hêtre (Fagus sylvatica L.) dans une hêtraie de montagne du bassin versant du Strengbach (Haut-Rhin)*.



---

---

## Chapitre 3 : Caractérisation des sols du Strengbach

---



## Table des matières

1.	Etude et caractérisations des sols du Strengbach via l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	92
1.1.	Principe de la méthode.....	92
1.2.	Les spectres infrarouges .....	95
1.3.	Analyse en composante principale des spectres infrarouges .....	97
1.4.	Factor map.....	98
2.	Microfluorescence rayons X .....	101
2.1.	Principe et but .....	101
2.2.	Images obtenues.....	102
2.3.	Algorithme de nettoyage des cartographies.....	103
2.3.1.	Image en couleurs et détourage .....	103
2.3.2.	Conversion en niveau de gris .....	103
2.3.3.	Réalisation de l'histogramme.....	104
2.3.4.	Binarisation .....	104
2.3.5.	Image finale binaire .....	105
2.3.6.	Comparaison et corrélations entre les différents éléments.....	105
2.4.	Heatmap des sols.....	106
3.	Conclusion .....	109
	Bibliographie.....	110

# 1. Etude et caractérisations des sols du Strengbach via l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

## 1.1. Principe de la méthode

L'utilisation NIRS (*Near InfraRed Spectrométrie raresy*) pour étudier les sols est une technique encore peu utilisée en routine dans les laboratoires du fait de la complexité des spectres. Pourtant, elle peut apporter de nombreuses informations : humidité du sol, composition et complexité de la matière organique, taille des particules, capacité d'échange cationique et composition minéralogique. Cette méthode présente également l'avantage d'être non destructive.



Figure 27: Les différentes zones du spectre lumineux.

Les rayonnements dans le domaine de l'infrarouge peuvent être absorbés de manière sélective par les molécules qui composent le sol. L'énergie transportée par ces rayonnements est ensuite réémise par des changements d'état vibratoire, rotatoire ou encore des changements de conformation de la molécule organique en fonction de la nature des liaisons chimiques qui la composent.

Pour chaque longueur d'onde dans le proche et le moyen infrarouge, le spectromètre enregistre la réponse de l'échantillon (Réflectance, R). La réflectance est ensuite convertie en absorbance :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{R(\lambda)}\right)$$

L'ensemble des absorbances en fonction de la longueur d'onde correspond au spectre. Chaque spectre correspond à une empreinte unique reflétant la composition du sol.

La complexité des spectres obtenus augmente avec la complexité du matériau analysé. Si pour une molécule organique pure, il est possible de relier les différentes bandes du spectre aux différentes fonctions, cela n'est pas possible pour un sol. Pour contourner ce problème, deux approches sont possibles :

- Des approches statistiques (analyses multi-variées) sont développées pour progresser dans l'exploitation des spectres (Bertrand and Dufour 2006).
- Des approches expérimentales, pour tenir compte des variations incontrôlées inhérentes à l'expérimentation, en utilisant des gammes d'étalonnage pour la propriété étudiée et des comparaisons avec des étalons (Bertrand and Dufour 2006).

Pour étudier les sols et la matière organique qui le compose, il existe deux types de spectromètre infrarouge. Le premier utilise un prisme, ce qui permet de faire varier la fréquence du rayon incident en fonction de la position du prisme. Le second, le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier envoie simultanément toutes les longueurs d'ondes sur l'échantillon puis décompose le signal obtenu grâce à la transformée de Fourier.

Avant d'être exploités, les spectres infrarouges sont soumis à divers pré-traitements et corrections pour atténuer ou éliminer les interférences présentes sur les spectres, que ce soit le bruit lié au conditions expérimentales ou le bruit lié à l'appareil de mesure.

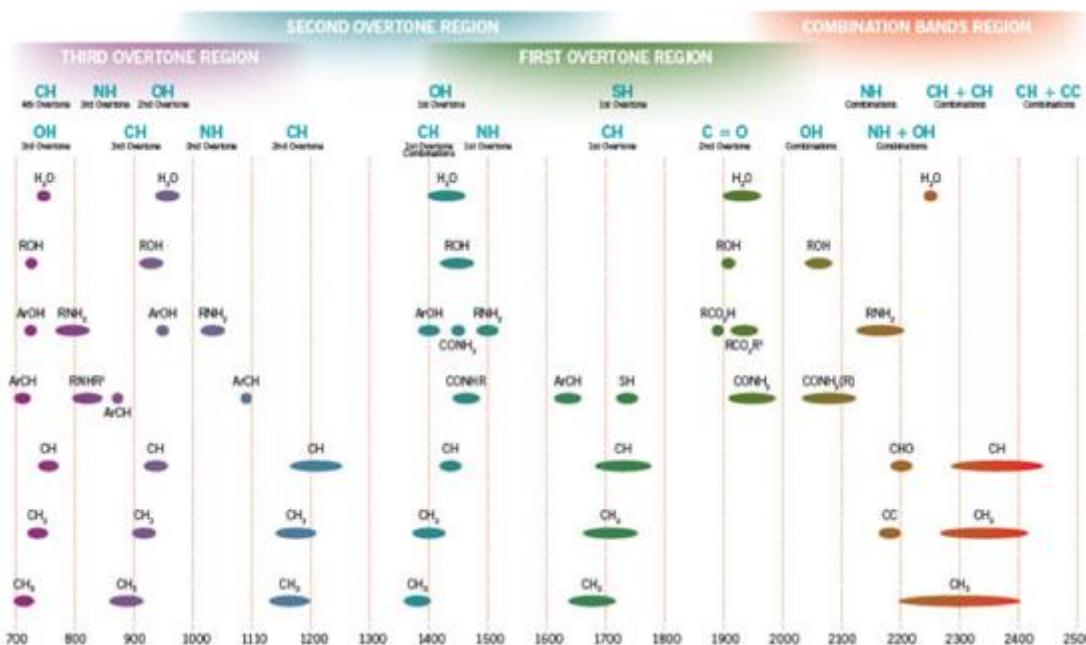


Figure 28: Bande d'analyses majeures et positions relatives des pics pour les absorptions des principales fonctions organiques en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Source ASD Inc.

On distingue trois types de réflexion : la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse ou de diffusion et la réflexion de volume.

La réflexion diffuse est définie comme une modification de la direction du rayonnement électromagnétique lorsque celui-ci atteint une surface. La direction du rayonnement dépend de la rugosité de la surface. Pour éviter un maximum de perte, la surface des échantillons est lissée au maximum afin d'avoir une surface la plus plane possible.

La réflexion est spéculaire lorsque le rayon incident ne donne qu'un seul rayon réfléchi. L'énergie du rayon incident se transmet entièrement dans le rayon réfléchi. Cependant, une petite partie des rayons incident est diffusée, en fonction de la qualité de la surface. Dans la loi de Beer-Lambert, le phénomène ajoute un facteur multiplicatif  $k$  qui augmente le trajet optique.

Enfin, la réflexion de volume est identique à la réflexion spéculaire mais celle-ci se produit à l'intérieur du matériau, généralement en présence de discontinuité ou de défaut.

Ces différents types de réflexion, illustré sur la Figure 29 sont pris en compte dans l'étalonnage de l'appareil, avec une mesure du bruit de fond et une mesure sur un produit étalon.

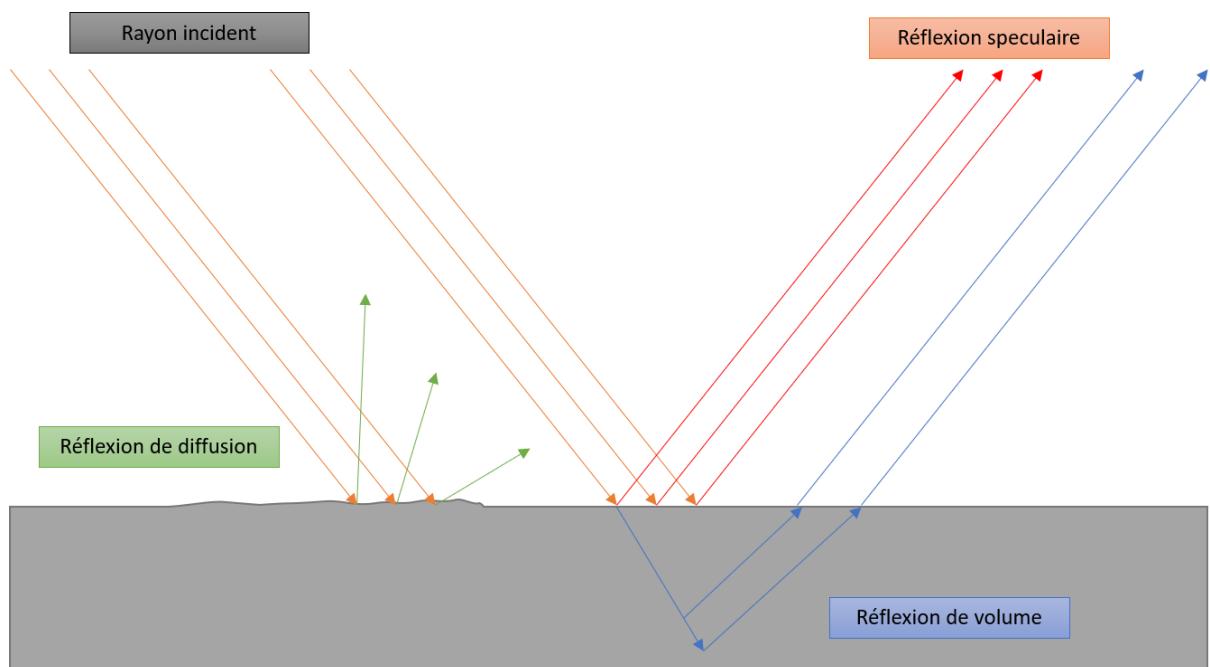


Figure 29: Illustration des différents types de réflexion possible d'un rayon infrarouge sur le sol.

## 1.2. Les spectres infrarouges

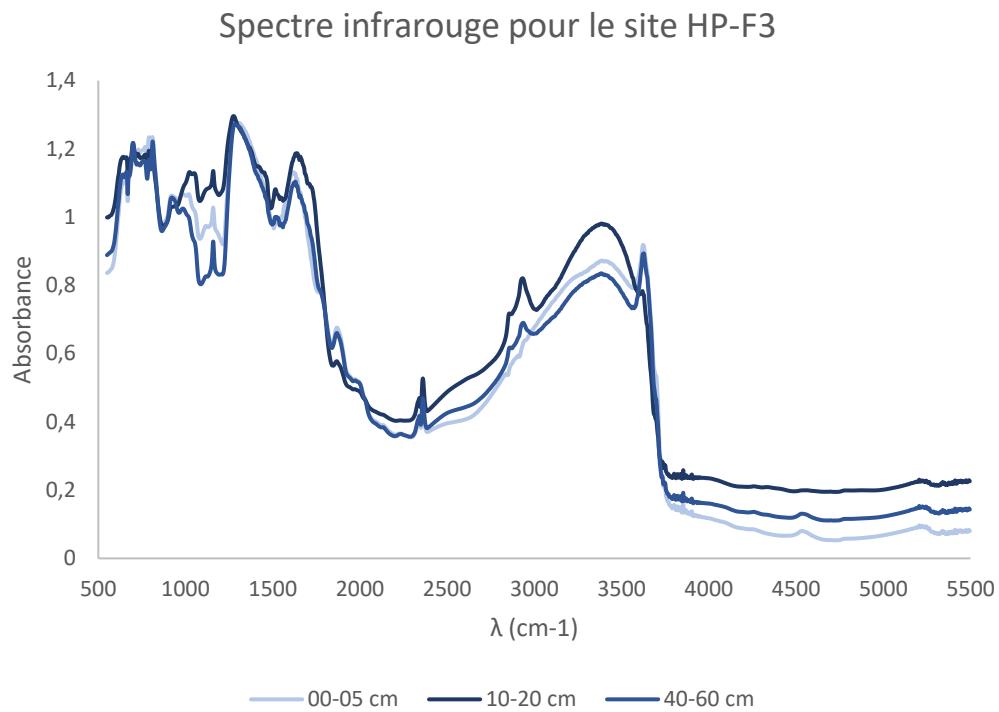


Figure 30: Spectre infrarouge des sols du Strengbach, après correction du bruit. Le sol de la fosse HP-F3 est analysé à trois profondeurs différentes : 00-05 cm; 10-20 cm et 40-60 cm. Chaque horizon est analysé en triplicata et la moyenne des trois absorbances est représentée en fonction du nombre d'onde.

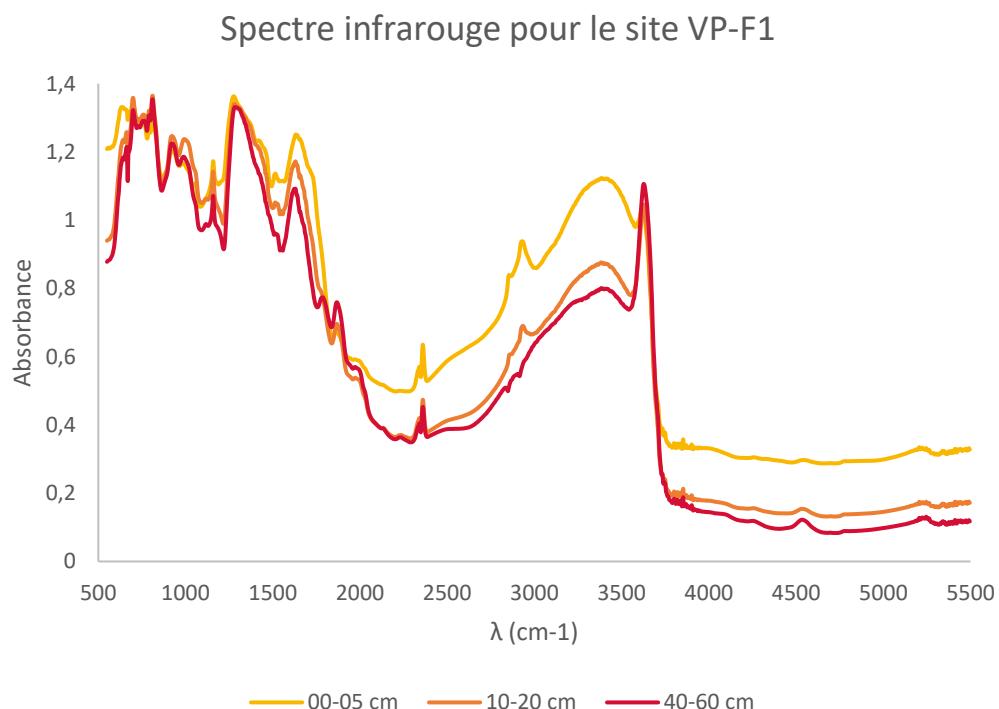


Figure 31: Spectre infrarouge des sols du Strengbach, après correction du bruit. Le sol de la fosse VP-F1 est analysé à trois profondeurs différentes : 00-05 cm; 10-20 cm et 40-60 cm. Chaque horizon est analysé en triplicata et la moyenne des trois absorbances est représentée en fonction du nombre d'onde.

Le spectre obtenu avec l'analyse du proche infrarouge présente beaucoup de pics à distribution complexe dus à la nature même du matériau analysé (Figure 30 et Figure 31). En effet, la matière organique des sols est un ensemble de molécules complexes provenant principalement de la dégradation des litières à des degrés et à des stades de transformation variables : depuis les humus, les macromolécules de types acides fulviques, humiques et humines, jusqu'aux molécules de faibles poids moléculaires type acide acétique.

Certains pics caractéristiques peuvent cependant être identifiés. Par exemple, le pic à  $3400\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des groupements alcools et phénols (fonction -OH). Les différentes fonctions identifiables sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7: Groupes fonctionnels pour les deux sites HP/VP à 00-20 cm.

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode	Fonction chimique
<b>3200–3 400</b>	O-H streching	Alcool, phénol, acide carboxylique
<b>1725</b>	C=O stretching	Acide carboxylique
<b>2850</b>	C-H stretching	Alkyl
<b>2920</b>	C-H streching	Alkyl
<b>1400</b>	COO- stretching	Carboxylate
<b>1210</b>	O-H bending	alcool

Les spectres des deux sites sont caractérisés par les mêmes bandes et sont similaires à ceux obtenus par Haberhauer et Gerzabek (1999) qui ont analysé directement des sols forestiers en poudre sans lyophilisation ; aux résultats des expériences sur les sols brûlés (Aurore Vergnoux et al. 2011), aux données recueillies lors du compostage de déchets végétaux (van Praagh et al. 2009) et aux données de (Gangloff et al. 2014) qui a réalisé une étude sur les sols du Strengbach. Une large bande entre 3500 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement des groupes hydroxyles liés et non liés.

À 2920 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , deux bandes sont caractéristiques de la vibration d'étirement des liaisons C-H dans les groupes aliphatiques. La bande à 1725  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement des liaisons C=O dans la fonction acide carboxylique, suggérant la présence d'acide humique/fulvique. Selon (Qiu et al. 2015) Zhou et al. (2010), cette fonction organique pourrait être le résultat de l'hydrolyse du complexe cellulose-lignine. La bande de 1650  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'étirement des liaisons C=C dans les groupes alcènes et aromatiques. La bande de 1400  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la vibration de torsion de l'ion carboxylate (Demiate et al. 2000; Vergnoux et al. 2011). Les bandes comprises entre 1265 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'étirement de la liaison C-O dans l'arylméthyléther dérivé de la lignine (Schwanninger et al. 2004). Une large bande entre 1175 et 1040  $\text{cm}^{-1}$  suggère également la présence de polysaccharides.

Pour le site VP, l'absorbance des échantillons diminue avec la profondeur, ce qui est cohérent avec l'évolution de la matière organique sur ce profil. Pour le site HP, cependant, l'évolution est plus nuancée. Les trois profondeurs étudiées montrent des bandes et des valeurs d'absorption similaires. HP et VP possèdent un taux de matière organique similaire en surface (environ 20%) qui décroît très rapidement avec la profondeur. De plus, le site HP possède plus de matière organique que le site VP pourtant les spectres d'absorptions des sols de VP ont une absorbance plus élevée.

Devant la complexité de l'analyse des spectres infrarouges, une analyse en composante principale est calculée pour faire ressortir les bandes d'intérêt.

### 1.3. Analyse en composante principale des spectres infrarouges

La chimiométrie est la science de l'utilisation des méthodes mathématiques, statistiques et informatiques, qui vise à extraire l'information utile présente dans des données de mesures chimiques. Parmi les méthodes chimiométriques, on trouve l'Analyse en Composantes Principales (ACP), qui donne une description et une modélisation des données spectrales.

Cette méthode permet d'apprécier les différences ou les ressemblances entre les spectres. En effet, une carte factorielle est obtenue, dans laquelle chaque spectre est représenté par un point sur un graphique. L'ACP permet ainsi à des non spécialistes de déterminer la famille de spectres à laquelle appartient celui testé, ou si un échantillon est conforme ou non.

Le principe de l'ACP est de remplacer les variables d'origines (absorbance) fortement redondantes, par des variables synthétiques, les composantes principales. Plusieurs étapes sont nécessaires. On écrit tout d'abord la matrice  $X$  qui représente les  $n$  spectres testés à  $p$  longueurs d'ondes :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & p \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ n & \cdots & p, n \end{pmatrix}$$

Dans cette matrice, le spectre moyen a été préalablement retiré à chaque spectre de départ. Puis, on calcule le produit des matrices :

$$X^t \cdot X$$

Où  $X^t$  représente la transposée de la matrice  $X$ . Le produit de ces matrices (matrice  $pp$ ), est ensuite diagonalisé.

C'est ainsi que l'on obtient  $p$  valeurs propres associées à  $p$  vecteurs propres. Les valeurs propres constituent une nouvelle représentation des spectres de départ, non plus dans une base en longueurs d'onde mais dans une base en vecteurs propres.

Plus la valeur propre est grande, plus la contribution du vecteur propre qui lui est associé est importante. En fait, chaque spectre de départ est, en réalité, une combinaison linéaire des vecteurs propres. Le principe de l'ACP consiste alors à représenter les coefficients sur un graphique où chacune des dimensions correspond à un vecteur propre.

Généralement, on choisit deux vecteurs propres correspondants aux deux valeurs propres les plus élevées. Les spectres peuvent ainsi être regroupés ou non, logiquement, en fonction d'un ou des paramètre(s) qui les différencie(nt) ou les rapproche(nt). L'ACP établit donc un modèle linéaire de décomposition spectrale qui peut avoir un sens pour le spectroscopiste. Les vecteurs propres apparaissent, en effet, comme étant des analogues à des spectres de produits purs. L'ACP permet ainsi une analyse rapide d'échantillons, sans avoir besoin d'attribuer les bandes d'absorption.

## 1.4. Factor map

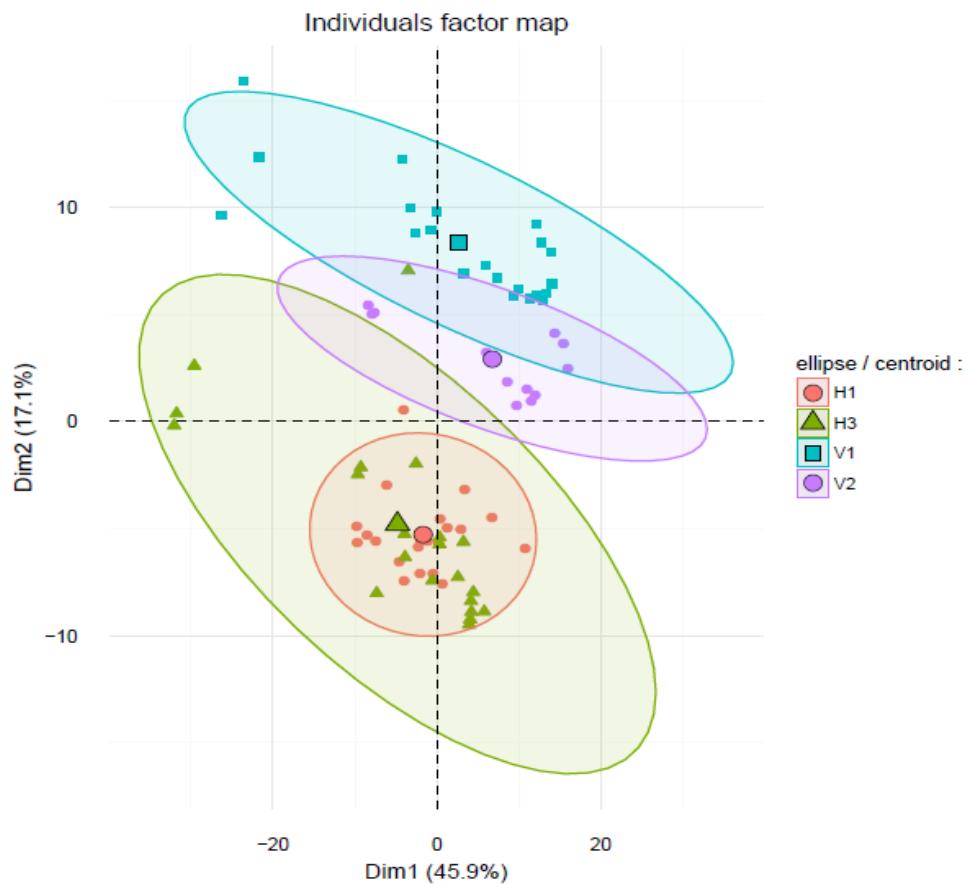
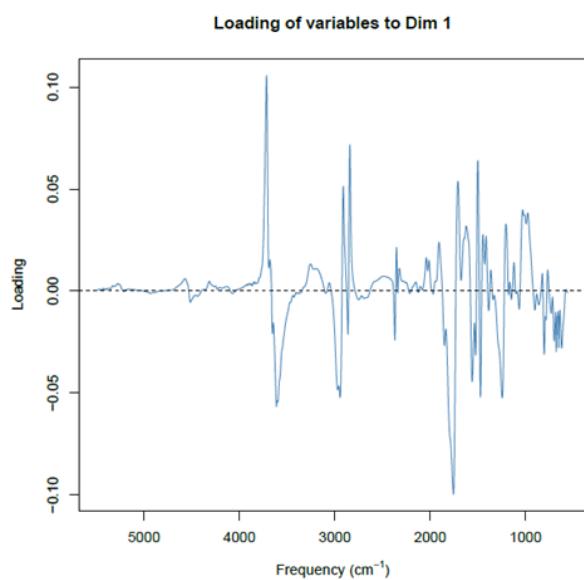


Figure 32: Résultat de l'analyse en composante principale pour chaque spectre infrarouge. Les spectres sont répartis en quatre couleurs : rouge pour HP-F1 ; vert pour HP F3 ; bleu pour VP-F1 et violet pour VP-F2. Chaque barycentre est également indiqué par un symbole en gras.

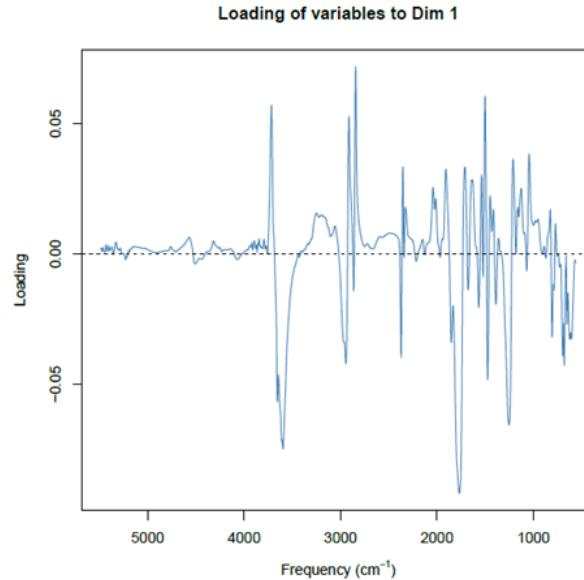
Sur la Figure 32, l'ensemble des données est représenté en fonction des deux dimensions les plus représentatives. L'axe des x est la dimension 2 (la deuxième composante principale) et l'axe des y est la dimension 1 (la première composante principale). Les deux profils de sols du site HP sont proches, ce qui signifie que les sols du site HP sont homogènes, quelle que soit leur localisation. Mais pour le profil des sols de VP, les deux centres géométriques ne sont pas proches. Cela pourrait être dû à une perturbation des sols anciens, liée à des travaux forestiers, qui sont fortement présents pour la zone VP-F2.

Le but dans ce graphique est de trouver la fréquence, qui correspond aux groupes fonctionnels qui permettent de différencier les profondeurs. C'est donc pour cela que l'ACP est le type d'analyse choisie car elle met en évidence de manière plus précise les nombres d'ondes correspondant aux groupes fonctionnels.

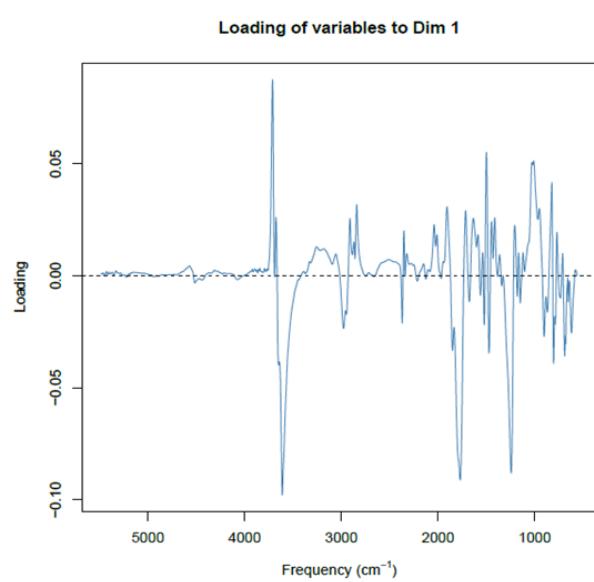
Site HP, profil complet :



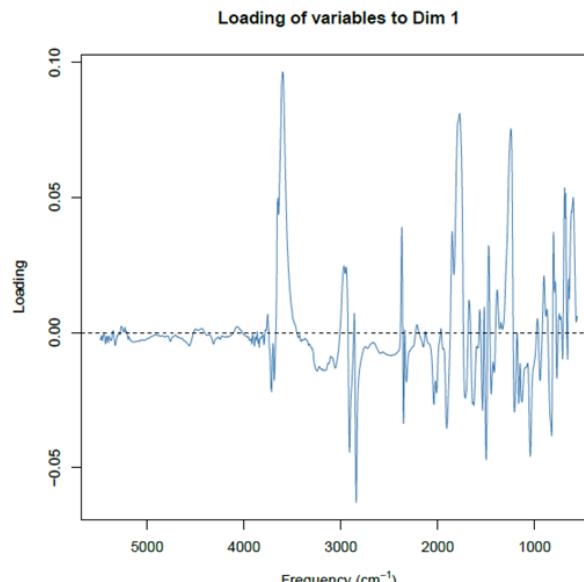
Site VP, profil complet :



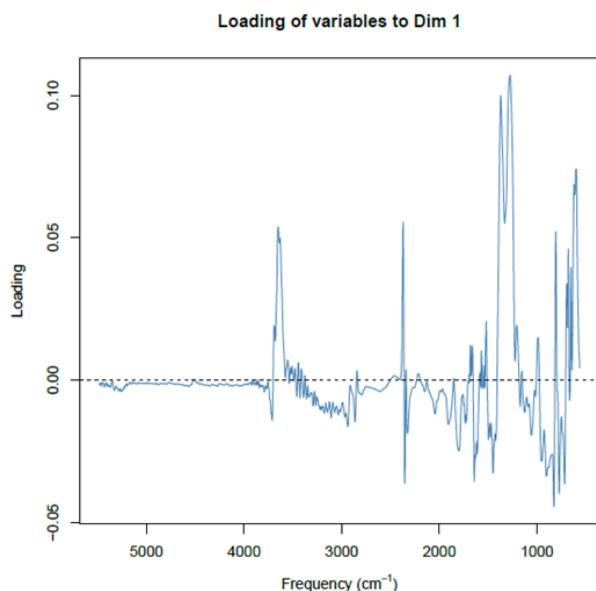
Site HP, surface (00-20 cm) :



Site VP, surface (00-20 cm) :



Site HP, profondeur (40-80 cm) :



Site HP, surface (40-80 cm) :

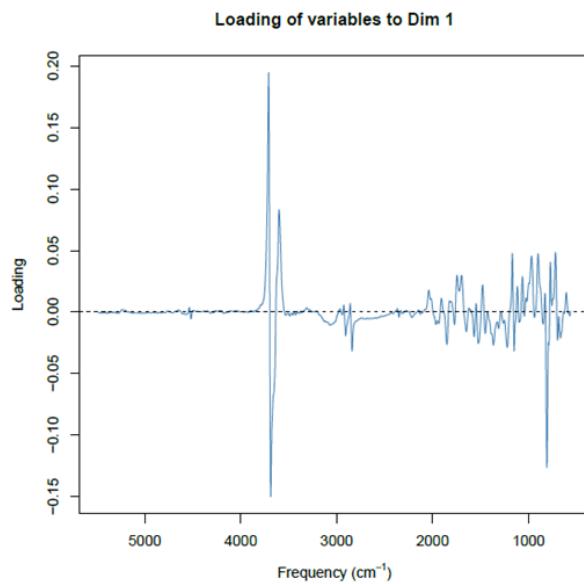


Figure 33: Résultat d'ACP selon différentes configurations.

- Comparaison entre HP et VP

De nouveau, les résultats de ACP des spectres du profil de sol HP et VP sont similaires et les différences se situent au niveau des structures fines, ce qui complexifie l'interprétation. La plupart des bandes identifiées sur les spectres initiaux (Tableau 7) sont confirmées ici.

- Evolutions des sites avec la profondeur

La comparaison des résultats de ACP du spectre de VP surface vs profondeur est en accord avec l'évolution de la matière organique. En effet, le spectre de surface est plus complexe (il possède plus de structure fine), indiquant une plus grande diversité de molécules organiques en surface. En profondeur, le spectre est moins complexe. Sur VP, on retrouve la fonction OH typique des alcools et des acides carboxyliques en surface, mais pas dans l'horizon 40-80. (Tableau 8). On retrouve une tendance similaire sur le site HP. Pour ce site, les halogènes (fluorure, bromure et iodure) sont également dans les horizons en dessous de 40-80 cm et non en surface.

Tableau 8: Fonction identifiée sur les spectres grâce à l'analyse PCA.

Site	Nombre d'onde	Fonction
HP	1243-1247	Fluorides ou alcool, éther, ester, acide carboxylique, anhydrides ou amines
	1471-1475	Fluoride
	2840-2844	Alcyne
	2942-2946	Alcane
VP	3610-3615	Alcool, phénol free
	1249-1253	Alcool, éther, ester, acide carboxylique, anhydrides ou amines
	2838-2844	Aldéhydes ou acide carboxylique
	2940-2944	Alcanes ou acide carboxylique

## 2. Microfluorescence rayons X

### 2.1. Principe et but

La micro-fluorescence des rayons X ( $\mu$ XRF) est une technique d'analyse élémentaire qui repose sur les mêmes principes que la fluorescence des rayons X (XRF). La différence est que la microfluorescence des rayons X a une résolution spatiale avec un diamètre de plusieurs ordres de grandeur plus petits que la fluorescence X conventionnelle. Alors qu'une tache d'excitation plus petite peut être obtenue en limitant le faisceau de rayons X à l'aide d'une ouverture en forme de trou d'épingle, cette méthode bloque une grande partie du flux de rayons X, ce qui a un effet négatif sur la sensibilité de l'analyse des éléments traces. Deux types d'optiques à rayons X existent. Les optiques polycapillaires et les optiques de focalisation à cristal doublement courbé, qui sont capables de créer de petites taches focales de quelques micromètres de diamètre. En utilisant l'optique à rayons X, l'irradiation de la tache focale est beaucoup plus intense et permet une meilleure analyse des éléments traces et une meilleure résolution.

L'échantillon est placé sur une platine motorisée, permettant des mouvements et un balayage. Cela permet de numériser un échantillon et de créer une image radiologique associée à la composition de l'échantillon élémentaire, localisée pour chaque position de l'échantillon (cartographie élémentaire) au niveau du  $\mu$ m.

Le but est d'étudier les changements de composition chimique des sols initiaux et de les comparer avec les sols finaux après expérimentation, afin d'en déduire des informations sur les processus ayant eu lieu au cours du lessivage. Grâce aux cartographies obtenues, il est possible d'étudier la répartition des éléments chimiques dans les sols. Cela permet par exemple de voir s'il y a des éléments chimiques qui sont co-présents dans des minéraux ou phases, indiquant une origine commune. Il est par exemple possible d'identifier des grains d'albite par la co-présence de Na et de Si.

Dans le cadre de cette étude, seuls des échantillons du site VP ont été analysés, avant et après lessivage avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide oxalique.

## 2.2. Images obtenues

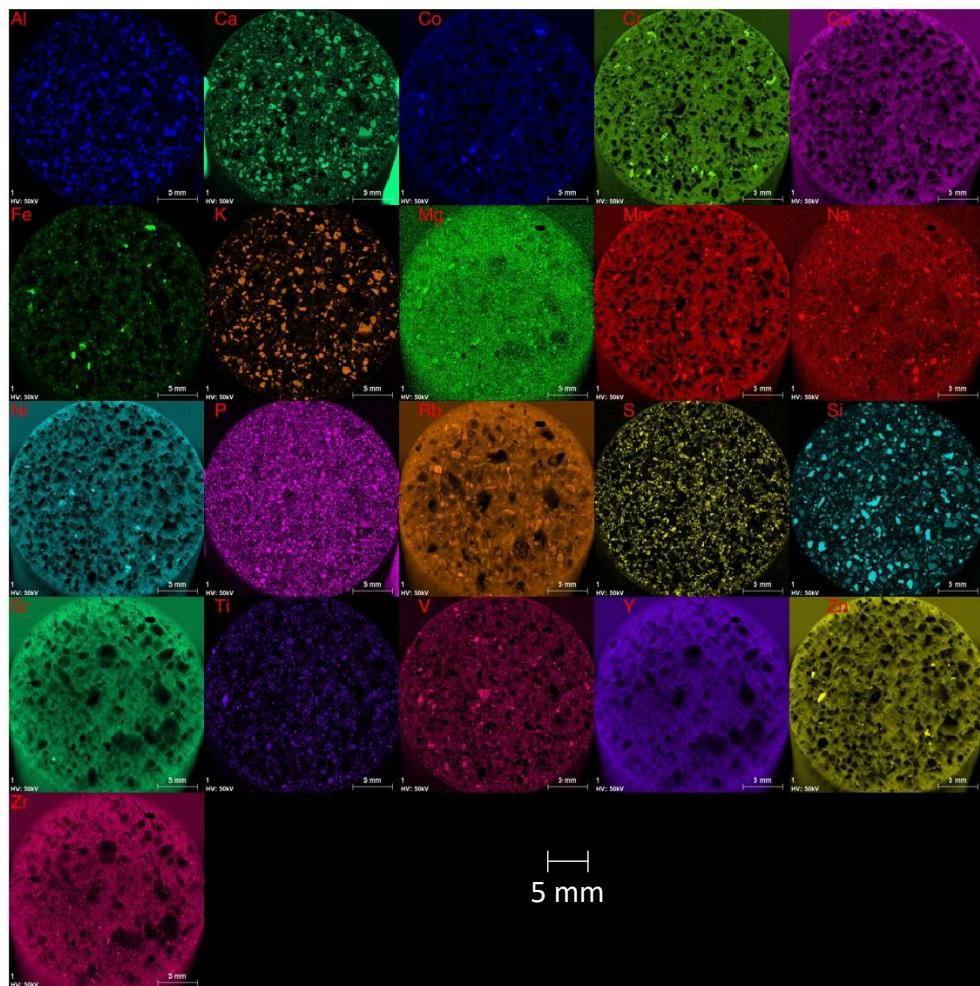


Figure 34: Figure obtenue par fluorescence des éléments pour le sol VP 00-05 cm avant lessivage.

La Figure 34 montre les cartographies obtenues après 8 heures d'analyses. Certains éléments qui fluorescent correctement ressortent distinctement, comme le silicium ou le calcium. Pour les autres éléments, certaines images obtenues sont difficilement exploitable en l'état. Le bruit entraîné par la présence de la résine dans les échantillons, les faibles teneurs d'éléments et les interférences liées aux éléments fluorescents peuvent empêcher une interprétation directe. Les cartographies vont donc être nettoyées grâce à un traitement d'image (Figure 35 et Figure 36).

### 2.3. Algorithme de nettoyage des cartographies

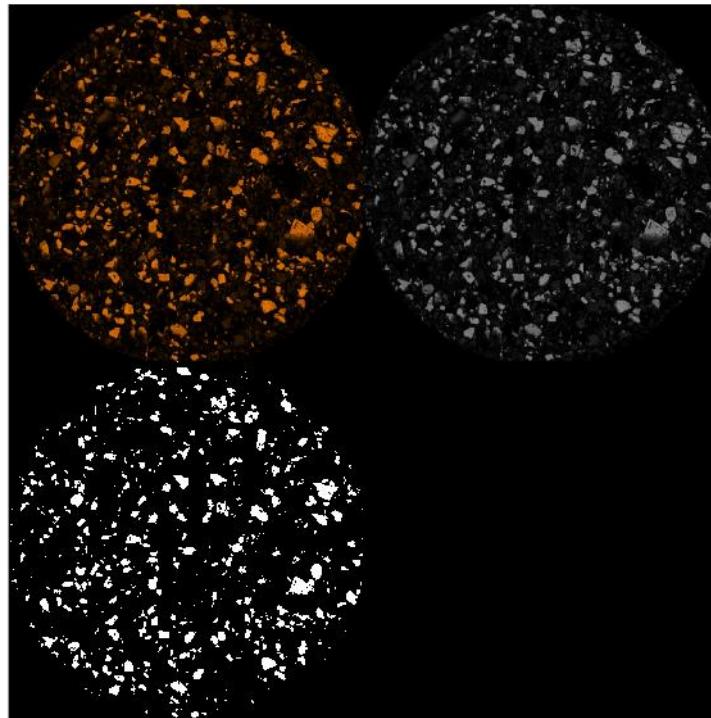


Figure 35: Exemple du potassium pour l'échantillon VP 00-05. En haut à gauche, l'image initiale détournée. En haut à droite, l'image en gris et en bas, l'image binaire.



Figure 36: Algorithme de traitement des images

#### 2.3.1. Image en couleurs et détourage

Le modèle de couleur RVB est un modèle de couleur additive dans lequel les lumières rouge, verte et bleue sont additionnées de façon à reproduire un large éventail de couleurs. Dans notre cas, les valeurs de rouge, vert et bleue étaient codées sur  $2^8$  c'est-à-dire sur 256 valeurs possibles. La première étape est de détourer les images, pour ne garder que la partie qui contient l'échantillon. Cette opération a été réalisée en utilisant la fonction `crop` de Matlab, en prenant un cercle de diamètre égal à l'échantillon et ayant pour centre le centre de l'image.

#### 2.3.2. Conversion en niveau de gris

Pour pourvoir convertir les images en niveau de gris, la fonction `rgb2gray` de Matlab a été utilisée ; `rgb2gray` convertit les valeurs RVB en valeurs d'échelle de gris en formant une somme pondérée des composantes R, V et B :

$$0,2989 \times R + 0,5870 \times G + 0,1140 \times B$$

### 2.3.3. Réalisation de l'histogramme

L'histogramme représente la distribution des pixels possédant une valeur de gris donné. Les valeurs proches de 0 tendent vers le noir et celle proche de 255 tendent vers le blanc. L'histogramme est très utile pour pouvoir séparer le bruit de fond (valeurs très faibles proche de 0) de l'échantillon. Certains éléments ne sont pas identifiables par cette méthode (par exemple le Ti).

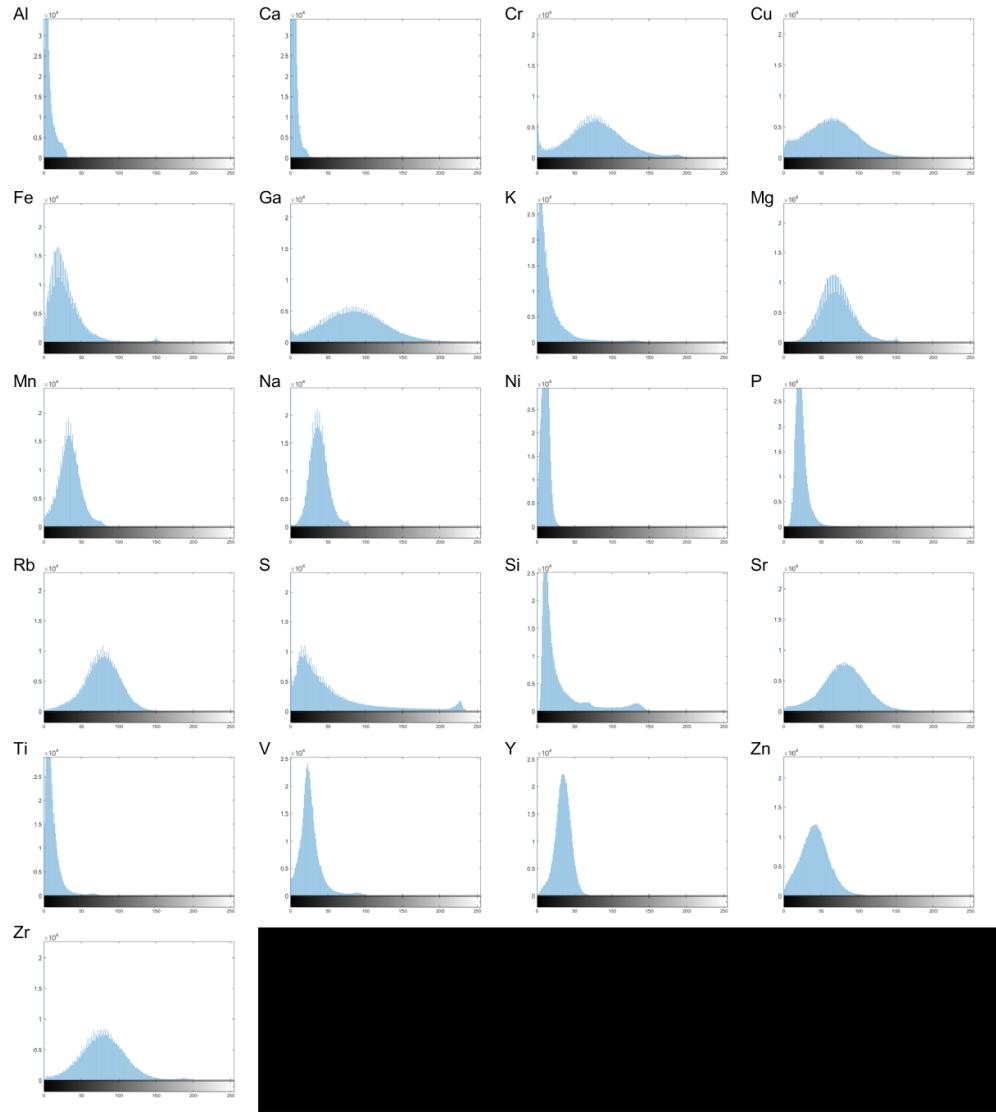


Figure 37: Histogramme des différentes cartographies pour l'échantillon Vp-00-05 cm.

### 2.3.4. Binarisation

La binarisation consiste à séparer l'image en deux. D'un côté, les pixels représentant l'élément étudié, de l'autre le vide. Les pixels représentant un élément se voient attribuer la valeur 1 (blanc) et les autres la valeur 0. Cette binarisation est réalisée en suivant la méthode de binarisation de Otsu. Le seuil optimal est sélectionné par le critère du discriminant, à savoir, afin de maximiser la séparabilité des classes grises qui en résultent. La procédure est très simple, n'utilisant que les niveaux zéro et les moments cumulatifs de premier ordre de l'histogramme en niveaux de gris.

### 2.3.5. Image finale binaire

La binarisation des images permet de distinguer assez rapidement quels sont les éléments exploitables  
 Figure 38. Dans notre cas, Al, Ca, Fe, K, S, Si et Ti sont de bons candidats.

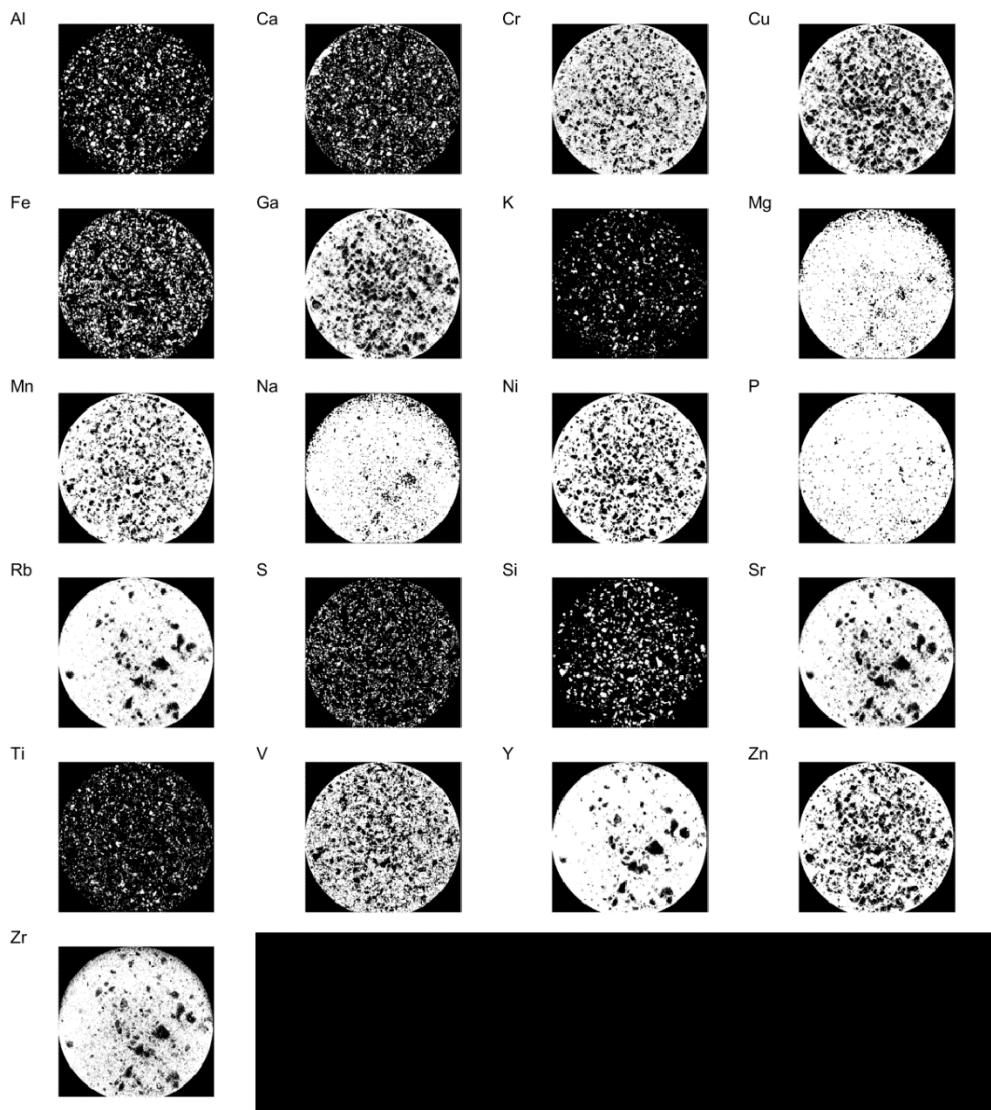


Figure 38: Exemple de binarisation pour les cartographies de VP-00-05 cm.

### 2.3.6. Comparaison et corrélations entre les différents éléments

Toutes les images ont la même dimension et le même nombre de pixel. Chaque pixel a une valeur de 0 ou de 1. Les images sont équivalentes à des matrices. On peut donc calculer le coefficient de corrélation de Pearson entre chaque matrice. Pour simplifier les résultats, les corrélations sont représentées sous forme de heatmap.

Deux images peuvent être fortement corrélées sans pour autant avoir des zones communes. C'est le cas quand deux images contiennent très peu de l'élément analysé (par exemple le calcium) : l'image est principalement composée de pixel noir (0) car il n'y a que peu de zones détectées, ce qui donne une bonne corrélation avec une autre image composée principalement de pixels noirs, même si les cristaux détectés ne sont pas du tout au même endroit. C'est pourquoi il est plus pertinent de regarder des variations entre deux sites, ou deux temps de manipulation.

Pour deux matrices A et B de dimension n, le coefficient de corrélation r est calculé par la formule suivante :

$$C = cov(A, B) = \begin{bmatrix} cov(A_{11}, B_{11}) & \cdots & cov(A_{n1}, B_{n1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(A_{1n}, B_{1n}) & \cdots & cov(A_{nn}, B_{nn}) \end{bmatrix}$$

$$\text{coefficient} = \left( \frac{cov(1,2)}{\sqrt{cov(1,1) \times cov(2,2)}} \right)$$

## 2.4. Heatmap des sols

- Comparaison entre les sols de VP de 00-05 cm et 40-60 cm

La Figure 39 montre l'évolution des coefficients de corrélation entre les différents éléments mesurés en microfluorescence X en fonction de la profondeur. On distingue une évolution en fonction de la profondeur différente en fonction du type d'élément regardé. Les éléments Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si et Sr sont positivement corrélés avec des coefficients supérieurs à 0,9 en surface. A 40-60 cm de profondeur, cette corrélation entre les éléments se retrouve moins, les coefficients sont plus faibles. Cela suggère en surface la présence d'agrégats de matière organique qui contiendraient ces éléments et donc une certaine homogénéité dans la répartition spatiale. A l'inverse, à 40-60 cm, le fait que ces mêmes éléments soient moins corrélés pourrait suggérer la présence de plusieurs minéraux ayant des compositions contrastées. C'est le cas par exemple des aluminosilicates. En surface, la corrélation entre le Al et le Si est de 0,6 alors qu'à 40-60 cm, elle passe à 0,87.

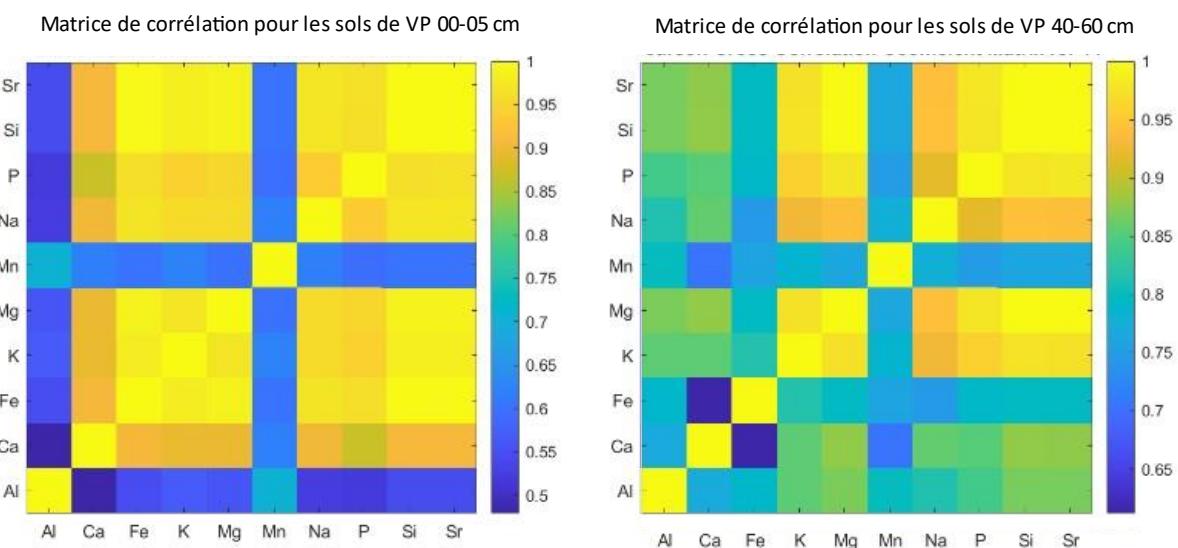


Figure 39: Heatmap pour les sols de VP situés à la profondeur de 00-05 cm et 40-60 cm.

Autre évolution importante, le fer est un coefficient de corrélation de 0,95 en surface avec le Ca, et il diminue à 0,65 à 40-60. De manière générale, le fer est moins bien corrélé avec les autres éléments à 40-60 cm. Cela suggère qu'il est présent sous une autre forme entre la surface et les horizons les plus profonds.

- Comparaison des sols de VP avant et après lessivage

La Figure 40 montre l'évolution des coefficients de corrélation entre les différents éléments mesurés en microfluorescence X avec le lessivage de ces sols. La figure de gauche montre l'état des sols initialement, avant lessivage. Celle en haut à droite montre l'état des sols après lessivage avec de l'acide chlorhydrique, et celle en bas à droite avec de l'acide oxalique. Cette figure montre clairement que les minéraux et la matière organiques des sols lessivés évoluent en fonction du type d'acide utilisé pour le lessivage.

Par exemple, le calcium a initialement un coefficient de corrélation de 0,9 avec tous les éléments (sauf l'aluminium et le manganèse). Cette répartition ne change presque pas lors des lessivages à l'acide chlorhydrique, suggérant une dissolution du Ca homogène par rapport aux autres éléments. A l'inverse, après lessivage avec de l'acide oxalique, le calcium n'est plus corrélé avec le potassium et le magnésium, en plus de l'aluminium et du manganèse initial. Cela pourrait indiquer une dissolution préférentielle, soit du Ca dans des minéraux contenant Ca, Mg et K, soit à l'inverse, une dissolution préférentielle de Mg et K par rapport à Ca. Le calcium reste positivement corrélé avec le phosphore, quel que soit l'état du lessivage, ce qui pourrait faire penser à de l'apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ ).

Ces cartes permettent d'avoir une première idée de l'évolution des sols lors du lessivage, mais elles dépendent entièrement de la fluorescence des éléments. Certains éléments ne sont pas assez distinctifs pour obtenir une carte exploitable, tandis que d'autres fluorescent à plusieurs millimètres sous la surface, ce qui donne une mauvaise approximation de la surface de l'échantillon.

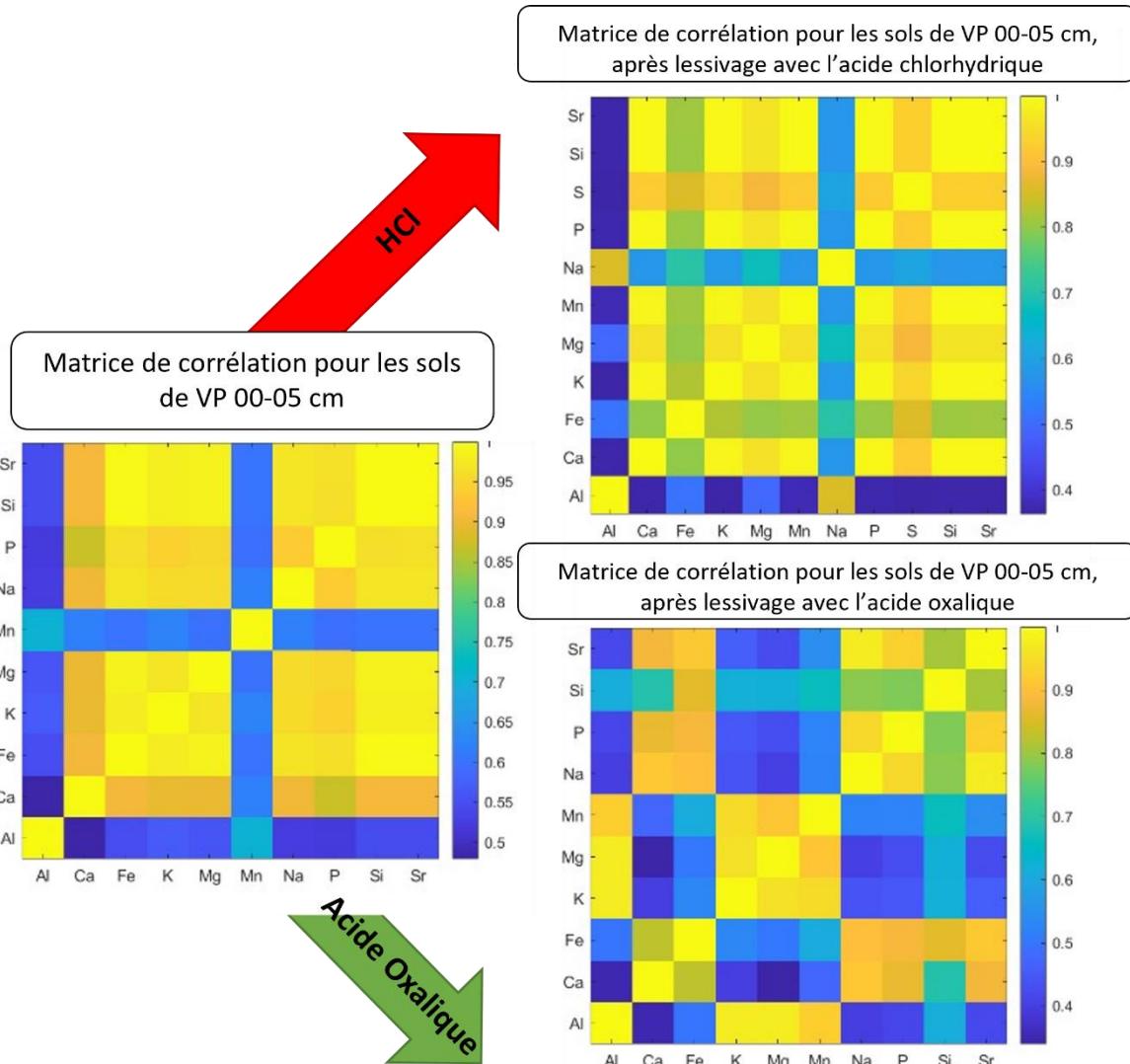


Figure 40: Heatmap pour les sols de VP à 00-05 cm, avant lessivage (à gauche), après lessivage avec HCl (en haut à droite) et après lessivage avec l'acide oxalique (en bas à droite).

### 3. Conclusion

L'utilisation de la spectroscopie à infrarouge a permis de visualiser l'évolution de la complexité des sols en fonction de la profondeur. En surface, les sols sont très riches en matière organique dû à la décomposition et au recyclage de la litière. Cette matière organique possède des fonctions chimiques complexes, comme en témoignent les nombreuses structures fines sur les spectres IR. En descendant le long du profil, ces structures fines disparaissent avec la profondeur, en lien avec la dégradation de la matière organique.

Les sols de HP et de VP ont également une signature suffisamment éloignée et significativement différente pour que cette signature ressorte lors de l'analyse en composante principale, ce qui fait de la spectroscopie infrarouge une bonne méthode pour différencier les sols. Malheureusement, les sols du Strengbach ont une signature trop complexe pour pouvoir déterminer avec précision quelles sont les molécules organiques qui les composent.

L'utilisation de la micro-fluorescence à rayon X possède plusieurs avantages. Elle permet d'analyser une grande partie des éléments du tableau périodique et d'effectuer des cartographies du sol brut. Néanmoins, les cartographies ne sont pas utilisables sans traitement statistique préalable et seules les variations entre deux états (surface/profondeur ; HP/VP, avant/après lessivage) peuvent être interprétées. Grâce aux heatmap des sols, on peut voir une évolution nette de la corrélation entre certains éléments avant et après lessivage, ce qui indique que le processus de lessivage des sols est significatif et hétérogène.

## Bibliographie

Bertrand, D, and E Dufour. 2006. "Infrared Spectroscopy and Its Analytical Applications." *Infrared Spectroscopy and Its Analytical Applications.*, no. Ed. 2.

Demiate, I.M., N. Dupuy, J.P. Huvenne, M.P. Cereda, and G. Wosiacki. 2000. "Relationship between Baking Behavior of Modified Cassava Starches and Starch Chemical Structure Determined by FTIR Spectroscopy." *Carbohydrate Polymers* 42 (2): 149–58. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00152-6).

Gangloff, Sophie, Peter Stille, Marie Claire Pierret, Tiphaine Weber, and François Chabaux. 2014. "Characterization and Evolution of Dissolved Organic Matter in Acidic Forest Soil and Its Impact on the Mobility of Major and Trace Elements (Case of the Strengbach Watershed)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130 (April): 21–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.033>.

Haberhauer, G, and M.H Gerzabek. 1999. "Drift and Transmission FT-IR Spectroscopy of Forest Soils: An Approach to Determine Decomposition Processes of Forest Litter." *Vibrational Spectroscopy* 19 (2): 413–17. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(98\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(98)00046-0).

Praagh, M. van, J. Heerenklage, E. Smidt, H. Modin, R. Stegmann, and K.M. Persson. 2009. "Potential Emissions from Two Mechanically–Biologically Pretreated (MBT) Wastes." *Waste Management* 29 (2): 859–68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.028>.

Qiu, Qingyan, Jianping Wu, Guohua Liang, Juxiu Liu, Guowei Chu, Guoyi Zhou, and Deqiang Zhang. 2015. "Effects of Simulated Acid Rain on Soil and Soil Solution Chemistry in a Monsoon Evergreen Broad-Leaved Forest in Southern China." *Environmental Monitoring and Assessment* 187 (5). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4492-8>.

Schwanninger, M., J.C. Rodrigues, H. Pereira, and B. Hinterstoisser. 2004. "Effects of Short-Time Vibratory Ball Milling on the Shape of FT-IR Spectra of Wood and Cellulose." *Vibrational Spectroscopy* 36 (1): 23–40. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.02.003>.

Vergnoux, A., M. Giuliano, R. Di Rocco, M. Domeizel, F. Théraulaz, and P. Doumenq. 2011. "Quantitative and Mid-Infrared Changes of Humic Substances from Burned Soils." *Environmental Research* 111 (2): 205–14. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.03.005>.

Vergnoux, Aurore, Laure Malleret, Laurence Asia, Pierre Doumenq, and Frederic Theraulaz. 2011. "Impact of Forest Fires on PAH Level and Distribution in Soils." *Environmental Research* 111 (2): 193–98. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.01.008>.





---

---

## Chapitre 4 : Détermination des surfaces réactives

---



## Table des matières

1.	Introduction .....	116
1.1.	La microscopie optique .....	116
1.2.	La microscopie de fluorescence X .....	116
1.3.	La microscopie électronique à balayage .....	117
2.	Méthodes .....	118
2.1.	Mesure directe .....	118
2.2.	Mesure par cartographie .....	120
2.2.1.	Nettoyage .....	120
2.2.2.	Algorithme de détection des minéraux .....	123
2.2.3.	Calcul de la surface .....	124
3.	Détermination des surfaces réactives .....	125
3.1.	Méthode de comptage des minéraux .....	125
3.2.	Utilisation de l'algorithme pour déterminer les surfaces spécifiques .....	128
3.2.1.	Répartition des cristaux par classe granulométrique .....	128
4.	Conclusion .....	132
	Bibliographie .....	133

## 1. Introduction

La vitesse de dissolution d'un minéral dépend de la surface réactive. Une même masse de minéral n'aura donc pas la même réactivité si elle a une granulométrie fine ou grossière. On parle généralement de surface spécifique, surface réactive, ou encore, d'aire massique. C'est une grandeur importante pour caractériser la réactivité d'un solide dans de nombreux domaines d'application comme les charbons actifs, les catalyseurs, les produits pharmaceutiques.

La surface spécifique d'un solide est définie par la surface totale par unité de produit accessible aux atomes et aux molécules. Ainsi, la porosité du matériau doit être prise en compte dans le calcul.

De manière générale, pour calculer la surface spécifique d'un minéral, on utilise le procédé BET. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller publient un modèle d'absorption multicouche de gaz sur un solide. Ce modèle permet de calculer la surface spécifique en absorbant un gaz, généralement du diazote, sur un solide (Brunauer, Emmett, and Teller 1938). La surface calculée, appelée surface BET est ensuite assimilée à la surface réactive.

La relation entre la surface géométrique, qui représente une approximation de la surface faite sur la géométrie supposée d'un grain, et la surface BET est la suivante :

$$\lambda = \frac{S_{BET}}{S_{géométrique}}$$

Avec  $\lambda$ , le facteur de rugosité (Helgeson, Murphy, and Aagaard 1984).

Les valeurs de  $\lambda$  déjà publiées permettent de calculer la surface BET à partir de la surface géométrique (White and Brantley 2003; Hayes et al. 2020).

Plusieurs outils peuvent être utilisés pour déterminer la surface géométrique des minéraux dans les sols. Il faut pouvoir identifier deux paramètres : la dimension et le type de minéral. C'est pourquoi on utilise la microscopie, qui permet de déterminer ces deux paramètres.

### 1.1. La microscopie optique

Les images optiques (images en niveau de gris ou images RVB) ont été utilisées pour analyser des zones vastes (50 cm et plus) (Launeau, Cruden, and Bouchez 1994). Ces images sont acquises avec un appareil photo numérique, une caméra vidéo ou encore un scanner d'images. Elles présentent l'avantage d'être très simples d'utilisation, mais sont de faible résolution et peu précises concernant l'identification des différents minéraux.

### 1.2. La microscopie de fluorescence X

L'utilisation de la fluorescence X permet d'obtenir des images permettant d'identifier les minéraux. Néanmoins, cette méthode présente plusieurs inconvénients :

- Temps de comptage long pour les éléments qui ne fluorescent pas ou peu
- Les éléments à  $\frac{1}{2}$  mm de la surface fluorescent également, ce qui fausse les résultats
- La résine de l'échantillon peut causer des interférences

Pour pallier à ces inconvénients, il est possible d'utiliser des traitements statistiques (Pankhurst and O'Nions 1973; Frangi and Richard 1997; Esaka et al. 2004; Fittschen and Falkenberg 2011; Majumdar et al. 2012; Thiry et al. 2013). La  $\mu$ XRF est donc un outil peu adapté pour déterminer les surfaces réactives.

### 1.3. La microscopie électronique à balayage

L'outil utilisé pour déterminer la surface géométrique des minéraux dans les sols du Strengbach est la microscopie électronique à balayage (MEB), aussi appelé SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy. Il est souvent couplé avec un EDX pour Energie Dispersive de rayons X. Il s'agit d'une technique d'analyse optique permettant d'obtenir des images avec une résolution meilleure d'environ un micromètre.

Un canon à électrons émet un fin faisceau qui vient balayer la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et la matière arrache des électrons de la surface du solide. On parle alors d'électrons secondaires de basse énergie. Ces électrons sont ensuite captés puis amplifiés, pour obtenir un signal qui est directement lié à la nature de l'échantillon (composition) et à sa topographie. En balayant la surface, il devient alors possible d'obtenir une image en deux dimensions de la surface du solide.

L'analyse dispersive en énergie EDX se base sur l'émission de photon dont la longueur d'onde se trouve dans les domaines des rayons X. En effet, une partie des électrons émis par le faisceau sont absorbés, puis réémis sous forme de photons X, qui sont ensuite comptés par le détecteur EDX. La quantité et la longueur d'onde de ces photons dépendent de la concentration et du type d'élément analysé.

Les images obtenues sont acquises en un court laps de temps. L'image peut être utilisée pour distinguer les minéraux sur la base des différences d'intensité du BSE, qui dépend fortement du numéro atomique moyen de la cible (Robinson and Nickel 1979; Hall and Lloyd 1981; Kenneth Pye 1984; Dilks and Graham 1985).

Cependant, le champ analysé MEB est limité (de l'ordre du  $\text{mm}^2$  au plus). Par conséquent, ces instruments ne sont pas adéquats lorsqu'une zone plus étendue est étudiée, notamment des roches constituées les minéraux à gros grains, comme le granit. Il faut alors procéder à une mosaïque composée de plusieurs acquisitions.

Le MEB va servir à déterminer la surface géométrique de deux manières : par la mesure directe et la mesure par cartographie.

## 2. Méthodes

## 2.1. Mesure directe

Les pastilles de sols sont nettoyées avec de l'éthanol pour retirer les éventuelles poussières sur la surface. Les échantillons sont introduits dans le MEB qui est ensuite mis sous vide. Lors de l'étape de calibration, divers paramètres (position du détecteur, source etc) sont réglés pour faire la mise au point et obtenir une image nette de la surface de l'échantillon. La mise au point doit être refaite régulièrement, car les différents échantillons ne sont pas tous à la même hauteur, ce qui peut jouer un rôle sur une image de quelques millimètres.

Une fois la netteté de l'image réglée, le détecteur est placé au centre de la pastille avec un grossissement minimal. Une acquisition est alors réalisée pour obtenir une première image. Sur cette image, le spectre EDX de chaque minéral est analysé pour déterminer sa nature.

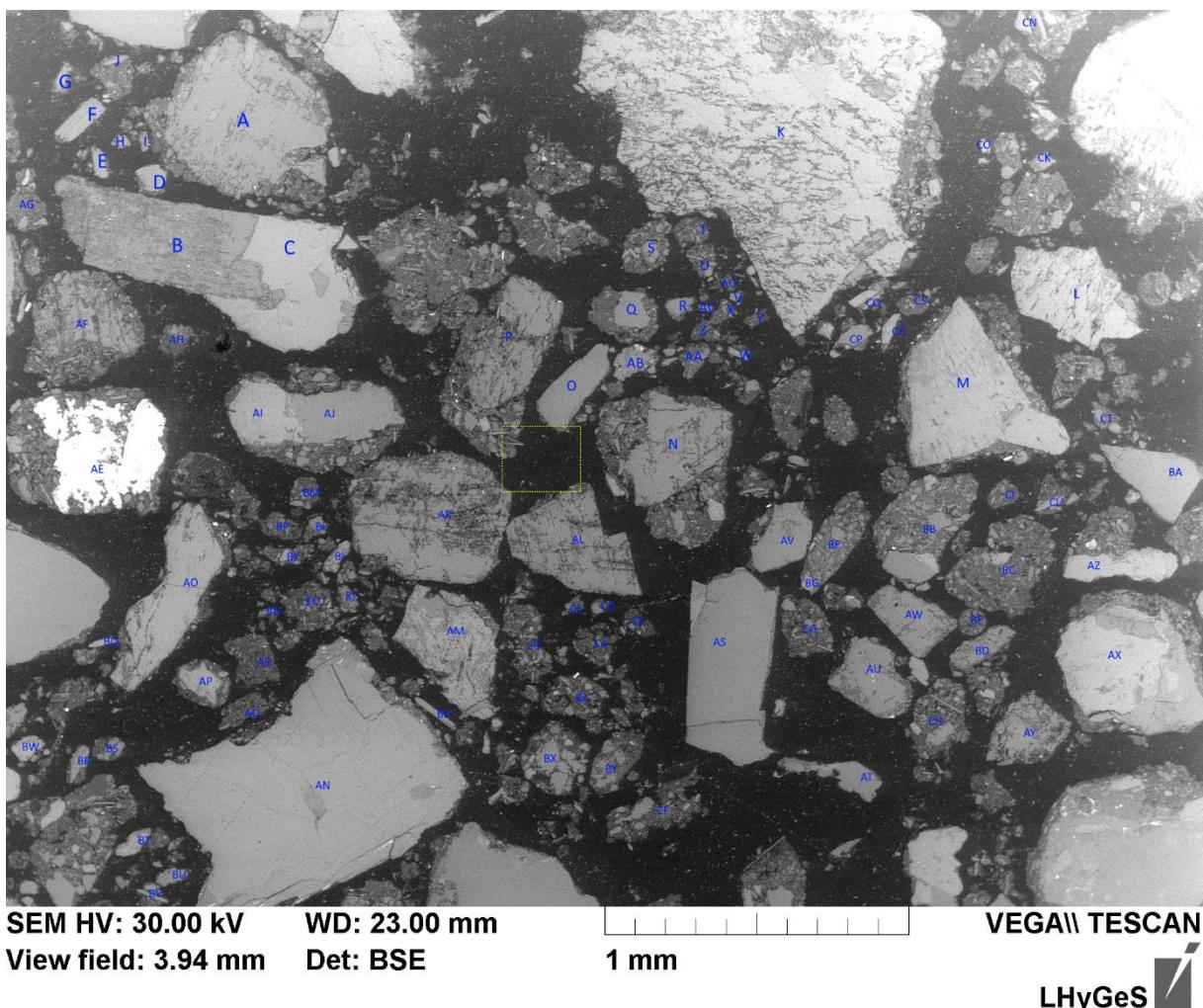


Figure 41: Echantillon de sol de HP 40-60 cm. La composition ainsi que la taille (petit et grand diamètre) de chaque minéral numéroté ont été mesurées.

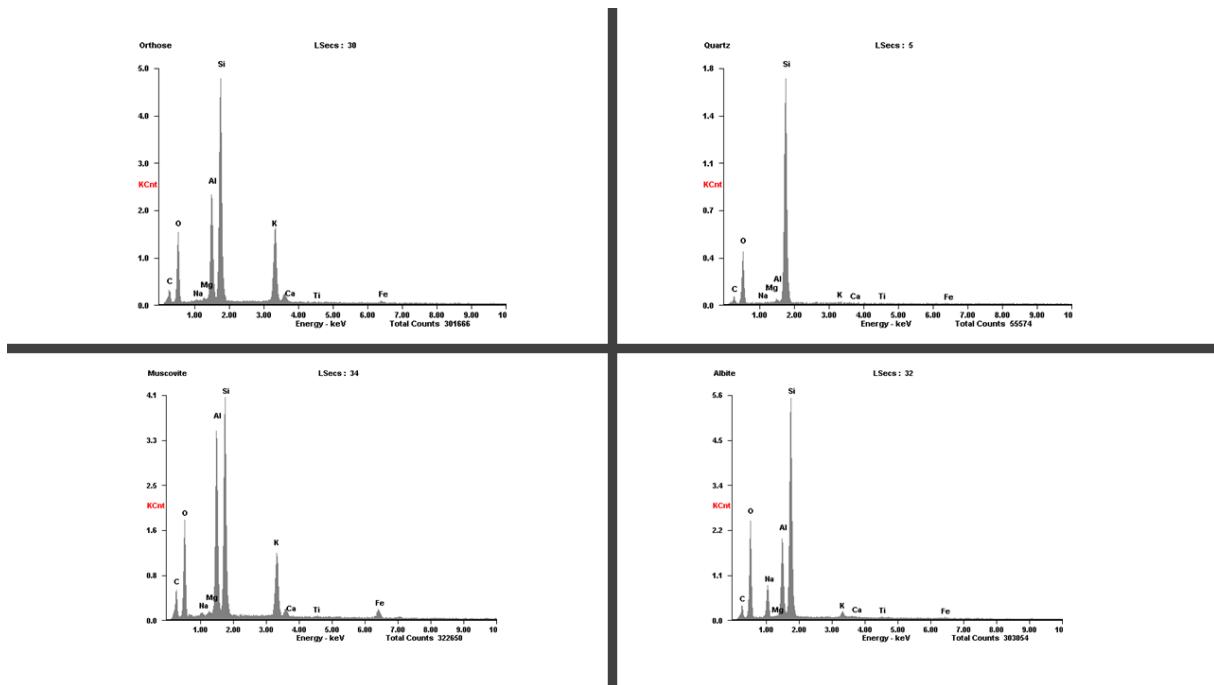


Figure 42: Principaux spectres EDX mesurés sur les sols. En haut à gauche, le spectre de l'orthose, à droite le spectre du quartz. En bas à gauche, le spectre de la muscovite, et en bas à droite, le spectre de l'albite.

Pour chaque minéral, on mesure également deux paramètres : le grand diamètre et le petit diamètre. Pour les minéraux sortants du cadre, la caméra est déplacée pour pouvoir les mesurer entièrement.

A partir des diamètres, la surface BET est estimée par la formule suivante, en supposant une géométrie sphérique :

$$S_{BET} = \frac{6\lambda}{\rho_m D}$$

Avec :

$S_{BET}$  la surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$\rho_m$  la densité du solide ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

D le diamètre du solide ( $\mu\text{m}$ )

Le diamètre a été calculé en prenant la moyenne du petit et du grand diamètre mesuré. Les surfaces sont ensuite calculées directement à partir de cette formule.

Le calcul de la surface spécifique nécessite de connaître le facteur de rugosité (Tableau 9) et la densité du matériau étudié (

Tableau 10).

Tableau 9: Valeur du facteur de rugosité utilisé pour calculer les surfaces spécifiques.

Minéral	$\lambda$
Albite	3
Muscovite	0,7
Quartz	3
Orthose	8

Tableau 10: Densité des sols analysés.

<b>Sol</b>	<b>Masse volumique (Kg·m<sup>-3</sup>)</b>
<b>HP 00 - 05 cm</b>	1137.1
<b>HP 40 - 60 cm</b>	1372.5
<b>VP 00 - 05 cm</b>	1013.8
<b>VP 40 - 60 cm</b>	1314.15

## 2.2. Mesure par cartographie

L'analyse des spectres EDX permet de réaliser des cartographies élémentaires des sols. Pour chaque pixel de l'image, la concentration de chaque élément est mesurée. Les images sont faussement colorées, avec une couleur différente en fonction de l'élément. On peut ensuite superposer/manipuler les images, pour déterminer la nature des minéraux.

### 2.2.1. Nettoyage

Dans un premier temps, les cartographies sont nettoyées. L'image initiale est en niveau de gris sur 256 valeurs. La première étape consiste à séparer l'élément analysé (en gris) de la matière organique (en noir). Pour cela, on réalise un seuillage déterminé par la méthode de Otsu (Otsu 1979). L'image est ensuite binarisée, c'est-à-dire que les pixels dont le niveau de gris est inférieur au seuil prennent désormais la valeur de 0 (noir) et les pixels dont le niveau de gris est au-dessus du seuil prennent la valeur de 1 (blanc).

La binarisation des cartographies permet d'utiliser les opérations morphologiques. Les trois opérations utilisées sont :

- Fonction Fill : Remplit les pixels intérieurs isolés (les 0 individuels entourés de 1), ce qui permet de boucher les trous.
- Fonction Open : Effectue une ouverture morphologique sur l'image binaire. L'opération d'ouverture morphologique est une érosion suivie d'une dilatation, en utilisant le même élément structurant pour les deux opérations. Cette opération permet d'éliminer les artéfacts (Figure 43).
- Fonction Close : Effectue une fermeture morphologique sur l'image en binaire. L'opération de fermeture morphologique est une dilatation suivie d'une érosion, en utilisant le même élément structurant pour les deux opérations (Figure 43). Cette opération permet généralement d'éliminer les trous.

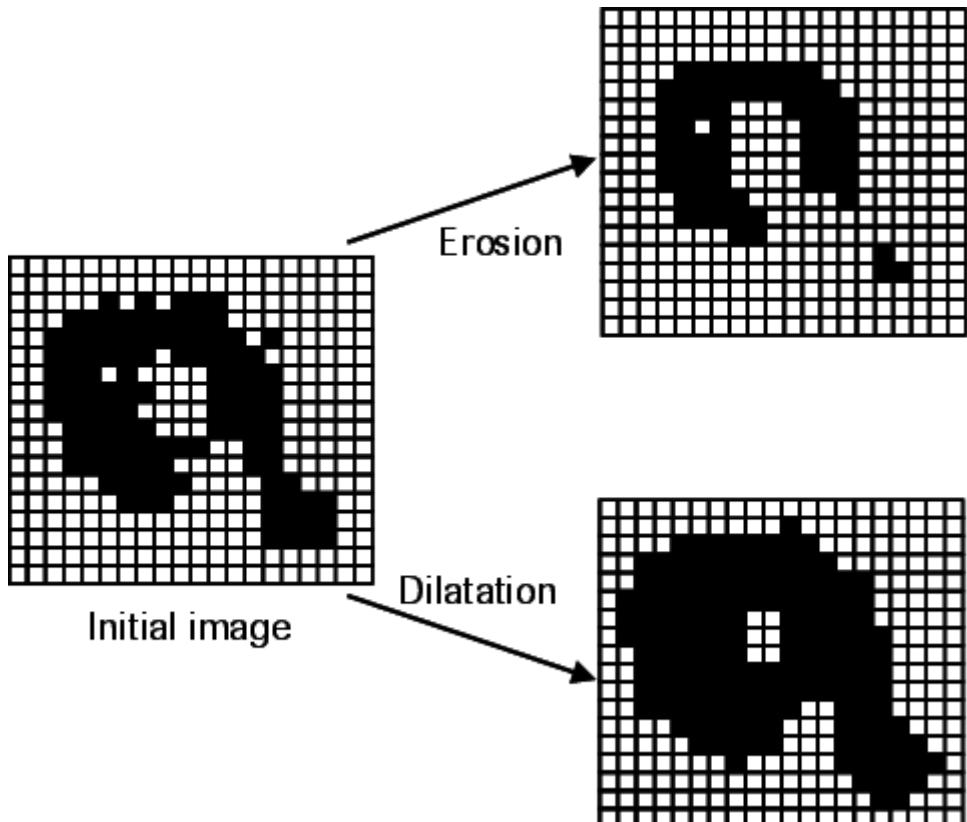


Figure 43: Illustration d'une érosion et d'une dilatation sur une même image binaire.

Enfin, l'image binaire obtenue est utilisée comme filtre sur l'image en 256 couleurs pour obtenir une image nettoyée. Par exemple, sur la Figure 44, l'image obtenue après la binarisation de la cartographie du sodium est bruitée. Après traitement, les artefacts ont disparu.

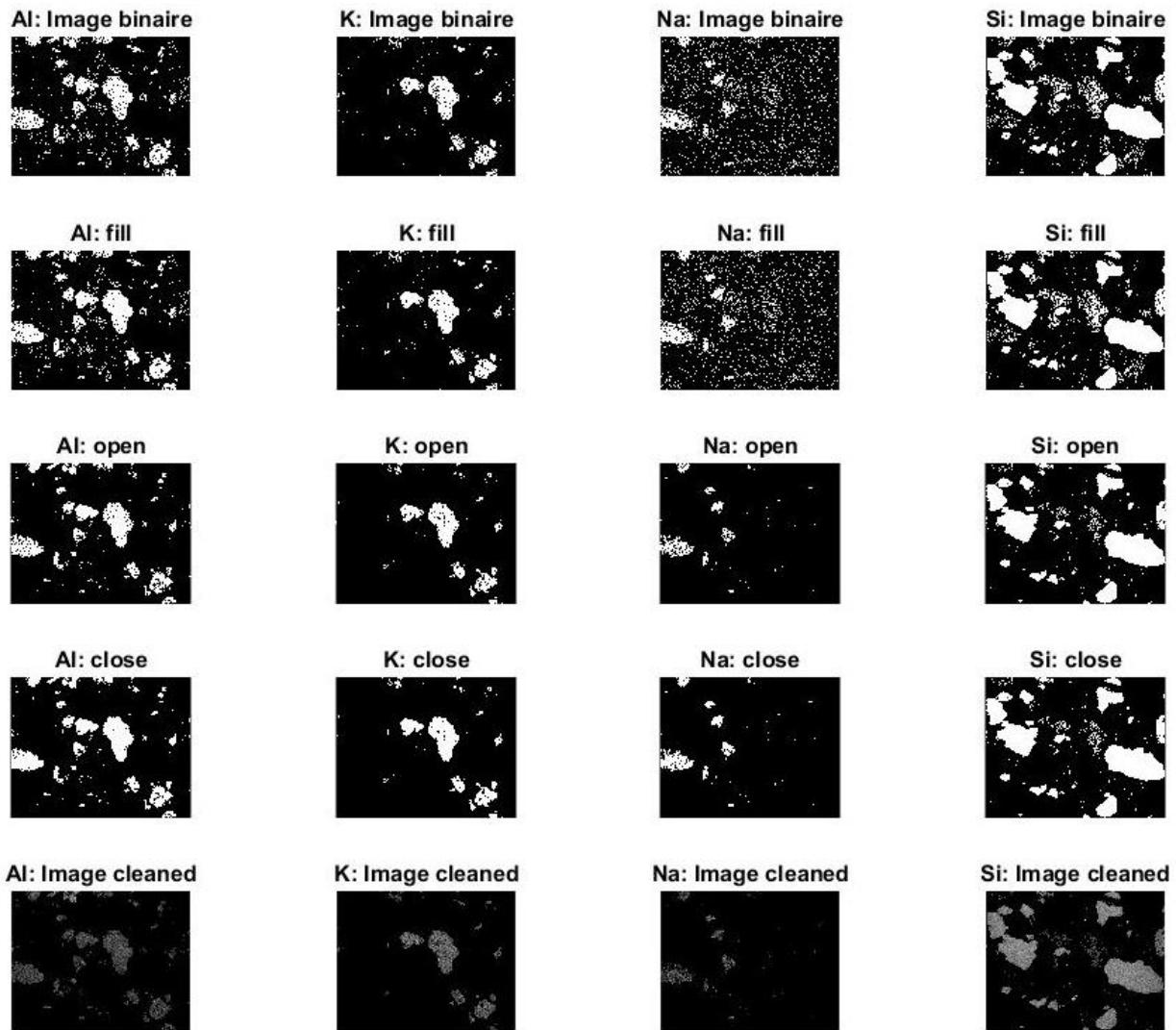


Figure 44: Exemple de traitement avec les opérations de morphing. Première Ligne, l'image binaire initiale. Seconde ligne, l'image après l'opération fill. Troisième ligne, l'image binaire après open. Quatrième ligne, l'image après l'opération close. Dernière ligne, l'image finale. Chaque colonne représente un élément : Al, K, Na et Si de gauche à droite.

### 2.2.2. Algorithme de détection des minéraux

L'étape suivante consiste à déterminer quelle zone correspond à quel type de minéral à partir des différentes cartographies. Pour cela, on fait les hypothèses suivantes :

- 1) S'il y a du sodium, le minéral est une albite
- 2) S'il n'y a que du Si, le minéral est du quartz
- 3) S'il y a une quantité similaire de Si et de Al, alors il s'agit d'une muscovite
- 4) S'il y a environ 1/3 d'Al par rapport au Si, il s'agit d'une orthose

Les quantités sont données grâce à l'intensité de chaque pixel. Plus un pixel est blanc, plus la concentration est élevée. Dans les sols du Strengbach, la seule phase porteuse du sodium est l'albite (cf chapitre 4). La présence de sodium indique donc la présence d'une albite. Pour les autres minéraux présents (orthose, quartz et muscovite), l'isolation et l'identification de chaque minéral se fait via les intensités mesurées en Al et en Si. La carte du rapport Al/Si est calculée en divisant l'intensité de chaque pixel de la cartographie de l'Al par l'intensité du pixel à la même position sur la cartographie du Si (Figure 45).

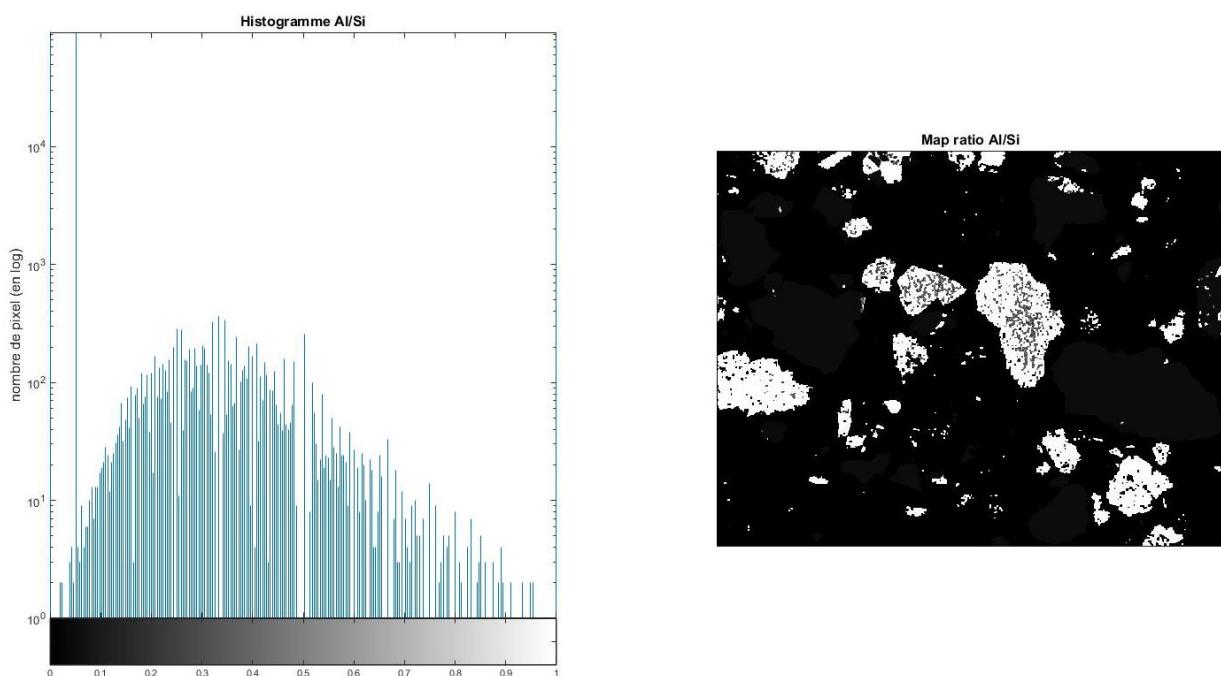


Figure 45: Cartographie du ratio Al/Si (droite) et histogramme correspondant (gauche).

Par commodité, dans le cas du Quartz, le rapport Al/Si est fixé à 0,05 pour éviter une division par zéro et donc un ratio non défini. Sur la cartographie de la Figure 45, on voit donc en gris foncé le quartz, riche en Si, et en blanc la muscovite. Entre ces deux valeurs, on observe des inclusions d'orthoses en gris clair.

La carte du ratio Al/Si est découpée en trois parties : entre 0 (exclus) et 0,1 pour le quartz ; entre 0,23 et 0,43 pour l'orthose ; entre 0,9 et 1 pour la muscovite, présentée dans la Figure 46. Comme pour les cartographies initiales, les images sont nettoyées avec les transformations de morphologie (fill, open, close).

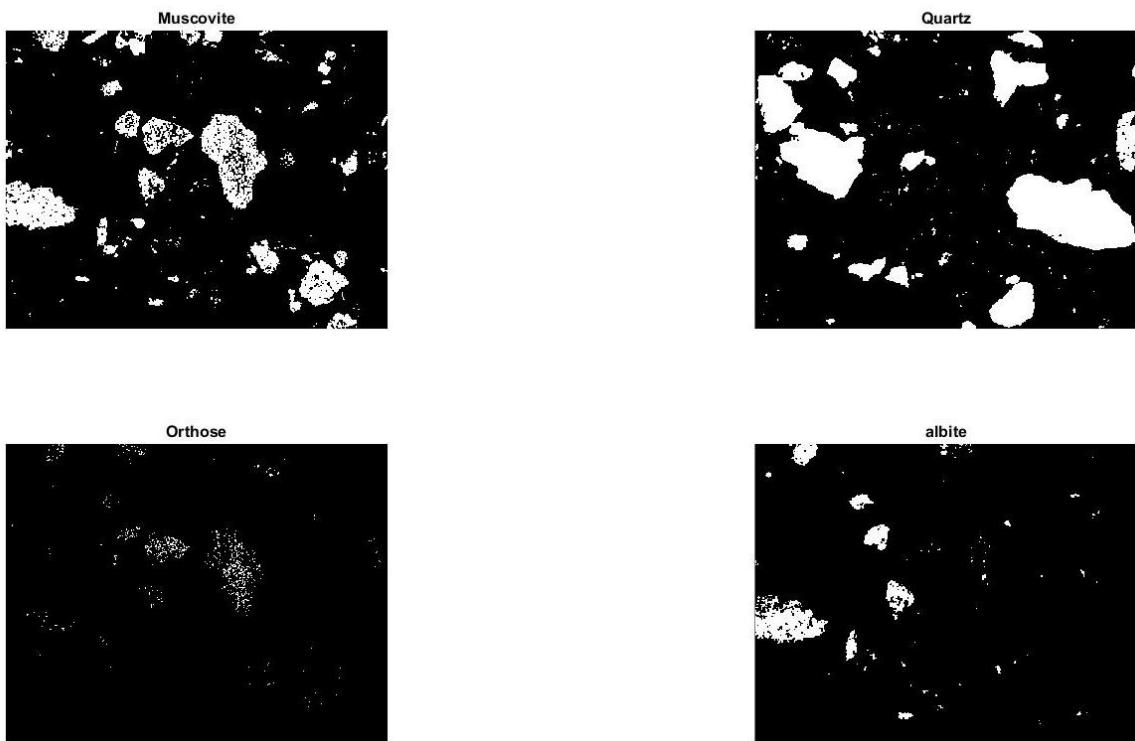


Figure 46: Image binaire des minéraux obtenus.

### 2.2.3. Calcul de la surface

Chaque pixel connecté (adjacent ou en diagonale) à un autre pixel fait partie du même groupe. Chaque groupe représente donc un minéral. Pour chaque groupe, on calcule le nombre de pixel présent à l'intérieur, le petit diamètre, le grand diamètre, le diamètre moyen, et le centre de la zone.

Pour ce faire, l'algorithme calcule l'équation d'une ellipse qui correspond le mieux à la zone du minéral. Le petit diamètre, le grand diamètre et le centre sont obtenus pour chaque groupe de pixel. Le diamètre moyen correspond à la moyenne du petit et du grand diamètre.

Les groupes de moins de cinq pixels sont retirés car considérés comme des artefacts. Les données obtenues sont ensuite réparties par classe granulométrique (argiles = diamètre inférieur à 2 µm etc).

### 3. Détermination des surfaces réactives

#### 3.1. Méthode de comptage des minéraux

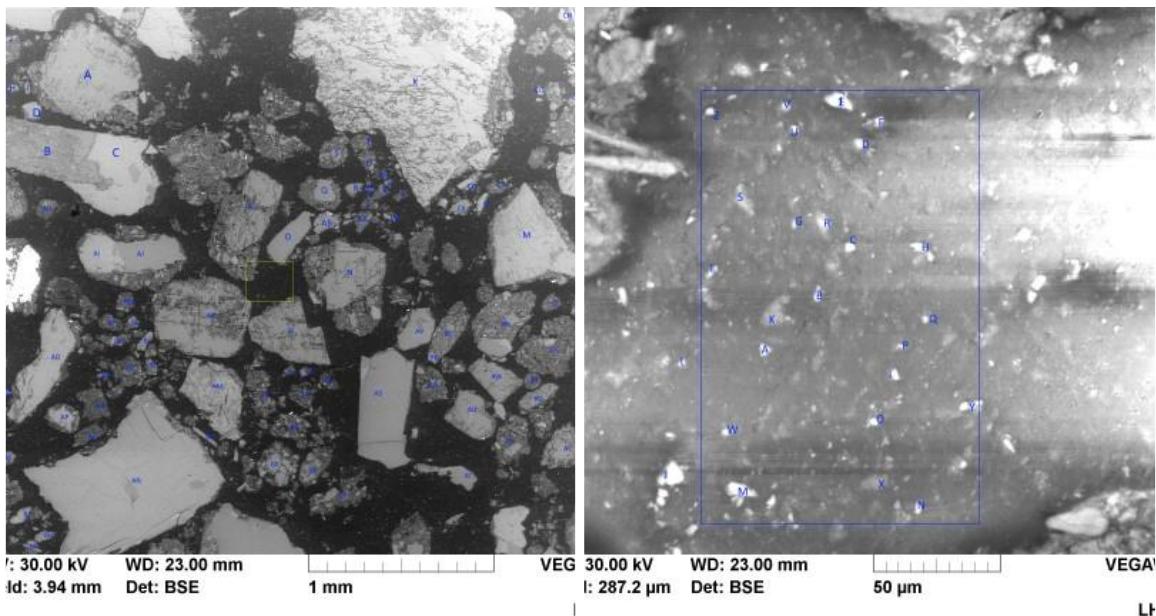


Figure 47: Mesure directe de la taille des cristaux sur un échantillon de sol de HP (profondeur 40-60 cm).

##### - Différence de grossissement et taille des minéraux

Dans la première image de la Figure 47, le petit et le grand diamètre de chaque minéral numéroté ont été enregistrés. Mais cette méthode ne prend pas en compte les plus petits minéraux, qui sont eux trop petits pour être mesurés. C'est pourquoi une deuxième image a été réalisée, avec un niveau de grossissement plus important (grossissement de 700, Figure 47, image de droite). Avec les tailles d'images mesurées, le carré bleu de la Figure 47 de droite fait 188 fois la taille de l'image de gauche. Les résultats mesurés doivent donc être pondérés et compter pour 188 fois plus que ceux mesurés sur l'image de gauche.

Il faut également prendre en compte que certaines zones de l'image de gauche sont occupées par des cristaux de taille importante. Par conséquent, ces zones de cristaux ne peuvent pas contenir des cristaux plus petits. Pour déterminer le pourcentage de zone pouvant contenir des petits cristaux (inférieurs à 20 μm), on réalise un histogramme de l'image en binaire pour déterminer la proportion de zone avec des gros cristaux/zone avec des petits cristaux. Les gros cristaux sont bien détectés mais pas ceux inférieurs à 5 μm, voir Figure 48.

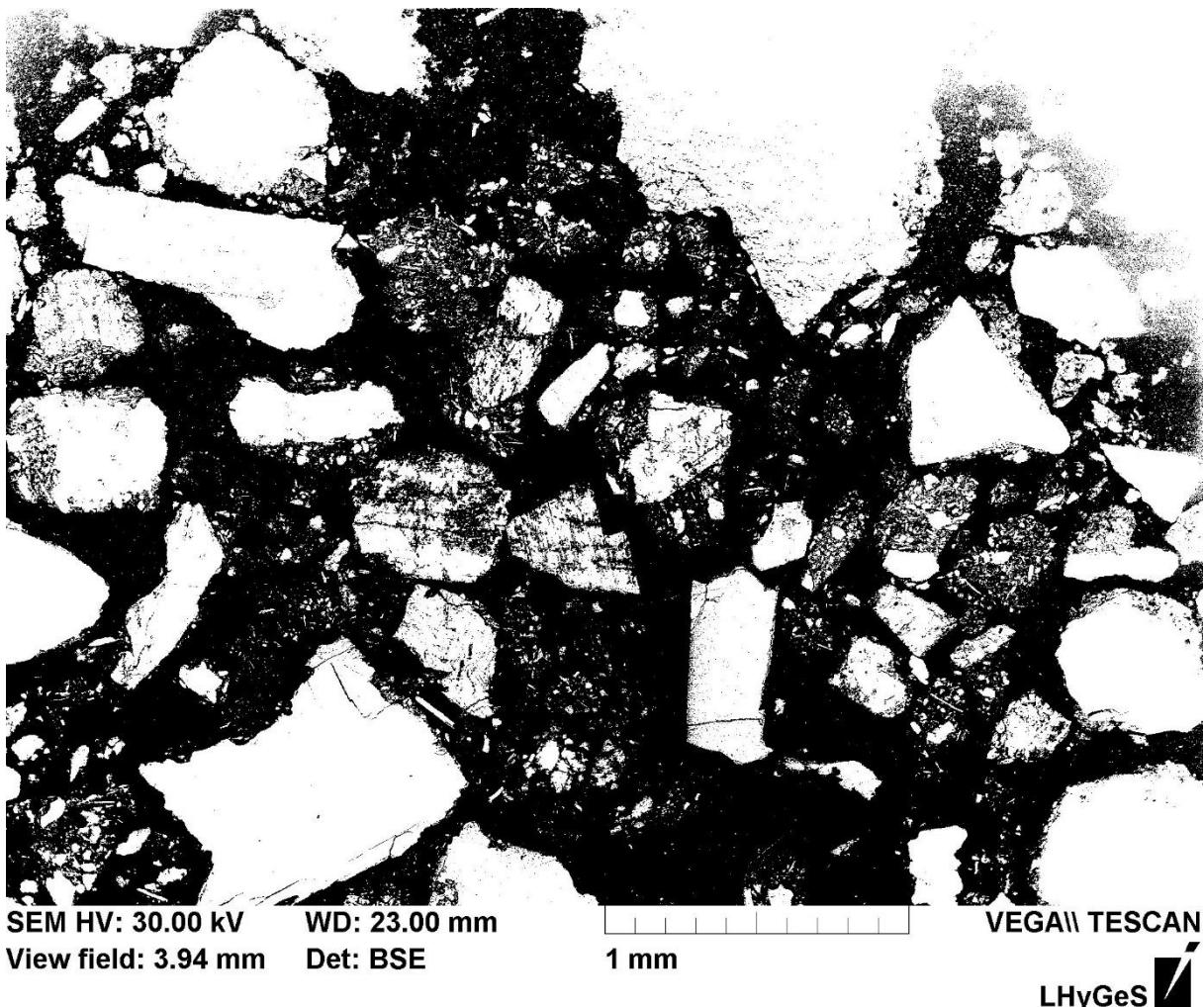


Figure 48: Image présentée dans la figure 7 droite binarisée. Les valeurs d'intensité de chaque pixel sont évaluées puis fixées à 0 (noir) ou 1 (blanc). Sur cette image, seuls les gros cristaux sont détectés (en blanc). Les zones noires contiennent des petits cristaux dont la taille est déterminée sur la figure 7 de droite.

L'histogramme de la Figure 48 permet d'obtenir le pourcentage de zone pouvant contenir des minéraux de petite taille, comme présenté dans le Tableau 11.

Tableau 11: Histogramme de l'image présentée dans la Figure 48. Les pixels blancs représentent la présence d'un minéral, les pixels noirs son absence.

Valeur	Couleur	Nombre	Pourcentage
0	Noir	1893857	53%
1	Blanc	1645087	47%

Le Tableau 11 indique que dans l'image présentée dans la Figure 47, 47% de cette image sont constitués de minéraux de diamètre 5  $\mu\text{m}$  ou plus. La composition des 53% restants est calculée en mesurant la taille des minéraux mesurée sur l'image de droite de la Figure 47, en prenant en compte le grossissement.

Les analyses des autres échantillons (HP 00-05 ; 40-60 et VP 00-05 ; 40-60) ont également montré une répartition de 50/50 entre les gros cristaux et les petits cristaux. Par la suite, ce ratio sera utilisé.

- Mesure du diamètre

Au total, pour l'échantillon HP 40-60, 99 mesures directes de diamètre ont été réalisées sur la Figure 47 de gauche et 23 pour la Figure 79 de droite. Quel que soit l'échantillon, l'intégralité des minéraux de taille inférieure à 5 µm était du quartz, minéral dont la détermination de la surface spécifique n'était pas nécessaire. Le diamètre moyen (moyenne du petit diamètre et du grand diamètre) est présenté dans le Tableau 12.

Tableau 12: Mesure du diamètre moyen pour 4 échantillons de sol

	Nombre	D (µm)
<b>HP 00-05 cm</b>		
<b>Albite</b>	13	126,53
<b>Muscovite</b>	5	70,6
<b>Orthose</b>	13	294,03
<b>Oxyde de fer</b>	1	22
<b>Quartz</b>	9	253,11
<b>Total général</b>	<b>41</b>	/
<b>HP 40-60 cm</b>		
<b>Albite</b>	30	230,23
<b>Muscovite</b>	27	114,314
<b>Orthose</b>	19	294,60
<b>Oxyde Fe/Ti</b>	1	23,5
<b>Oxyde fer</b>	1	510
<b>Quartz</b>	17	164,94
<b>Total général</b>	<b>95</b>	/
<b>VP 00-05 cm</b>		
<b>Albite</b>	3	156,83
<b>Muscovite</b>	8	77,06
<b>Orthose</b>	15	131,03
<b>Oxyde de fer</b>	1	13,5
<b>Quartz</b>	16	297,46
<b>Total</b>	<b>43</b>	/
<b>VP 40-60 cm</b>		
<b>Albite</b>	6	62,08
<b>Muscovite</b>	16	152,68
<b>Orthose</b>	15	73,33
<b>Quartz</b>	16	139,31
<b>Total</b>	<b>53</b>	/

Le diamètre moyen de la muscovite est similaire sur les deux sites : 70 en surface et 150 en profondeur. La taille des orthoses ne varie pas sur HP en fonction de la profondeur, mais change à VP. Les oxydes de fer sont présents mais en quantité négligeable, comme pour les oxydes de titane, principalement présents sous forme d'inclusion.

Avec cette méthode, on obtient une bonne estimation du diamètre moyen, et donc de la surface géométrique. Mais il est difficile de juger si le comptage manuel des cristaux est représentatif ou non de la composition réelle du sol. C'est pourquoi nous avons choisi une solution alternative avec

l'utilisation d'un algorithme pour déterminer le type de minéraux et des traitements statistiques pour déterminer leurs tailles et leurs répartitions.

### 3.2. Utilisation de l'algorithme pour déterminer les surfaces spécifiques

#### 3.2.1. Répartition des cristaux par classe granulométrique

En utilisant les opérations numériques décrites dans la partie 2.2, on obtient directement une répartition des surfaces de chaque image en fonction du type de minéral dont il s'agit, et de la taille de la surface (Figure 49).

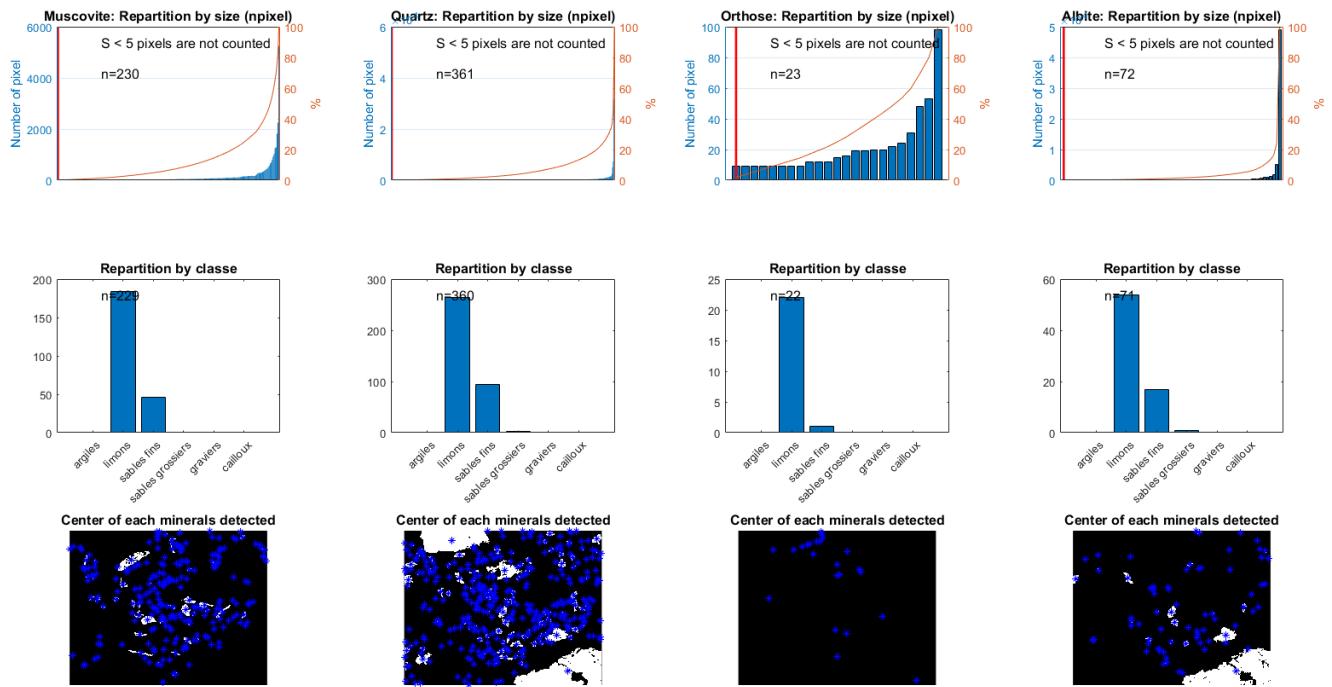


Figure 49: Ligne 1 : histogramme des surfaces en nombre de pixel. La valeur  $n$  indique le nombre de groupes de pixels déterminés dans l'image. Ligne 2 : répartition du nombre de minéraux mesurés dans chaque classe granulométrique. Ligne 3 : le centre de chaque minéral est marqué d'une croix bleue. Ces graphiques sont réalisés pour un échantillon de sol de HP, situé à la profondeur 40-60 cm.

Comme pour la mesure manuelle, il est très difficile de mesurer des minéraux de taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ , quel que soit l'échantillon analysé. Cela vient du fait que les analyses EDX ont une résolution de  $5\mu\text{m}$  par pixel. Néanmoins, cette méthode permet de prendre en compte beaucoup plus de minéraux/surface que le comptage manuel. Pour le même échantillon, le comptage manuel a permis d'identifier 95 grains distincts, tandis que le traitement numérique en identifie 686. Les minéraux sont principalement dans la catégorie des sables fins, qui recoupe tous les minéraux entre 20 et 200  $\mu\text{m}$ . Les minéraux dont le diamètre est supérieur à 200  $\mu\text{m}$  sont rares, cela est dû à la taille de l'image analysée. Les résultats pour chaque minéral, à 00-05 et 40-60 cm sont détaillés dans le Tableau 13 pour les sols de HP et le Tableau 14 pour les sols de VP.

Tableau 13 : Répartition par classe granulométrique des surfaces spécifiques pour les sols de HP de l'albite, la muscovite, l'orthose et le quartz, à la profondeur 00-05 cm et 40-60 cm. Les argiles (taille inférieure à 2 µm) ne sont pas détectées.

Classe granulométrique	Nombre de zones mesurées	Pour centage	Diamètre moyen	Surface spécifique	Nombre de zones mesurées	Pour centage	Diamètre moyen	Surface spécifique
HP	00-05 cm				40-60 cm			
<b>Albite</b>								
<b>Limons</b>	107	33,5	18,57	0,37	54	75,0	9,93	0,70
<b>Sables fins</b>	196	61,4	45,65	0,15	17	23,6	41,36	0,17
<b>Sables grossiers</b>	16	5,0	551,55	0,01	1	1,4	453,42	0,02
<b>Muscovite</b>								
<b>Limons</b>	44	22,8	18,50	0,11	184	80,0	9,52	0,15
<b>Sables fins</b>	130	67,4	53,02	0,03	46	20,0	41,54	0,03
<b>Sables grossiers</b>	19	9,8	401,44	0,05	0	-	-	-
<b>Orthose</b>								
<b>Limons</b>	25	27,8	18,45	1,02	22	95,7	6,71	2,80
<b>Sables fins</b>	59	65,6	44,64	0,42	1	4,3	22,01	0,86
<b>Sables grossiers</b>	6	6,7	404,00	0,05	0	-	-	-
<b>Quartz</b>								
<b>Limons</b>	15	23,4	18,57	0,37	265	73,4	10,27	0,67
<b>Sables fins</b>	40	62,5	70,27	0,10	94	26,0	37,18	0,19
<b>Sables grossiers</b>	9	14,1	426,36	0,02	2	0,6	391,41	0,02

Tableau 14: Répartition par classe granulométrique des surfaces spécifiques pour les sols de VP de l'albite, la muscovite, l'orthose et le quartz, à la profondeur 00-05 cm et 40-60 cm. Les argiles (taille inférieure à 2 µm) ne sont pas détectées.

Classe granulométrique	Nombre de zones mesurées	Pour centage	Diamètre moyen	Surface spécifique	Nombre de zones mesurées	Pour centage	Diamètre moyen	Surface spécifique
VP	-	%	µm	m <sup>2</sup> /g	-	%	µm	m <sup>2</sup> /g
<b>00-05 cm</b>					<b>40-60 cm</b>			
<b>Albite</b>								
<b>Limons</b>	41	25,6	18,57	0,37	65	19,0	18,57	0,37
<b>Sables fins</b>	98	61,3	56,42	0,12	252	73,7	48,33	0,14
<b>Sables grossiers</b>	21	13,1	551,41	0,01	25	7,3	452,83	0,02
<b>Muscovite</b>								
<b>Limons</b>	41	25,6	18,57	0,08	81	19,4	18,50	0,08
<b>Sables fins</b>	98	61,3	56,42	0,03	318	76,3	50,05	0,03
<b>Sables grossiers</b>	21	13,1	551,41	0,002	18	4,3	472,04	0,007
<b>Orthose</b>								
<b>Limons</b>	249	51,4	18,55	1,01	15	20,5	18,57	0,37
<b>Sables fins</b>	229	47,3	36,01	0,52	57	78,1	51,36	0,13
<b>Sables grossiers</b>	6	1,2	388,80	0,05	1	1,4	387,57	0,02
<b>Quartz</b>								
<b>Limons</b>	21	15,6	18,57	0,37	46	16,6	18,57	0,37
<b>Sables fins</b>	101	74,8	49,17	0,14	211	76,2	50,94	0,14
<b>Sables grossiers</b>	13	9,6	450,05	0,02	20	7,2	464,99	0,01

La majorité des minéraux observés appartiennent à la catégorie des sables fins, quels que soient la profondeur ou le site. Il pourrait s'agir d'un biais de sélection de la part de la méthode utilisée. L'algorithme développé ne peut pas détecter des minéraux qui font moins d'un pixel (donc d'un diamètre inférieur à 5 µm) à cause de la résolution du MEB. Le traitement statistique des images considère que les petits groupes de pixels sont des artefacts, et sont éliminés lors du nettoyage des images, ce qui pourrait entraîner la disparition de pixels représentants non pas des artefacts mais des minéraux de petites tailles.

Une solution pour pallier ce problème serait de prendre des images avec un grossissement plus important. La taille des pixels serait alors plus petite, ce qui permettrait de mieux déterminer les petits cristaux. Mais ce grossissement se fait alors au détriment des cristaux de plus grande taille, qui sont trop grands pour pouvoir apparaître sur les images.

La surface spécifique est systématiquement plus importante dans les limons que dans les sables fins (car le diamètre moyen des limons est plus petit).

Cette approche permet également d'obtenir la valeur de la surface spécifique pour une granulométrie connue. Ce qui veut dire que lors d'une simulation, on peut prendre en compte la granulométrie du sol pour obtenir une valeur de surface spécifique plus proche de la réalité.

## 4. Conclusion

Les sols sont constitués d'un assemblage de minéraux (primaires et secondaires) de taille, de surface et donc de réactivité différente. Ces surfaces sont souvent approximées à partir de la granulométrie des sols (Goddéris et al. 2006). Mieux caractériser les surfaces spécifiques est la première étape pour mieux connaître la réactivité des minéraux.

Pour cela, nous avons développé une nouvelle méthodologie combinant imagerie MEB des sols bruts et traitement d'image, ce qui a permis de mieux évaluer ces surfaces par type de minéraux.

Les surfaces spécifiques augmentent logiquement quand la taille des grains diminue. Cela souligne l'importance de la caractérisation granulométrique des sols et cela confirme que les phases les plus réactives sont les plus petites. Cependant les surfaces réactives varient significativement ce qui souligne l'importance de les étudier pour améliorer les modélisations.

L'usage du MEB n'a pas permis de déterminer la composition des argiles (diamètres inférieurs à 2  $\mu\text{m}$ ) autres que des cristaux de quartz, ce qui constitue une limite de cette approche.

## Bibliographie

Brunauer, Stephen, P. H. Emmett, and Edward Teller. 1938. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." *Journal of the American Chemical Society* 60 (2): 309–19. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

Dilks, A, and S C Graham. 1985. "Quantitative Mineralogical Characterization of Sandstones by Back-Scattered Electron Image Analysis." *Journal of Sedimentary Research* 55 (3): 347–55. <https://doi.org/10.1306/212F86C5-2B24-11D7-8648000102C1865D>.

Esaka, Fumitaka, Kazuo Watanabe, Hiroyasu Fukuyama, Takashi Onodera, Konomi T. Esaka, Masaaki Magara, Satoshi Sakurai, and Shigekazu Usuda. 2004. "Efficient Isotope Ratio Analysis of Uranium Particles in Swipe Samples by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry and Secondary Ion Mass Spectrometry." *Journal of Nuclear Science and Technology* 41 (11): 1027–32. <https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9726327>.

Fittschen, Ursula Elisabeth Adriane, and Gerald Falkenberg. 2011. "Trends in Environmental Science Using Microscopic X-Ray Fluorescence." *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 66 (8): 567–80. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.06.006>.

Frangi, J. P., and D. Richard. 1997. "Heavy Metal Soil Pollution Cartography in Northern France." *Science of the Total Environment* 205 (1): 71–79. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00184-8).

Goddéris, Yves, Louis M. François, Anne Probst, Jacques Schott, David Moncoulon, David Labat, and Daniel Viville. 2006. "Modelling Weathering Processes at the Catchment Scale: The WITCH Numerical Model." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (5): 1128–47. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.018>.

Hall, Malcolm G, and Geoffrey E Lloyd. 1981. "The SEM Examination of Geological Samples with a Semiconductor Back-Scattered Electron Detector." *American Mineralogist* 66 (3–4): 362–68.

Hayes, Nick R., Heather L. Buss, Oliver W. Moore, Pavel Krám, and Richard D. Pancost. 2020. "Controls on Granitic Weathering Fronts in Contrasting Climates." *Chemical Geology* 535 (December 2019): 119450. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119450>.

Helgeson, Harold C., William M. Murphy, and Per Aagaard. 1984. "Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions. II. Rate Constants, Effective Surface Area, and the Hydrolysis of Feldspar." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (12): 2405–32. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90294-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90294-1).

Kenneth Pye, David H. Krinsley. 1984. "Petrographic Examination of Sedimentary Rocks in the Sem Using Backscattered Electron Detectors." *SEPM Journal of Sedimentary Research* Vol. 54. <https://doi.org/10.1306/212F8526-2B24-11D7-8648000102C1865D>.

Launeau, Patrick, Alexander R Cruden, and Jean-Luc Bouchez. 1994. "Mineral Recognition in Digital Images of Rocks; a New Approach Using Multichannel Classification." *The Canadian Mineralogist* 32 (4): 919–33.

Majumdar, Sanghamitra, Jose R. Peralta-Videa, Hiram Castillo-Michel, Jie Hong, Cyren M. Rico, and Jorge L. Gardea-Torresdey. 2012. "Applications of Synchrotron  $\mu$ -XRF to Study the Distribution of Biologically Important Elements in Different Environmental Matrices: A Review." *Analytica Chimica Acta* 755: 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.050>.

Otsu, Nobuyuki. 1979. "Threshold Selection Method From Gray-Level Histograms." *IEEE Trans Syst Man Cybern SMC-9* (1): 62–66. <https://doi.org/10.1109/tsmc.1979.4310076>.

Pankhurst, R.J., and R.K. O'Nions. 1973. "Determination of Rb/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios of Some Standard Rocks and Evaluation of x-Ray Fluorescence Spectrometry in Rb-Sr Geochemistry." *Chemical Geology*. Oxford.

Robinson, B W, and E H Nickel. 1979. "A Useful New Technique for Mineralogy: The Backscattered-Electron/Low Vacuum Mode of SEM Operation." *American Mineralogist* 64 (11–12): 1322–28.

Thiry, Médard, Noëlia Carrillo, Christine Franke, Nelly Martineau, Médard Thiry, Noëlia Carrillo, Christine Franke, and Nelly Martineau. 2013. "Technique de Préparation Des Minéraux Argileux En Vue de l'analyse Par Diffraction Des Rayons X et Introduction à l'interprétation Des Diagrammes."

White, Art F., and Susan L. Brantley. 2003. "The Effect of Time on the Weathering of Silicate Minerals: Why Do Weathering Rates Differ in the Laboratory and Field?" *Chemical Geology* 202 (3–4): 479–506. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.03.001>.





---

## Chapitre 5 : Caractérisation des solutions de lessivage

---



## Table des matières

1.	Introduction.....	140
2.	Caractéristiques des solutions de lessivage lors des expérimentations.....	141
2.1.	Suivi de l'évolution temporelle des solutions de lessivage : pH et conductivité .....	141
2.2.	Suivi des concentrations des solutions de lessivage .....	143
2.3.	Analyses des concentrations majeures dans les solutions de lessivage par PCA .....	145
2.4.	Description du comportement des différentes familles chimiques lors des lessivages .....	147
2.4.1.	Famille 1 : le sodium .....	147
2.4.2.	Famille 2 : calcium et phosphore .....	148
2.4.3.	Famille 3 : le fer et les autres majeurs .....	150
2.5.	Effet de l'acide oxalique sur le lessivage des sols .....	151
3.	Conclusion .....	154
	Bibliographie.....	155

## 1. Introduction

Le lessivage des sols joue un rôle important pour la nutrition des plantes. Les différents réservoirs du sol sont lessivés par l'eau provenant de la pluie. Les ajouts acides issus des sécrétions racinaires influent sur la quantité de nutriments mis en disponibilité pour les plantes ;

Lors de nos expérimentations, nous avons reproduit quatre scénarios de lessivage des sols. Les sols de la parcelle HP et de la parcelle VP ont été lessivés avec de l'acide chlorhydrique avec un pH acide, pour reproduire l'impact des pluies acides sur le lessivage des sols. Les sols de VP ont également été lessivés avec de l'acide oxalique. Il s'agit d'un diacide organique que l'on retrouve dans le monde du vivant, généralement sécrété par les racines et les champignons (Faboya, 1990; Franceschi & Nakata, 2005; Graustein et al., 1977). Enfin, un dernier scénario a été réalisé avec le lessivage des sols de VP par l'acide acétique.

Ce chapitre a pour but de décrire les différents comportements des éléments chimiques, en fonction du type de sol, du type d'acide et du temps de lessivage. Pour cela, une analyse en PCA a été réalisée pour catégoriser les éléments ayant des comportements similaires. Puis plusieurs outils ont ensuite été mis en place pour expliquer la dynamique de ces éléments.

## 2. Caractéristiques des solutions de lessivage lors des expérimentations

### 2.1. Suivi de l'évolution temporelle des solutions de lessivage : pH et conductivité

Les deux premiers paramètres qui permettent d'avoir une vision préliminaire de l'évolution chimique au cours du temps des solutions prélevées sont le pH et de la conductivité. Le pH évolue en fonction du temps, mais également du type d'acide utilisé et de la profondeur du sol lessivé. Par exemple, à T1, le pH des quatre expériences (acide oxalique, acide acétique, acide chlorhydrique sur le sol de la parcelle VP et acide chlorhydrique sur le sol de la parcelle HP) est aux alentours de 3,5 c'est-à-dire similaire au pH de la solution utilisé pour lessiver les sols (pour la profondeur 10-20 cm, voir Figure 50). Ce n'est pas le cas pour les solutions de lessivage des sols pour la profondeur 40-60 cm : en moyenne, les solutions de lessivage sont moins acides, avec des pH pouvant monter jusqu'à 5,25 pour les solutions des sols de VP lessivés avec de l'acide oxalique.

On observe également que le pH des sols de VP et de HP lessivés avec de l'acide chlorhydrique semble converger après un certain temps (courbes rouges et bleues sur la Figure 50). Cela semblerait indiquer que la nature du sol, et notamment la quantité de protons échangeables, n'influe sur le pH des solutions de sol que sur le court terme. Les concentrations en protons échangeables (cf chapitre 6 pour plus de détails) sont plus élevés sur le site HP à 00-05 cm que sur le site VP (5,87 cmol<sup>+</sup>/kg de sol vs 4,88 cmol<sup>+</sup>/kg). On retrouve cette différence dans les solutions de lessivage car les solutions des sols de HP lessivés avec l'acide chlorhydriques sont plus acides. En dessous de 20 cm, les concentrations sur les deux sites en protons échangeables sont très similaires (environ 0,8 cmol<sup>+</sup>/kg pour 10-20 et environ 0,2 pour 40-60). La différence de concentration en protons échangeables n'étant pas marquée entre les deux sites, on retrouve donc des pH similaires dans les solutions de lessivage pour ces horizons.

Le type d'acide utilisé pour lessiver les sols joue également un rôle important dans le pH des solutions de lessivage. Pour un même type de sol issu de VP, les trois acides de lessivages utilisés montrent des dynamiques de lessivage différentes. Les solutions de lessivage obtenues avec l'acide acétique (en jaune sur la Figure 50) sont les plus acides, alors que les solutions de lessivage obtenues avec l'acide oxaliques sont plus neutres (en vert sur la Figure 50).

On peut observer que, quelle que soit la profondeur, le pH moyen de la solution surnageante après lessivage augmente régulièrement au cours du temps pour les trois expérimentations (sauf pour les lessivages avec l'acide oxalique pour l'horizon 00-05 cm).

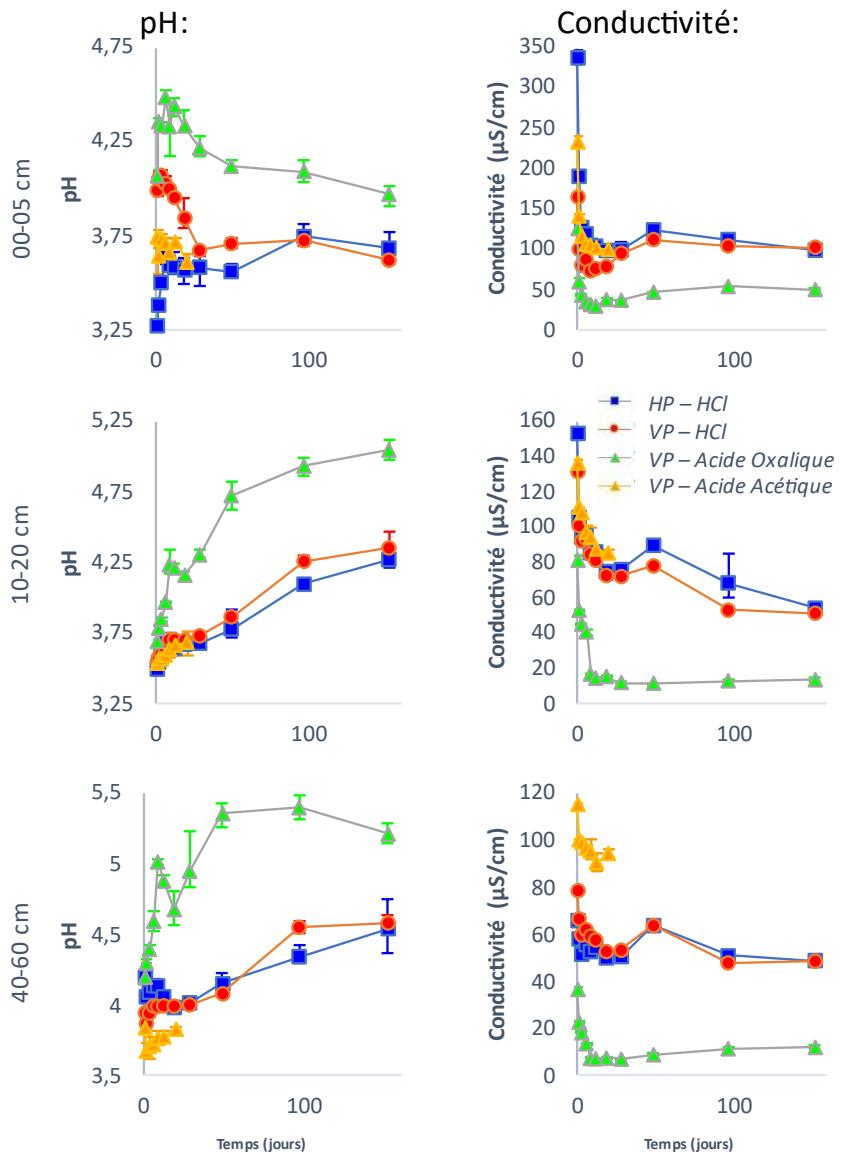


Figure 50: Evolution du pH et de la conductivité au cours du temps pour les sols issus de l'horizon 10-20 cm lors d'une expérience de lessivage avec une solution de pH 3,5.

Pour chaque expérience, le lessivage a été réalisé en trois exemplaires pour tester la variabilité et la reproductibilité. Les expériences montrent que pour la plupart des paramètres mesurés, les expériences sont reproductibles (le minimum, le maximum et la moyenne sont représentés par des boîtes à moustaches sur la Figure 50). Seules les concentrations mesurées proches des limites de détection des appareils ont une dispersion plus élevée. Les données montrent que les variations sont plus importantes en début d'expérimentation (les Figure 50 et Figure 51) et confirment la stratégie d'une fréquence de renouvellement des solutions plus élevée pour les premiers temps pour obtenir un échantillonnage plus complet sur le début de l'expérimentation. Le même sol (VP) mis en contact avec l'acide chlorhydrique (en rouge) ou l'acide oxalique (en vert sur la Figure 50) montre des résultats très contrastés avec des conductivités clairement plus faibles et des pH significativement plus hauts ; donc des concentrations en protons plus faibles.

Ainsi, avec un pH de départ identique (pH = 3,5) et des solutions qui ne diffèrent que par la nature des acides (minéral vs organiques), les expérimentations avec l'acide oxalique reflètent une diminution des protons en solutions (pH plus élevé), probablement due à une consommation plus importante de ces éléments lors de réactions d'échange ou de dissolution.

La conductivité des solutions de lessivage donne des informations similaires à l'étude du pH. On retrouve une convergence dans les conductivités pour les solutions de sol de HP et VP lessivé dans les mêmes conditions avec l'acide chlorhydrique (courbes rouges et bleues sur la Figure 50). De même, la conductivité des solutions lessivées avec l'acide oxalique est la plus faible des quatre expériences, ce qui est cohérent avec le pH plus élevé. Enfin, les sols de VP lessivés avec l'acide acétique (en jaune) ont une conductivité similaire à celle mesurée pour les sols de VP lessivés avec l'acide chlorhydrique, excepté pour l'horizon 40-60 cm.

Pour identifier plus précisément les mécanismes à l'origine du lessivage des sols et les différents compartiments mis en jeu il est nécessaire de discuter le comportement des éléments chimiques au cours du lessivage.

## 2.2. [Suivi des concentrations des solutions de lessivage](#)

La Figure 51 montre l'évolution de la concentration de la solution prélevée au cours du temps pour les deux types de sols et trois types d'acides pour le cas de VP, (acide chlorhydrique, acide oxalique et acide acétique). L'évolution des concentrations est complexe et dépend de nombreux paramètres comme le type de sol et la profondeur, la nature de l'acide et le type d'élément.

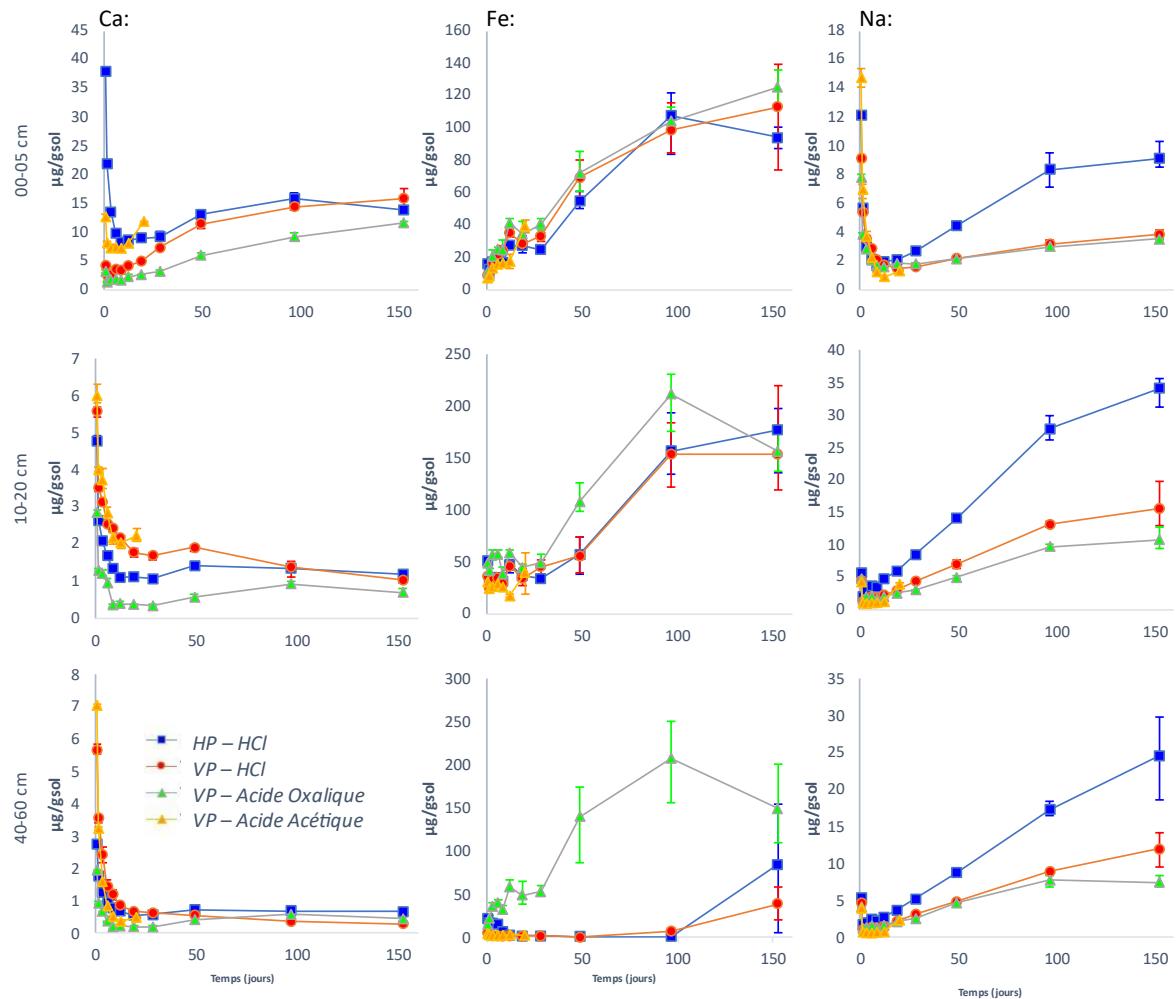


Figure 51: Concentration analysée au cours du temps Ca (droite), Fe (milieu) et Na (à gauche) lors d'expérimentations de lessivage de différents sols avec une solution acide à pH 3,5. VP : Parcelle sous épicéas – HP : parcelle sous hêtres. Les deux graphiques du haut sont pour des sols situés dans l'horizon 05-10 cm de profondeur tandis que les deux graphiques du bas sont réalisés pour des sols dans l'horizon le plus profond, c'est-à-dire 60-80 cm.

Ces trois éléments (Ca, Fe et Na) ont été choisis pour montrer la diversité des comportements des éléments se produisant lors des lessivages. Comme pour le pH et la conductivité, on retrouve une grande variabilité selon le type d'acide utilisé pour le lessivage, le type de sol, la profondeur et le temps de lessivage.

Par exemple, les concentrations en calcium lessivé sont les plus importantes en début d'expérience (au cours des premières heures et premiers jours) puis un palier relativement stable est atteint jusqu'à la fin de l'expérience (150 jours), à la fois dans les horizons de surface et en profondeur alors que le fer et le sodium se comportent différemment avec une augmentation continue des concentrations dans le temps (Figure 51).

Pour le sodium, les concentrations lessivées avec l'acide oxalique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique ne présentent que peu de variations, alors que pour le fer, les concentrations lessivées avec l'acide oxalique sont jusqu'à 100 fois plus importantes.

Face à ces différences de comportement, et au vu du nombre important de variables, nous avons décidé d'utiliser l'analyse en composante principale (PCA) pour faire ressortir les éléments ayant un comportement similaire.

### 2.3. Analyses des concentrations majeures dans les solutions de lessivage par PCA

Pour chaque expérience, une cinquantaine de paramètres différents ont été mesurés (concentrations, pH, COD, conductivité...). Dans la partie suivante, seules les concentrations en éléments majeurs seront utilisées pour les ACP. L'objectif est de déterminer des familles d'éléments possédant des caractéristiques et/ou comportement similaire lors des lessivages pour faciliter l'identification des mécanismes pouvant intervenir lors du lessivage des sols. Pour cela, on utilise l'Analyse de Composant Principal qui permet de faire ressortir les éléments ayant un comportement similaire. Les ACP ont été réalisées avec la version gratuite du plugin Analyze-It.

Pour représenter les données, on utilise un cercle de corrélations, ou Correlation Monoplot. Le Correlation Monoplot représente des vecteurs pour montrer des variables (ici, les différents éléments chimiques). L'angle entre les vecteurs est une approximation de la corrélation entre les variables. Un petit angle indique que les variables sont positivement corrélées, un angle de 90 degrés indique que les variables ne sont pas corrélées, et un angle proche de 180 degrés indique que les variables sont négativement corrélées. La longueur de la ligne et sa proximité avec le cercle indiquent dans quelle mesure le graphique représente bien la variable. Les axes X et Y sont les deux composantes principales issues de l'analyse.

La Figure 52 montre les cercles de corrélations (le cercle unitaire n'est pas représenté) pour les concentrations élémentaires lessivées au cours de l'expérience de T1 à T11. La Figure 52 A reprend toutes les concentrations mesurées, indépendamment du type de sol ou du type d'acide. Les figures B, C et D reprennent les concentrations pour les sols de HP lessivé avec HCl, VP lessivé avec HCl et VP lessivé avec l'acide oxalique, respectivement. Pour cette analyse en composante principale, les concentrations de lessivage des sols de VP lessivés avec de l'acide acétique n'ont pas été prises en compte pour une raison de représentabilité. Ces données sont moins nombreuses que pour les autres expériences (HP-HCl, VP-HCl et VP-Oxa) car les lessivages n'ont été réalisés que sur trois profondeurs au lieu de six, et que jusqu'à T8 au lieu de T11. Pour ces raisons, ces données ne sont pas incluses dans l'analyse en composante principale car elles seraient alors sous représentées.

Sur la Figure 52, trois groupes d'éléments semblent se distinguer. Le calcium et le phosphore sont corrélés positivement (angle faible entre le vecteur représentant le Ca et celui du P). Le manganèse est également corrélé, mais négativement (angle proche de 180°).

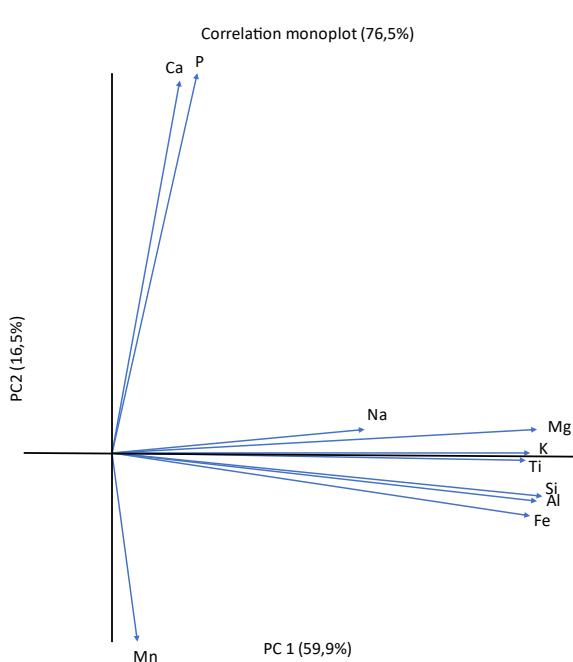
La majorité des éléments se retrouve ensemble (Mg, K, Ti, Si, Al, Fe...). Ces éléments ont donc un comportement similaire lors du lessivage.

Enfin, on remarque que le sodium possède un vecteur moins long que les autres. Cela signifie que le sodium n'est pas bien expliqué par les deux composantes principales et qu'il est donc difficile de dire s'il est corrélé ou non avec les autres éléments.

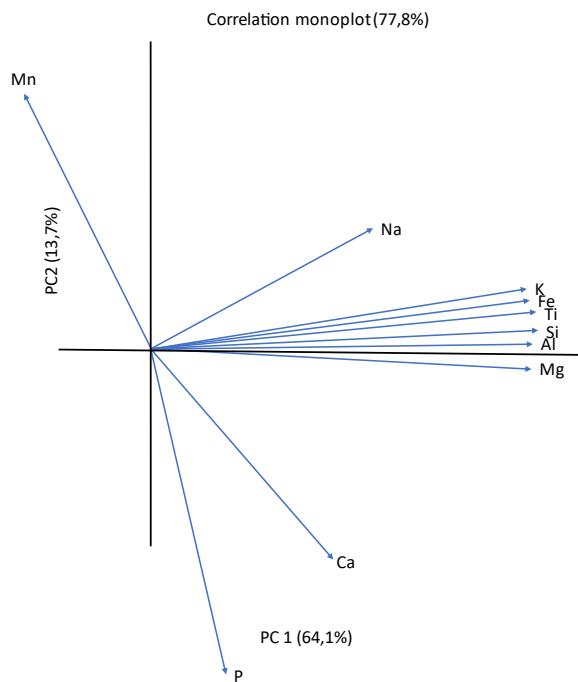
Les trois familles retenues sont donc :

- Sodium
- Calcium, phosphore
- Fer, aluminium, silicium, magnésium, potassium

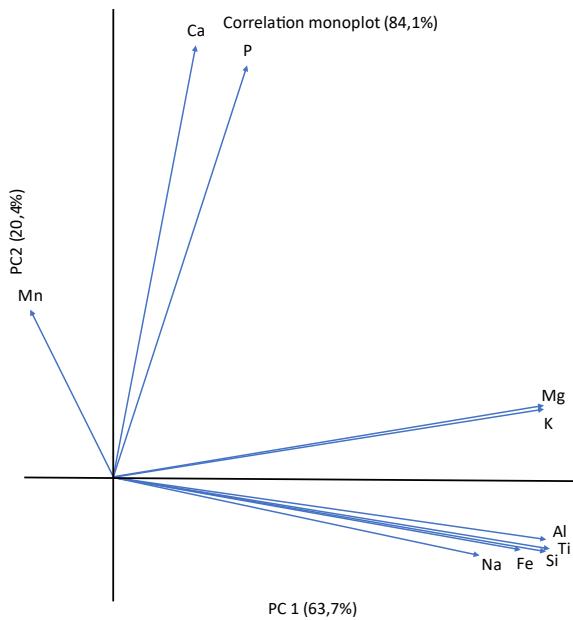
A: Concentration de lessivage en majeur pour  
Les sols de HP-HCl, VP-HCl et VP-Oxa



C: Concentration de lessivage en majeur pour  
les sols de VP-HCl



B: Concentration de lessivage en majeur pour  
les sols de HP-HCl



D: Concentration de lessivage en majeur pour  
les sols de VP-Oxa

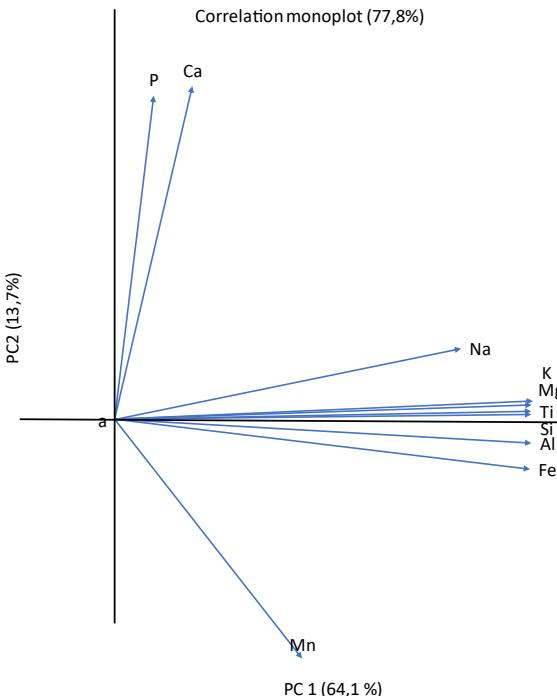


Figure 52: Correlation monoplot représentant la corrélation entre les concentrations en majeur lessivées entre T1 et T11 pour les sols de HP lessivés avec l'acide chlorhydrique (B), VP lessivé avec l'acide chlorhydrique (C) et VP lessivés avec l'acide oxalique (D). La partie (A) de la figure montre la corrélation entre les concentrations majeures à travers toutes les expériences (HP-HCl, VP-HCl et VP-Oxa).

## 2.4. Description du comportement des différentes familles chimiques lors des lessivages

### 2.4.1. Famille 1 : le sodium

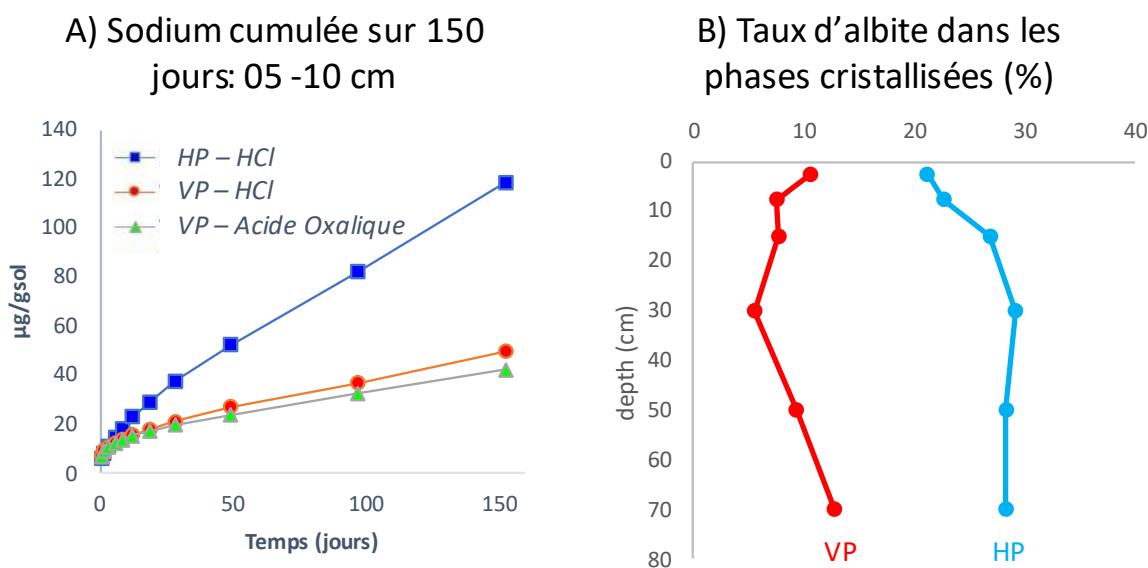


Figure 53 : A) Quantité totale de sodium lessivé cumulé par gramme de sol au cours du temps. B) Pourcentage d'albite dans les phases cristallisées des sols des fosses HP et VP

La Figure 53 montre la quantité totale de sodium cumulée sortie du réacteur par les lessivages successifs du sol. Après 150 jours de manipulation, la quantité de sodium est 2,5 fois plus importante sur le site HP que sur le site VP.

La principale source de sodium sur le bassin versant du Strengbach est l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Elle est présente en moyenne à hauteur de 27 % dans le sol du site HP et 10 % dans le sol du site VP dans les phases cristallines. Ces rapports sont également en accord avec les études précédentes (Aubert 2001). Le granite présent sur le versant nord du Strengbach (VP) a été fortement hydrothermalisé ce qui se traduit par un appauvrissement en albite (12%) par rapport au granite non hydrothermalisé de l'autre versant (30 % d'albite; Fichter et al., 1998).

Des études sur la dissolution de l'albite et des feldspaths ont mis en évidence des mécanismes simples pour la dissolution sans reprécipitation du sodium ( Chou and Wollast 1985; Knauss and Wolery 1986; Chen and Brantley 1997). Par ailleurs la part du Na échangeable est négligeable par rapport au Na provenant des minéraux primaires (entre 0,1 à 1 % pour HP et VP en moyenne). Enfin, le Na représente entre 0,01 et 0,05 % de la totalité du complexe d'échange.

De plus les quantités de Na obtenues par lessivage avec l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique sur les sols VP sont similaires (courbe verte et rouge), quel que soit la profondeur (Figure 7). L'ajout d'acide organique (oxalique ou acétique) ne modifie que très peu la vitesse de dissolution de l'albite (Graustein, Cromack, and Sollins 1977; Oelkers and Schott 1998). Contrairement à d'autres éléments, il n'y a pas de formation de complexe acide organique/sodium qui entraîne un déplacement d'équilibre.

On peut donc conclure à l'origine lithogénique du sodium dans les solutions de lessivage, c'est-à-dire issu de l'altération des minéraux primaires, précisément de l'albite, plus concentrée sur le versant Sud et donc responsable de sa plus forte concentration dans les solutions issues des sols de HP. Le sodium représente donc un bon proxy de la dissolution des minéraux primaires. Le comportement du sodium est décrit plus en détail dans le chapitre cinq.

#### 2.4.2. Famille 2 : calcium et phosphore

La Figure 54 montre l'évolution de la concentration cumulée en calcium au cours du temps pour deux horizons pour les deux types de sols (VP et HP). Comme montré avec la Figure 51, on observe que les augmentations sont très rapides dans les premiers temps puis tendent rapidement vers un palier (en surface comme en profondeur).

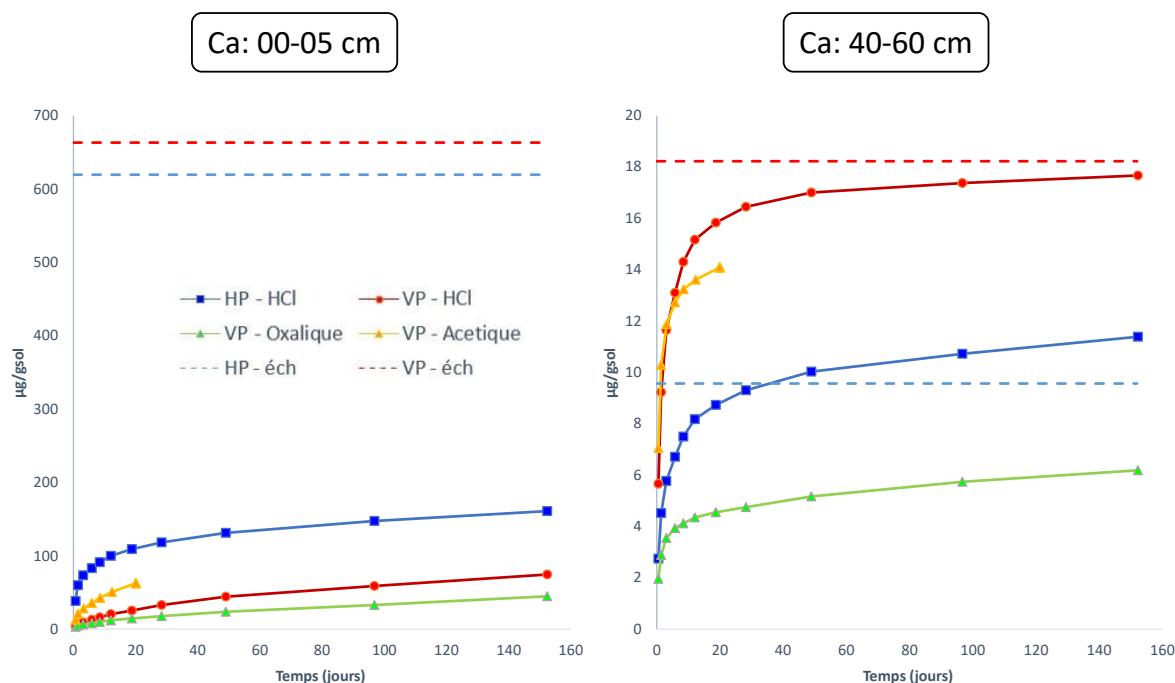


Figure 54: Concentration en calcium cumulé au cours du temps pour l'horizon 00-05 cm. La courbe rouge pour le site VP, bleue pour le site HP, verte pour le site VP avec l'acide oxalique et jaune pour le site VP avec l'acide acétique.

De plus, l'évolution de la concentration cumulée au cours du temps permet de mettre en évidence des différences de comportement en fonction des sites mais avec des comportements contrastés en fonction de la profondeur. Les concentrations en calcium sont plus élevées pour les solutions de lessivage du sol HP en surface, à l'inverse elles sont plus faibles dans les horizons sous 20 cm de profondeur (Figure 54).

En surface, la quantité totale de calcium extraite par lessivage après 150 jours est quatre fois plus faible en comparaison de la quantité du calcium échangeable obtenue après extraction avec le cobaltihexamine. En effet, pour l'horizon 00-05 cm, le calcium échangeable est de 619 µg/g de sol pour le site de HP à 00-05 cm et 663 µg/g pour le site de VP à la même profondeur.

Le calcium échangeable est donc moins mobilisé en surface alors qu'il s'agit de l'horizon où il est le plus présent. A l'inverse, en profondeur, les quantités échangeables sont très rapidement dépassées. Pour l'horizon 40-60, HP est à 9 µg/g de sol et VP à 18 µg/g de sol, soit la quantité totale lessivée au cours des 150 jours de manipulation. Cela montre qu'il existe des mécanismes différents entre les horizons de surface (qui sont plus chargés en matières organiques) et les horizons profonds.

Plusieurs hypothèses sont discutées pour expliquer la non-mobilisation du calcium échangeable lors des expérimentations de lessivage dans les horizons superficiels.

La première hypothèse proposée est une surestimation de la quantité de calcium échangeable. Pour vérifier cette hypothèse, des expériences complémentaires ont été réalisées avec d'autres extractants (cobaltihexamine, chlorure de cuivre, acétate d'ammonium et chlorure d'ammonium) pour quantifier et déterminer la nature de la phase échangeable. Les résultats, non présenté ici, ont montré des compositions et des concentrations en calcium très similaires avec celle obtenues initialement, permettant de conclure que les valeurs de calcium échangeable n'étaient pas surestimées.

La seconde hypothèse envisagée est que la quantité de calcium échangeable est trop importante pour être lessivée en seulement 150 jours. En effet, le calcium échangeable représente 80 % du calcium total disponible dans les sols pour VP et 55 % pour HP, pour l'horizon 00-05 cm.

Enfin, la dernière possibilité est la présence d'un réservoir de calcium peu lessivable dans les conditions de l'expérience. Le calcium est un ion qui intervient souvent dans les ponts calciques, pour faire le lien entre la matière organique et les argiles et ainsi stabiliser le complexe argilo-humique. L'isotopie du strontium peut apporter une réponse à cette question, car le strontium peut être utilisé comme traceur de source.

Les expérimentations montrent que le calcium n'est pas affecté par l'acide oxalique comme d'autres éléments (Fe, Mg). Au contraire, les quantités lessivées par l'acide oxalique sont inférieures à celles lessivées par l'acide chlorhydrique (Figure 54).

Concernant le comportement du calcium vis-à-vis du lessivage, les simulations de spéciations réalisées avec CHESS montraient que l'oxalate de calcium pouvait précipiter dans les conditions de l'expérience. Sous forme solide, le calcium ne pourrait donc plus être analysé par ICP-AES, ce qui expliquerait des quantités de calcium lessivées inférieures avec l'acide oxalique (voir Tableau 15).

Ces résultats inattendus montrent une importante variation entre les quantités de calcium annoncées comme disponibles pour les plantes (phase échangeable) et les quantités de calcium réellement disponibles (partie lessivée) car le calcium est un élément atypique par sa position physico-chimique dans le complexe argilo-humique.

#### 2.4.3. Famille 3 : le fer et les autres majeurs

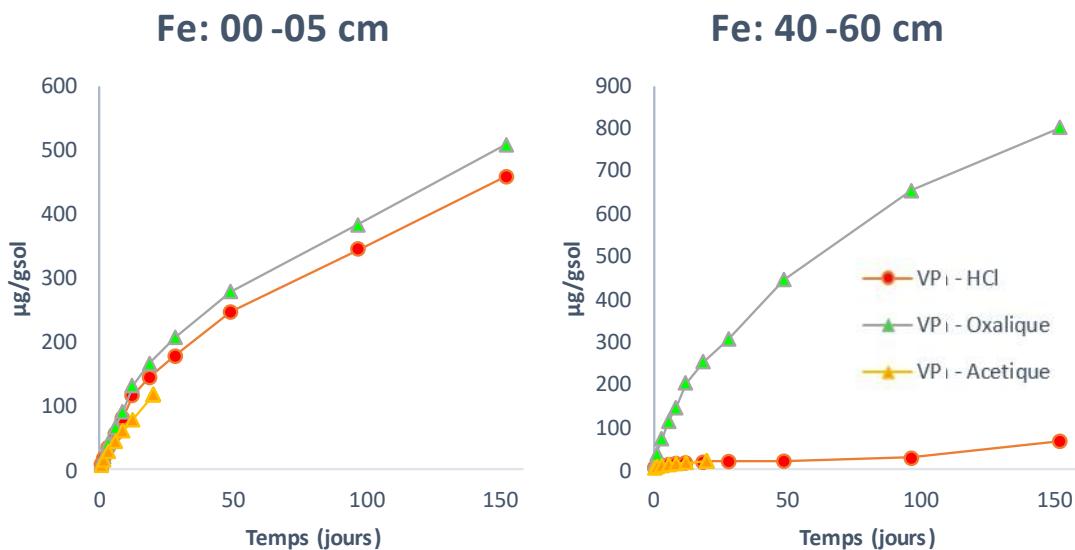


Figure 55: Evolution des concentrations en fer cumulés au cours du temps pour l'horizon 00-05 et 40-60 cm.

La Figure 55 représente l'évolution des concentrations cumulées pour deux horizons : 00-05 cm et 40-60 cm. Ce graphique permet de comparer le même sol (issu de VP) mais lessivé par trois acides différents (chlorhydrique en rouge, oxalique en vert et acétique en jaune).

Pour la plupart des éléments analysés, les solutions lessivées par acide chlorhydrique et par acide oxalique ont un comportement similaire en surface comme le montre la Figure 55. C'est en profondeur, où les concentrations sont beaucoup plus faibles que des différences de comportement entre les deux acides apparaissent. En effet, l'extraction à l'acide oxalique y est beaucoup plus efficace. Les éléments majeurs concernés sont le silicium, l'aluminium, le fer (montré sur la Figure 55) le magnésium, le titane, le potassium ainsi que les éléments traces (strontium, uranium). Dans le cas du fer, en fin de manipulation il est sorti 16 fois plus de fer avec l'acide oxalique qu'avec l'acide chlorhydrique pour l'horizon 40-60 cm.

L'acide oxalique a une double action : dans un premier temps il sert d'acide, dans un second temps l'oxalate peut chélater l'ion lessivé, ce qui explique pourquoi il est plus efficace que l'acide chlorhydrique. En effet, si la quantité de protons est identique dans les deux cas (car même pH), l'effet complexant de l'acide oxalique ne peut pas être négligé, surtout en profondeur. A l'inverse, l'acide acétique possède une capacité d'agent complexant beaucoup plus faible.

Dans l'horizon de surface, la quantité de fer dans le sol total est inférieure à celle des horizons plus profonds, et la quantité de fer provenant de l'échangeable est plus importante qu'en profondeur (HP : 3% pour 00-05 cm à 0,1 % pour 60-80 cm et VP : 1% pour 00-05 à 0,09 % pour 60-80). Ceci pourrait expliquer pourquoi l'effet complexant de l'acide oxalique est moins fort en surface.

Cependant, cet effet est très important en profondeur (741 μg/g de Fe cumulés extrait avec l'acide oxalique et 67 μg/g cumulés extrait avec l'acide chlorhydrique pour l'horizon 60-80 cm de profondeur) et s'explique par l'effet chélatant de l'oxalique qui déplace l'équilibre thermodynamique et favorise la dissolution.

## 2.5. Effet de l'acide oxalique sur le lessivage des sols

L'action des acides organiques de poids moléculaires légers a été étudié et relaté dans des études précédentes (Graustein, Cromack, and Sollins 1977; Oelkers and Schott 1998; Lawrence, Harden, and Maher 2014). Le mécanisme proposé est celui d'un déplacement d'équilibre par formation de complexe  $[(Oxalate)_3Fe]^{3-}$ . Ces complexes sont particulièrement stables (Krishnamurty and Harris 1961; Tomažič and Nancollas 1979; Grases and March 1989; Faboya 1990) et accélèrent le processus de dissolution (Lawrence, Harden, and Maher 2014). En formant des complexes d'oxalates, la concentration en cation libre dans la solution diminue, ce qui entraîne le déplacement d'équilibre de la réaction, d'après le principe de Le Chatelier.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons utilisé le logiciel de modélisation thermodynamique CHESS. Les constantes de plusieurs équilibres thermodynamiques impliquant la complexation de cations par l'acide oxalique ont été ajoutées à la base de données de CHESS. Grâce à ces données, il est possible de calculer la spéciation des espèces en présence d'acide oxalique. Autrement dit, il est possible de déterminer si les complexes d'oxalate peuvent se former d'un point de vue thermodynamique. L'aspect cinétique n'a pas été pris en compte, néanmoins la modélisation des équilibres thermodynamique est une bonne première approche. Pour calculer la spéciation, on utilise également les concentrations élémentaires mesurées avec l'ICP-AES.

La spéciation des principaux éléments est reportée dans le Tableau 15. Les concentrations en entrée sont les concentrations cumulées entre T1 et T11 pour le sol de VP à 40-60 cm de profondeur, lessivé avec de l'acide oxalique. D'autres simulations de spéciation ont été réalisées pour le reste du profil de VP, mais les résultats sont identiques, c'est pourquoi une seule spéciation est présentée.

Ainsi, d'après le logiciel JCHESS, pour l'horizon 40-60 cm, 100% du fer est sous forme de complexe d'oxalate (Tableau 15). C'est également le cas pour d'autres éléments, comme le manganèse ou l'aluminium avec une spéciation majoritairement sous forme de  $[Al-Oxa_3]^{3-}$ . Le calcium est à 75% sous forme de  $Ca^{2+}$  et 25% sous forme d'oxalate de calcium. La précipitation de l'oxalate de calcium pourrait donc expliquer pourquoi le lessivage à l'acide oxalique du calcium est moins efficace qu'avec l'acide chlorhydrique (Figure 54) car l'oxalate de calcium, sous forme solide, est séparé de la solution lors de l'étape de centrifugation.

Le lessivage à l'acide acétique permet également de confirmer l'importance du complexe oxalate dans le lessivage de certains éléments. En effet, il s'agit également d'un acide organique, mais avec un pouvoir complexant moins fort. On note un comportement similaire entre les concentrations lessivées en fer avec l'acide acétique (en jaune) et avec l'acide chlorhydrique (Figure 55). Même si les manipulations avec l'acide acétique n'ont pas été réalisées en même temps que celles avec l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique, les écarts de temps entre les différentes mesures sont identiques, ce qui permet d'établir ces comparaisons.

La plupart des éléments montrent un comportement similaire quand ils sont lessivés avec de l'acide acétique et avec de l'acide chlorhydrique. L'échantillon de sol de surface (00-05 cm de profondeur) est celui qui présente la plus grande différence entre les concentrations obtenues par lessivage avec l'acide chlorhydrique et l'acide acétique, cette variation pouvant venir de la composition complexe du matériel situé à la surface des sols (matière organique très présente, reste de végétaux etc). De même que pour les complexes d'oxalate de fer, le logiciel JCHESS a également confirmé que les complexes d'acéate de fer avaient peu de chance de se former dans les conditions de température et d'acidité de l'expérience.

Ces résultats sont intéressants car les acides organiques de petit poids moléculaire jouent un rôle important dans la composition des solutions de sols (Van Hees, Lundström, and Giesler 2000). La présence ou non de l'acide oxalique impacte donc fortement le processus de lessivage et donc la disponibilité des nutriments pour les plantes.

Tableau 15: Calcul de spéciation à partir des concentrations moyennes cumulées entre T1 et T11 pour les sols de VP à la profondeur 40-60 cm. Les espèces présentes sont classées par élément et par concentration décroissante.

Aluminium	$[\text{Al-Oxa}_3]^{3-}$	$[\text{Al-Oxa}_2]^-$	$[\text{Al-Oxa}]^+$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlOH}^{2+}$	$\text{Al(OH)}_2^+$	$\text{AlO}_2^-$	$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$
C (mol/L)	3,6E-06	4,0E-22	1,5E-31	4,3E-35	7,0E-37	2,5E-39	3,8E-45	1,1E-70
(%)	100	0	0	0	0	0	0	0
Calcium	$\text{Ca}^{2+}$	$[\text{Ca-Oxa}]$	$\text{CaOH}^+$					
C (mol/L)	1,9E-06	6,9E-07	4,3E-16					
(%)	73,88	26,11	1,62					
Fer	$[\text{Fe-Oxa}_3]^{3-}$	$[\text{Fe-Oxa}_2]^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeOH}^+$	$[\text{Fe-Oxa}]^+$	$\text{FeOH}^{2+}$	$\text{Fe(OH)}_2^+$	$\text{Fe}^{3+}$
C (mol/L)	8,09E-07	5,89E-25	3,78E-29	1,86E-35	1,42E-37	2,66E-42	1,37E-42	2,84E-43
(%)	100	0	0	0	0	0	0	0
Potassium	$\text{K}^+$	$\text{KOH}_{(\text{aq})}$						
C (mol/L)	8,61E-06	4,97E-17						
(%)	100	0						
Magnésium	$\text{Mg}^{2+}$	$[\text{Mg-Oxa}_2]^{2-}$	$[\text{Mg-Oxa}]$	$\text{Mg}_4(\text{OH})_4^{4+}$				
C (mol/L)	1,06E-06	7,82E-07	1,08E-07	2,15E-51				
(%)	54,44	40,01	5,55	0				
Manganèse	$[\text{Mn-Oxa}_3]^{3-}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnOH}^+$	$[\text{Mn-Oxa}_2]^-$	$\text{Mn(OH)}_{2(\text{aq})}$	$[\text{Mn-Oxa}]^+$	$\text{Mn}_2\text{OH}^{3+}$	
C (mol/L)	1,23E-07	3,63E-16	1,45E-23	1,35E-23	5,94E-32	1,39E-36	6,64E-39	
(%)	100,	0	0	0	0	0	0	
Sodium	$\text{Na}^+$	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	$\text{NaAlO}_2_{(\text{aq})}$					
C (mol/L)	1,45E-06	3,87E-18	9,59E-52					
(%)	100	0	0					
Autres	$\text{H}^+$	$\text{Oxa}^{2-}$	$\text{H}_2(\text{aq})$	$\text{HOxa}^-$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{Oxa}$	$\text{HAIO}_{2(\text{aq})}$	$\text{HO}_2^-$
C (mol/L)	5,87E-04	2,94E-04	6,14E-08	8,26E-09	1,76E-11	2,48E-16	6,07E-42	1,08E-64
								1,51E-78

### 3. Conclusion

L'utilisation de l'analyse en composante principale a permis de déterminer trois familles de comportement chimique. Ces familles ont des comportements différents lors des lessivages. La concentration en sodium dépend principalement de la dissolution de l'albite, ce qui en fait un bon témoin de la dissolution des minéraux. Le calcium possède un comportement complexe, qui dépend à la fois des sources de calcium et du type d'acide utilisé pour l'extraire. L'utilisation de la modélisation pour prédire la spéciation montre que 25% du Ca peut précipiter pour former de l'oxalate de calcium dans les conditions de l'expérience. Bien que les plantes utilisent l'oxalate de calcium (Graustein, Cromack, and Sollins 1977; Franceschi and Horner 1980; Franceschi and Nakata 2005), ce résultat pose la question du prélèvement du calcium par les plantes dans des milieux pauvres car l'oxalate de calcium sera retenu dans les sols.

Pour les autres éléments, la formation de complexe à partir d'acide oxalique en solution augmente le lessivage des éléments pour les plantes, par déplacement d'équilibre. Cela permet d'augmenter la biodisponibilité pour les plantes et les champignons (Graustein, Cromack, and Sollins 1977; Palmieri et al. 2019). La présence ou non d'acide oxalique impacte donc directement la quantité de nutriment disponible pour les plantes.

## Bibliographie

Aubert, Dominique. 2001. "Contribution de l'Altération et Des Apports Atmosphériques Aux Transferts de Matières En Milieu Silicaté : Traçage Par Le Strontium et Les Terres Rares . Cas Du Bassin Versant Du Strengbach ( Vosges , France ) Par." <https://doi.org/10.1080/01972240701575635>.

Chen, Yang, and Susan L. Brantley. 1997. "Temperature- and PH-Dependence of Albite Dissolution Rate at Acid PH." *Chemical Geology* 135 (3–4): 275–90. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00126-X).

Chou, L., and R. Wollast. 1985. "Steady-State Kinetics and Dissolution Mechanisms of Albite." *American Journal of Science* 285 (10): 963–93. <https://doi.org/10.2475/ajs.285.10.963>.

Faboya, Olufemi O. 1990. "The Interaction between Oxalic Acid and Divalent Ions-Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>-in Aqueous Medium." *Food Chemistry* 38 (3): 179–87. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(90\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0308-8146(90)90192-7).

Fichter, Jörg, Marie Pierre Turpault, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1998. "Mineral Evolution of Acid Forest Soils in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma* 82 (4): 315–40. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00107-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00107-9).

Franceschi, Vincent R., and Harry T. Horner. 1980. "Calcium Oxalate Crystals in Plants." *The Botanical Review* 46 (4): 361–427. <https://doi.org/10.1007/BF02860532>.

Franceschi, Vincent R., and Paul A. Nakata. 2005. "CALCIUM OXALATE IN PLANTS: Formation and Function." *Annual Review of Plant Biology* 56 (1): 41–71. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.56.032604.144106>.

Grases, F, and P March. 1989. "Determination of Phytic Acid Based on Inhibition of Crystalline Growth of Calcium Oxalate Monohydrate." *Analytica Chimica Acta* 219: 89–95.

GRAUSTEIN, W. C., K. CROMACK, and P. SOLLINS. 1977. "Calcium Oxalate: Occurrence in Soils and Effect on Nutrient and Geochemical Cycles." *Science* 198 (4323): 1252–54. <https://doi.org/10.1126/science.198.4323.1252>.

Graustein, William C., Kermit Cromack, and Phillip Sollins. 1977. "Calcium Oxalate: Occurrence in Soils and Effect on Nutrient and Geochemical Cycles." *Science* 198 (4323): 1252–54. <https://doi.org/10.1126/science.198.4323.1252>.

Hees, P. A.W. Van, U. S. Lundström, and R. Giesler. 2000. "Low Molecular Weight Organic Acids and Their Al-Complexes in Soil Solution - Composition, Distribution and Seasonal Variation in Three Podzolized Soils." *Geoderma* 94 (2–4): 173–200. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00140-2).

Knauss, Kevin G., and Thomas J. Wolery. 1986. "Dependence of Albite Dissolution Kinetics on Ph and Time at 25°C and 70°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (11): 2481–97. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90031-1).

Krishnamurty, Kotra V., and Gordon M. Harris. 1961. "The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes." *Chemical Reviews* 61 (3): 213–46. <https://doi.org/10.1021/cr60211a001>.

Lawrence, Corey, Jennifer Harden, and Kate Maher. 2014. "Modeling the Influence of Organic Acids on Soil Weathering." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 139: 487–507. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.003>.

Oelkers, Eric H., and Jacques Schott. 1998. "Does Organic Acid Adsorption Affect Alkali-Feldspar Dissolution Rates?" *Chemical Geology* 151 (1–4): 235–45. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00082-5).

Palmieri, Fabio, Aislinn Estoppey, Geoffrey L. House, Andrea Lohberger, Saskia Bindschedler, Patrick S.G. Chain, and Pilar Junier. 2019. "Oxalic Acid, a Molecule at the Crossroads of Bacterial-Fungal Interactions." In , 49–77. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2018.10.001>.

Tomažič, B., and G. H. Nancollas. 1979. "The Kinetics of Dissolution of Calcium Oxalate Hydrates." *Journal of Crystal Growth* 46 (3): 355–61. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90083-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90083-6).





---

## Chapitre 6:

Is there still something to eat for trees in  
the soils of the Strengbach catchment?

---



## Table des matières

1.	Introduction.....	165
2.	Site descriptions .....	167
3.	Methods and analytical procedures .....	169
3.1.	Sample collection.....	169
3.2.	Litter analyses.....	169
3.3.	Soil analyses.....	169
3.4.	Leaching experimental set up.....	170
3.5.	Solution analyses .....	170
3.6.	Sr isotopes .....	171
3.7.	Numerical modeling of the reactivity of soil samples .....	171
4.	Results .....	173
4.1.	Soil analyses.....	173
4.1.1.	Litters.....	173
4.1.2.	Characteristics of the soils and exchangeable phase .....	173
4.1.3.	Mineral and chemical composition of bulk soil and clay.....	179
4.2.	Main outputs from the leaching experiments .....	183
4.2.1.	Chemistry of experimental solutions .....	183
4.2.2.	Sr isotopes .....	185
5.	Discussion .....	187
5.1.	Strontium isotope variations to trace the origin of calcium .....	187
5.1.1.	Characterization of the different end-members.....	187
5.1.2.	Evolution of Sr isotopic signature during the experiments .....	190
5.2.	Reservoirs of nutrient cations in the soil profiles.....	191
5.2.1.	Initial reservoirs of nutrient cations in soils .....	191
5.2.2.	Evolution of the nutrient cation reservoirs during the experiment .....	192
5.3.	Dynamics/mobilization of elements and processes.....	193
5.3.1.	Model calibration and hypotheses used in the simulations.....	193
5.3.2.	Sodium .....	194
5.3.3.	Magnesium and Potassium.....	195
5.3.4.	Calcium .....	197
5.4.	Implications for tree nutrition and forest management .....	199

6. Conclusion .....	202
Credit author statement.....	204
Funding.....	204
Acknowledgments .....	204
Bibliography.....	205

Author : Matthias Oursin<sup>1</sup>, Marie-Claire Pierret<sup>1</sup>, Émilie Beaulieu<sup>1,2</sup>, Damien Daval<sup>1</sup>, Arnaud Legout<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ITES Institut Terre et Environnement de Strasbourg - CNRS/Université de Strasbourg - 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg. France. [Oursin@gmail.com](mailto:Oursin@gmail.com) / [marie-claire.pierret@unistra.fr](mailto:marie-claire.pierret@unistra.fr) / [ddaval@unistra.fr](mailto:ddaval@unistra.fr)

<sup>2</sup>ENGEES - École Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement. 1 quai Koch- 67000 Strasbourg. France. [beaulieu@engees.unistra.fr](mailto:beaulieu@engees.unistra.fr)

<sup>3</sup>INRAE - Centre Inrae Grand-Est, rue d'Amance, 54280 Champenoux. France. [arnaud.legout@inrae.fr](mailto:arnaud.legout@inrae.fr)

Corresponding author: Marie-Claire Pierret [marie-claire.pierret@unistra.fr](mailto:marie-claire.pierret@unistra.fr)

## Abstract

The global demand for wood is growing and the sustainability of forests has become an increasingly important issue. The first metre of soil represents the reserve of alkaline nutrients (K, Ca, Mg) for trees. The depletion of these elements in the soil gradually leads to a decrease in soil fertility, which can have a strong impact on the development and health of forests.

The aim of this study was to better understand the source and dynamics of nutrients in forested soils from a base poor environment by combining mineralogic, chemical, isotopic and numerical tools through an experimental approach. We designed batch experiments to follow the leaching of soils from two experimental plots (under spruce and under beech from the Strengbach catchment, Vosges Mountain, NE France). The studied elements show highly contrasting behaviours. Na is mainly controlled by albite dissolution, Mg release results from a mixing between cationic exchange, mineral dissolution (mainly smectite) and organic matter mineralization. The dynamics of K are underestimated by modelling, which may be attributed either to an unknown source of K or to an overestimation of the secondary phase precipitation. The Sr isotopic approach, used as a proxy to identify the sources of Ca, shows that the exchangeable complex supplies nutrients first and rapidly to the solution, followed by the clay compartment and at the very end, the bulk soils.

The release of Ca is significantly lower than that of cations and our results suggest that the exchangeable Ca is only partly available for plants, due to strong chemical binding with organic matter and/or the occurrence of Ca-chemical bridges between clay and organic matter. Thus, tree nutrition has to rely on atmospheric deposition and biological cycling on the long term. Sustainable management should consider the fact that exchangeable Ca, conventionally determined, does not necessarily provide an accurate picture of the real availability of Ca and therefore of the fertility of soils, with a risk of overestimation of nutrient reservoir for trees. In Ca-poor soil ecosystems, an efficient recycling through biological cycling is of paramount importance to maintain nutrients within the plant-soil system. Harvesting and biomass exportation may rapidly impact the biological cycle and threaten the sustainability of these ecosystems, similar to changing tree species that may influence the nature of the litter, its turnover and the input of nutrients to the soil.

**Key words:** forested soils, fertility, experimental leaching, Sr isotopes, numerical modelling

## Highlights:

- Ca availability is not fully described by exchangeable content CEC
- Low Ca release is due to chemical bridges among humic clay complex
- Sr isotopic composition of leaching solutions can monitor the Ca reactivity
- Strong biological and atmospheric recycling are necessary for sustainable forests

## 1. Introduction

Increased human activities (both industrial and transport) has led to the emission of atmospheric pollutants such as  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ , which were maximal in Europe during the 1970s (Klimont et al., 2013). The transformation of these contaminants in the atmosphere generated atmospheric acid deposits that are able to modify and impact, sometimes strongly, natural ecosystems, through soil and stream water acidification (Probst et al., 1999; Lucas et al., 2011; Tian and Niu, 2015), reduction of stream (Guerold et al., 2000) or soil (Wei et al., 2017) biodiversity, and damage to vegetation (Cape, 1993) such as forest decline (Reichle, 1981; Paces, 1985; Schulze, 1989; Probst, Fritz, and Stille, 1992; Dambrine et al., 2000; Poszwa et al., 2000; Thimonier, Dupouey, and Le Tacon, 2000; van der Heijden et al., 2011; Cohen et al., 2016; Legout et al., 2020).

Although soil acidification is a natural process that plays a key role in pedogenesis and the supply of nutrients for plants, an excessive input of protons can significantly modify the soil equilibrium between microorganisms, weathering, and exchangeable phases, and therefore impact vegetation in forest ecosystems (Rodhe et al., 1995; Calace et al., 2001; Bolan, Adriano, and Curtin, 2003; Qiu et al., 2015). Proton input may be balanced by cationic exchange and/or weathering of soil minerals (Ulrich, 1986; Li et al., 2018), but strong soil acidification can result in the loss of nutrient cations and soil desaturation with the dominance of  $\text{H}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  on the cationic exchangeable capacity (CEC), making nutrient cations less available for plants. The decrease of the bioavailability of these essential cations may result in plant chlorosis, leaf and needle yellowing and/or loss (Mehne-Jakobs, 1995; DeHayes et al., 1999; Siefermann-Harms et al., 2004), and may ultimately lead to forest decline (Durka et al., 1994; Likens, Driscoll and Buso, 1996; De Vries et al., 2014).

The global emission of acid rain precursors, especially  $\text{SO}_2$ , has declined since the 1980s, resulting in a decrease in the acidity of atmospheric deposits recorded in many places around the world (Smith, Pitchera, and Wigley, 2001; Khokhar et al., 2005; Kopáček and Veselý, 2005; Lu et al., 2010; Klimont, Smith, and Cofala, 2013; Sudalma, Purwanto, and Santoso, 2015; Pierret et al., 2018; 2019). Despite this decline, numerous forest ecosystems show very little sign of recovery ( Stoddard et al., 1999; Sverdrup et al., 2006; Jonard et al., 2012), especially in the Vosges Mountain (northeast France) mainly due to base poor bedrock and chemically poor soils (Landmann, 1995; van der Heijden et al., 2011; Legout et al., 2020). Acidification may also be reinforced by other pressures such as forest management, especially through the choice of tree species and the exportation of biomass (Augusto, Bonnaud, and Ranger, 1998; Augusto et al., 2002; Berger, Köllensperger, and Wimmer, 2004; Legout et al., 2016), which may jeopardize the recovery of these forest ecosystems.

In soil, Ca, Mg, and K are present in different forms with different levels of bioavailability: entrapped within organic matter (available through mineralization), within primary and secondary minerals (available through weathering) or adsorbed on the cationic exchangeable capacity (available by ionic exchange). The true bioavailability of Mg and Ca for plants is difficult to define, measure and accurately assess and is still not clearly understood (Jandl, Alewell, and Prietzl, 2004; Jonard et al., 2009; van der Heijden et al., 2011; Hansson et al., 2020). Usually, the chemical fertility of forested soil is investigated from the determination of the global CEC and its composition in Mg, Ca, K and Na. However, atmospheric deposits and weathering of soil minerals have to be considered because they are the main sources of nutrient cations in forest ecosystems, and the recycling by plants also plays an important role in maintaining and optimizing these nutrients in the soil-plant system ( Cole, 1986; van der Heijden

et al., 2013; Clergue, 2015; Turpault, Calvaruso, and Dincher, 2019). However, in chemically poor soils widely affected by strong past acidification, we may question the remaining capacity of soils to supply nutrient cations for plant growth, especially through the weathering of soil minerals. Numerous environmental and societal issues including development of sustainable forestry, the use of wood as a renewable energy or as a way to store CO<sub>2</sub> depend on forest healthiness, practices and management (Chum and Overend, 2001; Viana et al., 2010; Ellabban, Abu-Rub, and Blaabjerg, 2014; Pang et al., 2019). Currently, we need to provide a better characterization of the actual availability of nutrient cations in soils, their origins and their dynamics to provide forest managers and policy makers with the most accurate picture of the potential of forest ecosystems and associated threats.

Here, we developed a new approach based on laboratory experiments to study the interactions between water and natural acidic soils from a well-monitored field site characterized by low pools of nutrient cations (Strengbach catchment, Vosges Mountains, France). The main objectives of this study were to evaluate the potential contribution of this chemically poor soil to tree nutrition through the supply of nutrient cations in the mid- to long-term. For this purpose, we designed batch experiments where soil samples from two plots (characterized by different soil and vegetation types) were disposed in reactors with a solution of hydrochloric acid. The solutions were renewed 11 times for 5 months and we performed mineralogical (X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray microfluorescence), chemical and isotopic characterizations of the initial and final solid samples (bulk soil, exchangeable phase and clay fraction) and of the leachate at each step.

## 2. Site descriptions

To better understand the relationship between forest decline and acid rain, several investigations have been conducted since the 1980s in the Strengbach catchment (Dambrine, Le Goaster, and Ranger, 1991; Probst, Fritz, and Stille, 1992; Probst et al., 1992; 1999; Pierret et al., 2018).

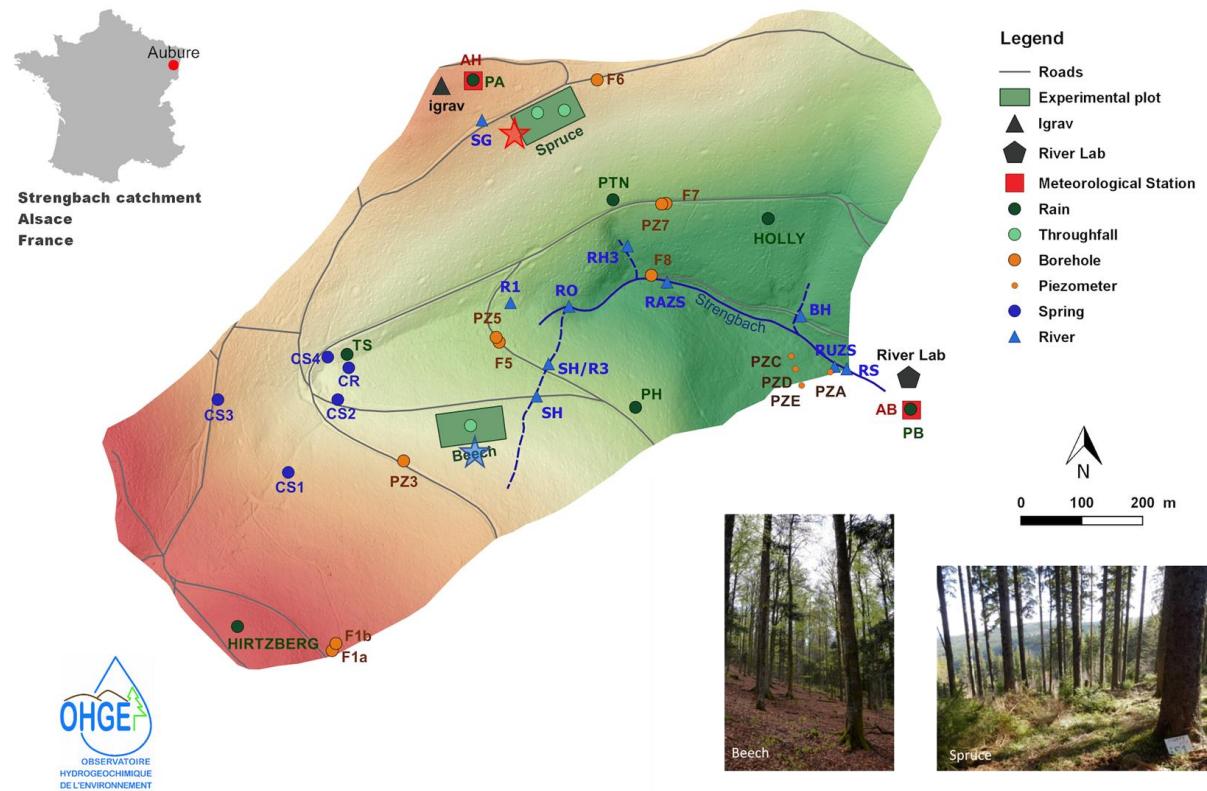


Figure 56: Strengbach catchment map with different equipment and monitoring stations (see legend). The red star corresponds to the soil pit at the SP site (SP: Spruce plot), and the blue star corresponds to the soil pit at the BP site (BP: beech plot).

Located in the Vosges Mountains (Northeast of France), the Strengbach catchment covers an area of 80 ha with altitudes ranging from 883 to 1146 m. Since 1986, the catchment has been highly equipped allowing a continuous monitoring of meteorological, geochemical and hydrological data.

Today, the Strengbach catchment is monitored by OHGE (Observatoire hydrogéochimique de l'environnement, <http://ohge.unistra.fr>) and is involved in the French critical zone observatories network OZCAR (<http://www.ozcar-ri.org>) (Gaillardet et al., 2018).

Approximately 90% of the catchment is covered by commercially managed forest, principally dominated by conifers (80%, *Picea Abies L.*) and beeches (20%, *Fagus Sylvatica*). Plantations are between 50 and 145 years old (Le Goaster, Dambrine, and Ranger, 1991; Pierret et al., 2018).

The climate type is oceanic mountainous. Snow is present between 2 and 4 months per year, and corresponds to about 20 % of annual precipitation. The annual temperature is 6 °C with an annual variation between -2 °C in January and 14 °C in August (Viville et al., 2012; Pierret et al., 2019). The mean annual precipitation and discharge are 1370 mm and 760 mm respectively for the period 1986-2015 (Pierret et al., 2018). Evapotranspiration is estimated at 600 mm (Viville et al., 2013). Due to a

north exposition, the southeast side is colder, more humid and rainier than the south-exposed northwest side (Pierret et al., 2018).

The main bedrock of the catchment is a Hercynian base-poor granite (cordieritic granite) with low Ca and Mg contents (Bonhomme, 1967). The summit of the north slope is composed of gneiss bodies enriched in Mg due to the presence of biotite and chlorite (El Gh'Mari, 1995; Fichter et al., 1998b). The granite on the northern slope is more hydrothermally altered than that on the southern slope (El Gh'Mari, 1995). Hydrothermal events caused the alteration and transformation of albite, K-feldspar and muscovite into fine-grained illite and quartz; biotite and albite disappeared to a large extent (Pierret et al., 2014). As a consequence, the bedrocks from the two slopes have different mineralogical compositions; the strongly altered granite (on the northern slope) is characterized by larger amounts of quartz, clays and Fe-oxides, and lower amounts of apatite (<1%) and albite, resulting in higher Mg but lower Ca, K and Na contents than the granite of the southern slope (El Gh'Mari, 1995, Fichter et al., 1998a, b; Probst et al., 2000). The soils range from ochreous podzolic to brown acidic soils and are approximately 1 metre thick (Lefèvre, 1988). The brown acidic soils are mainly located in the northern part of the catchment whereas the podzolic soils are mainly in the southern part. The CEC and clay contents are generally higher and the pH is lower in brown soils (Probst et al., 1990; Dambrine et al., 1998; Fichter et al., 1998). The soils of the Strengbach catchment are acidic, with pH ranging from 3.4 at the top of the profiles to 4.9 at 1-metre depth. The humus is generally moder or mor.

Two experimental forested plots were deeply monitored to investigate the atmosphere/soil/plant interactions by regular monitoring and sampling of throughfalls, soil solutions, soils, litters or plants (Pierret et al. 2019). Each parcel is representative of the two main ecosystems: one under spruce on brown acidic soil and on the northern slope (SP site), and the second one under beech on ochreous soils and on the southern slope (BP site; *cf.* Figure 56). The soils sampled and studied in the present work came from these two plots.

The long-term monitoring of the Strengbach catchment showed the following trend:

- There was a significant decrease in the concentrations of  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , and  $Ca^{2+}$  in precipitation and throughfalls. These decreases are linked to the decrease in anthropic  $SO_2$  emissions, and of particles from industrial processes (Pierret et al. 2019).
- A continuous decrease in Ca and Mg in soil solution since 1986 under spruces and beeches is probably due to modification of cation exchange processes (Prunier et al., 2015; Schmitt et al., 2017; Dambrine et al., 1998; Beaulieu et al., 2020)
- Ca and Mg deficiencies in the needles of spruce are attributed to the low contents in the soils, with a 30% needle loss and needle yellowing (Landmann, 1995).

### 3. Methods and analytical procedures

#### 3.1. Sample collection

Two soil profiles were collected in April 2017: one at the SP site (under spruce), and one at the BP site (under beech; Figure 56). The profiles were divided into the following horizons: 00-05 cm; 05-10 cm; 10-20 cm; 20-40 cm; 40-60 cm and 60-80 cm. The soil samples were sequentially sieved (4 cm and 4 mm) in the field. For each soil layer, approximately 1 kg of the fraction between 4 mm and 4 cm was collected and 2 kg for the fraction lower than 4 mm. For each horizon, the biomass (mainly root or humus) was also separated and weighed.

#### 3.2. Litter analyses

Two different levels of humus were collected:

- OL, anything that falls to the ground and is still almost intact
- OH-OF, characterized by an absence of any recognizable plant structure.

The litter was then washed and rinsed with ultrapure water to remove impurities and small rock fragments. The chemical concentrations in litter were determined by alkaline fusion with LiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The solution obtained was analysed by ICP-OES (ICP-OES 6500 radial ThermoFisher) for major elements with an accuracy of  $\pm 2\%$  and by ICP-MS (X7 ThermoFisher) for trace elements with an uncertainty between 10 and 15%. The accuracy was controlled using a spinach Standard Reference Material® 1570a (Carignan et al., 2001).

#### 3.3. Soil analyses

Each soil sample was dried at 35°C and all the analyses were performed with the fine soil fraction (<2 mm).

The pH<sub>water</sub> was determined using 10 g of soil in 50 mL of water according to the standard NF ISO 10390. The composition of the exchangeable phase (Al, Fe, Na, Mg, Ca, K and H) and the CEC were determined following cobaltihexamine extraction, with an uncertainty of 10%, according to the standard NF X 31-130 and described by Ciesielski et al. (1997a; 1997b).

Clay (grain size < 2 µm), fine silt (2 – 20 µm), coarse silt (20-50 µm), fine sand (50-200 µm) and coarse sand (200-2000 µm) size fractions were determined according to the standard NF X 31-107. The organic matter (OM) was previously removed with hot hydrogen peroxide. All these analyses were performed at INRA LAS (Arras, France).

The mineralogical composition of the soil samples was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS D5000 X-ray diffractometer at LHYGES (Strasbourg, France). Soils were first crushed in an agate mortar and then dried at 50°C. Analyses were performed in  $\theta/\theta$  mode by scanning between 3° and 65° with steps of 0.04° for 10 seconds with a copper anode. The diffractometer operated at 40 kV and 30 mA.

The mineralogical composition of the clay fraction was also characterized by XRD. The clay fraction was extracted by sedimentation, using the Stokes law, according to Robert and Tessier (1974). To remove organic matter, a pretreatment with hydrogen peroxide was realized for the soil sample with high OM contents (all samples above 10 cm depth). Four different treatments allowed us to identify the

different clay minerals: air drying without treatment; drying at 490°C for 4 hours; 24 h under an ethylene glycol saturated atmosphere; and 24 h under a hydrazine monohydrate saturated atmosphere (Larque and Weber, 1978; Thiry et al., 2013).

The chemical composition of bulk soils and clay fractions were determined by alkaline fusion with LiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> following the protocol described in Carignan et al. (2001). The major and trace elements were analysed at the CRPG, Nancy, France, using the same methods as described in the previous section for litter. The uncertainties are 2% for major elements and 15% for Sr concentrations.

### 3.4. Leaching experimental set up

To avoid contamination by materials, all the laboratory equipment used was washed beforehand with the following protocol: 24 h 10%-HCl bath, double rinsing, two sequential 24 h water baths and double rinsing. Ultrapure water (resistivity < 18 MΩ · cm) provided by a Milli-Q® Gradient water purification system (Millipore, Billerica, MA, USA) was used for this purpose.

Discontinuous batch experiments between soils and acidic solutions were conducted. For each experiment, after a homogeneous splitting, 5 g of soil from the 6 horizons of the two soil profiles (SP and BP) was put into a 50 mL conical centrifuge tube (Falcon™) with 40 mL of ultrapure hydrochloric acid at pH 3.5, for a total duration of 152 days (Table 16). The pH of the solution was chosen to mimic the extreme value of rain acidity and the pH of the superficial soil solution (Pierret et al. 2019). Each experiment was run in triplicate, representing 36 tubes at each time step.

Table 16: Time between each step (between  $T_i$  and  $T_{i-1}$ ) and total duration for each iteration of the batch experiments.

Name of step	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
$\Delta t$	14 h	10 h	2 d	2 d	3 d	4 d	6 d	10 d	20 d	48 d	56 d
Durations	14 h	1 d	3 d	5 d	8 d	12 d	18 d	28 d	48 d	96 d	152 d

The tubes were continuously stirred during the whole duration of the experiment. At every step, each tube was centrifuged at 4700 rpm for 40 min, allowing the soil to flocculate at the bottom of the cone. Then, the supernatant was recovered for chemical and isotopic analyses.

The reactors were then refilled with 40 mL of fresh solution for an additional step of water-soil interactions. Eleven successive steps were conducted over 150 days in total, according to an increasing period of reaction (Table 16).

At the final step of the experiments, the soils were dried and fully characterized for comparison with the initial soils.

### 3.5. Solution analyses

The pH of the solution was measured using a pHM210 meterLab pH-meter (Radiometer Analytical) fitted with a Mettler HA406-DXKS8 electrod. The pH-meter was calibrated with proper standard buffer solutions (pH 4 and pH 7) at 25 °C. The precision of the pH-meter was  $\pm 0.02$ . The conductivity of the solution was measured using a CDM210 MeterLab (analytical radiometer) with a CDC 745-9 conductivity cell with a precision of 0.1  $\mu$ S/cm.

The concentration of major elements was determined by ICP-AES (Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES – Thermo Fisher Scientific©) with an uncertainty of  $\pm 2\%$ . Trace elements were analysed using ICP-MS (Thermo Fisher X Serie II – Thermo Fisher Scientific©) with indium as an internal standard and with  $\pm 5\%$  uncertainties. Dissolved organic carbon (DOC) was determined using an organic carbon analyser (Shimadzu TOC-5000A) with 5-10% uncertainties.

Anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ , Oxalate $^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) and cation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) concentrations were determined with ion chromatography DIONEX 4000i. The detection limit is lower than 0.001 mol/L.

### 3.6. Sr isotopes

Sr does not play a major role in plant nutrition, unlike Ca (Capo, Stewart, and Chadwick, 1998). However, Sr is often considered as a calcium analogue because of its similar chemical structure (similar ionic charge, radius, electron configuration, etc...). Thus, the combination of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and Ca/Sr ratios can be used to characterize the different Ca pools in ecosystems as atmospheric deposits, soil solutions, litter, soil minerals, exchangeable fractions (Miller, Blum, and Friedland, 1993; Bailey et al., 1996; Blum et al., 2002; Kennedy, Hedin, and Derry, 2002; Bullen and Bailey, 2005; Pett-Ridge, Derry, and Barrows, 2009; Meek et al., 2016), and then to discuss the signature of experimental solutions.

Solid samples (bulk soil and clays) were digested using a mix of HCl,  $\text{HNO}_3$  and HF. Litter samples were digested by microwaves with  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

The experimental solutions and the exchangeable fractions were first evaporated and then dissolved in two steps, with a mix of HCl/ $\text{HNO}_3$  and then with HF.

The purification of Sr was performed with 0.05 N  $\text{HNO}_3$  on an Eichrom Sr spec resin, 50-10 mesh using the protocol established by Horwitz, Dietz, and Fisher (1991) and Philip, Chiarizia, and Dietz (1992). The yield of this purification step was between 88 and 92%. Isotopic ratios were determined by MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune) at LHyGeS, France (Pierret et al., 2014; Prunier et al., 2015; Brazier, 2018). The repeatability of the Sr isotopic analyses was tested by regular measurements of standard NBS 987 (prepared following the methods used for the samples). The resulting mean value of NBS 987  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  was  $0.710256 \pm 0.00003$  ( $n = 62$ ).

### 3.7. Numerical modeling of the reactivity of soil samples

#### - Description:

The WITCH code is a geochemical box model that can be used to calculate the evolution of the soil solution composition as a function of time in a given soil profile (Goddéris et al., 2006, 2010; Beaulieu et al., 2012). Here, the code was used as a tool to single out the sources of the release of several key elements over the course of the experiments. The code accounts for dissolution/precipitation processes and the exchange fluxes with the exchange complex surface. The mass balance is solved in each box at each time step and for each chemical species as follows:

$$\frac{d(z \cdot \theta \cdot C_i)}{dt} = F_{in} + F_{out} + \sum_{j=1}^{n_m} F_{diss,i}^j - \sum_{j=1}^{n_m} F_{prec,i}^j \pm F_{exch}$$

where  $C$ ,  $z$  and  $\theta$  are the concentration of chemical species  $i$ , the thickness and the water content in the considered soil box, respectively. The  $F_{in}$  and  $F_{out}$  parameters represent the input and output fluxes of chemical species estimated from vertical drainage.  $F_{diss}$  and  $F_{prec}$  are the fluxes resulting from

dissolution and precipitation processes of minerals  $j$  in the considered box, calculated using kinetic rate laws derived from laboratory experiments, and based on the transition state theory. The cation flux exchange ( $F_{exch}$ ) between the soil solution and the clay-humic complex is calculated according to the Fick's second law of diffusion (Sverdrup et al., 1995) and could be either negative or positive. The values of selectivity coefficients associated with the reactions of cation adsorption have been previously calibrated on the measured soil solutions of the Strengbach catchment and fixed at  $10^{-2.7}$  for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $10^{-3}$  for  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Al}^{3+}$  (Beaulieu et al., 2020). These values are of the same magnitude as the values estimated in other studies (Ludwig et al., 1999; Cosby et al., 2001; Zetterberg et al., 2014). Two simulations were performed with soil samples from each site (HP and VP) with the WITCH code in order to simulate the evolution of the soil solution in two soil layers: 0-5 cm depth and 40-60 cm depth. The results of these simulations were then compared with the results obtained from batch experiments for the same depths.

- Model inputs and outputs:

The parameters required for the simulations were chosen to be as close as possible to the mineralogical, physical and chemical features of the reacted powders and the experimental set-up. We used the mineralogical composition of the two soil layers (0-5 cm and 40-60 cm depths) estimated from XRD (see #3.3). The measurements of exchangeable cation contents (see #3.3) were used to set the initial fraction of the CEC sites occupied by each cation for each soil layer. The initial water content of each soil layer was set at its maximum ( $\theta_{sat}$ ), corresponding to solids fully immersed in aqueous solution. Last, the specific surface area of minerals was fixed to  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  for secondary phases and to  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  for the primary phases (Hayes et al., 2020).

At the end of the simulation, the WITCH code allows to estimate the evolution of the concentration of each cation in the solution of the considered box, the fluxes resulting from the exchange between the solution and the clay-humic complex, the solution saturation index with respect to each mineral and the fluxes resulting from mineral dissolution/precipitation.

## 4. Results

### 4.1. Soil analyses

#### 4.1.1. Litters

For the two sites, the cation content was higher in the OF-OH layers than in the OL layer, except for Ca and Mn (Table 17). The litter of the beech plot BP was enriched in Si, Al, Na and K as opposed to Ca compared to the spruce plot SP (Table 17).

Table 17: Composition of the two litter layers for spruce (SP) and beech (BP) plots in  $\mu\text{g/g}$ . OL corresponds to the horizon of recognizable remains, and OF-OH contains degraded materials and humic components.

	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Sr</b>	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	<b>err (2\sigma)</b>
$\mu\text{g/g}$									
<b>BP OL</b>	12200	1231	549	3945	356	2515	11	0.753399	0.000003
<b>BP OF-OH</b>	55672	8402	772	2409	2411	7164	19	0.729347	0.000004
<b>SP OL</b>	11312	773	549	5618	<d.l.	1212	11	0.730029	0.000003
<b>SP OF-OH</b>	15800	2006	537	3473	215	2133	12	0.724282	0.000003

#### 4.1.2. Characteristics of the soils and exchangeable phase

The soils are mainly sandy, with an average of 65% for the sandy fraction, except for the 00-05 cm horizon, which had lower values (45% on average) at both sites. Clay proportions decreased with depth from 30% to 9% under BP, and from 30% to 16% under SP. The soils under spruces had higher clay contents than those under beeches, especially below 20 cm depth (Table 18). For both sites, the  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  increases with depth, from 3.52 (respectively, 3.85) at the surface to 4.59 (respectively, 4.33) for the deepest horizon on BP (respectively, SP). SP soils are more acidic than BP soils below 5 cm depth (Table 18).

The surface horizon is significantly more concentrated in organic matter due to the decomposition of litter with almost 23% of C at 00-05 cm. C decreases with depth and reaches 1.6% and 0.6% in BP and SP deepest horizons, respectively. Below 10 cm depth, the BP soils have higher OM contents than those of the SP site (Table 18).

Table 18: Soil description (particles smaller than 2 mm diameter) from the beech and spruce plots at the Strengbach catchment. CEC: Cation Exchange Capacity, determined with cobaltihexamine. Data from the initial soils before leaching and after the end of the experimentation. The variation corresponds to the ratio between the exchangeable element X normalized by the CEC of the final and initial soils:  $(\text{Exch}X_f/\text{CEC}_f - \text{Exch}X_i/\text{CEC}_i) / \text{Exch}X_f/\text{CEC}_f \times 100$ .

	Depth	C	pH <sub>H2O</sub>	Clay	Silt	Sand	CEC	Ca <sub>exch</sub>	Mg <sub>exch</sub>	K <sub>exch</sub>	Na <sub>exch</sub>	Al <sub>exch</sub>	H <sub>exch</sub>
		cm	%	%	%	%							cmol/kg
Initial values													
<b>Beech Plot</b>	00-05	22.9	3.52	29.9	25.1	45	16.1	3.09	0.86	0.73	0.07	5.62	5.87
	05-10	4.2	3.56	16.8	22.7	60.5	8.49	0.31	0.16	0.19	0.03	6.21	2.24
	10-20	4.4	3.69	15	19.7	65.3	7.64	0.1	0.08	0.12	0.02	7.04	1.1
	20-40	2.6	4.12	15.5	20.5	64	8.35	0.07	0.04	0.09	0.03	8.93	<0.05
	40-60	2.3	4.45	13.8	23.1	63.1	4.09	0.05	0.02	0.05	0.03	4.7	<0.05
	60-80	1.6	4.59	8.6	26.7	64.7	2.41	0.03	0.01	0.03	0.02	2.68	<0.05
<b>Spruce Plot</b>	00-05	22.8	3.85	30.4	20.9	48.7	17.9	3.31	1.05	0.77	0.11	5.52	4.88
	05-10	8.1	3.54	18.9	17.3	63.8	9.97	0.69	0.25	0.22	0.03	6.53	2.89
	10-20	2.2	3.79	15.2	13.4	71.4	8.85	0.2	0.09	0.11	0.04	7.66	0.79
	20-40	1.3	4.04	19.5	19	61.5	8.8	0.16	0.05	0.1	0.02	8.93	0.21
	40-60	0.8	4.17	17.8	16.5	65.7	7.99	0.09	0.03	0.1	0.02	8.61	0.27
	60-80	0.6	4.33	16	16.1	67.9	7.13	0.07	0.03	0.1	0.02	7.81	0.13

	<b>Depth</b>	<b>C</b>	<i>pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub></i>	<b>Clay</b>	<b>Silt</b>	<b>Sand</b>	<b>CEC</b>	<i>Ca<sub>exch</sub></i>	<i>Mg<sub>exch</sub></i>	<i>K<sub>exch</sub></i>	<i>Na<sub>exch</sub></i>	<i>Al<sub>exch</sub></i>	<i>H<sub>exch</sub></i>	
After experimentation														
<b>Beech Plot</b>	00-05	-	-	-	-	-	14.00	2.22	0.51	0.25	0.05	5,00	4.3	
	05-10	-	-	-	-	-	7.15	0.18	0.09	0.34	0.1	5.04	0.96	
	10-20	-	-	-	-	-	6.93	0.08	0.07	0.28	0.08	5.71	0.36	
	20-40	-	-	-	-	-	5.44	0.04	0.04	0.25	0.06	4.77	<0.05	
	40-60	-	-	-	-	-	3.04	0.03	0.02	0.17	0.04	2.83	<0.05	
	60-80	-	-	-	-	-	<1.5	0.03	0.02	0.16	0.04	1.72	<0.05	
<b>Spruce Plot</b>	00-05	-	-	-	-	-	16.1	2.84	0.9	0.36	0.03	6.36	4.32	
	05-10	-	-	-	-	-	10.8	0.56	0.28	0.45	0.04	7.31	1.62	
	10-20	-	-	-	-	-	8.04	0.09	0.16	0.49	0.04	6.34	0.13	
	20-40	-	-	-	-	-	8.86	0.07	0.12	0.49	0.03	7.47	<0.05	
	40-60	-	-	-	-	-	7.81	0.04	0.13	0.52	0.03	6.71	<0.05	
	60-80	-	-	-	-	-	6.93	0.05	0.18	0.64	0.04	5.75	<0.05	

	<i>Depth</i>	<i>C</i>	<i>pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub></i>	<i>Clay</i>	<i>Silt</i>	<i>Sand</i>	<i>CEC</i>	<i>Ca<sub>exch</sub></i>	<i>Mg<sub>exch</sub></i>	<i>K<sub>exch</sub></i>	<i>Na<sub>exch</sub></i>	<i>Al<sub>exch</sub></i>	<i>H<sub>exch</sub></i>
	<i>cm</i>	<i>%</i>		<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>							
Variation													
<b>Beech Plot</b>	00-05	-	-	-	-	-	-13	-17	-32	-61	-18	2	-16
	05-10	-	-	-	-	-	-16	-31	-33	112	296	-4	-49
	10-20	-	-	-	-	-	-9	-12	-4	157	341	-11	-64
	20-40	-	-	-	-	-	-35	-12	53	326	207	-18	-
	40-60	-	-	-	-	-	-26	-19	35	357	79	-19	-
	60-80						-	-	-	-	-	-	-
<b>Spruce Plot</b>	00-05	-	-	-	-	-	-10	-5	-5	-48	-70	28	-2
	05-10	-	-	-	-	-	8	-25	3	89	23	3	-48
	10-20	-	-	-	-	-	-9	-50	96	390	10	-9	-82
	20-40	-	-	-	-	-	1	-57	138	387	49	-17	-
	40-60	-	-	-	-	-	-2	-55	343	432	53	-20	-
	60-80	-	-	-	-	-	-3	-27	517	558	106	-24	-

CEC ranges from 16.1 to 2.4 and from 17.9 to 7.1  $\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$  with increasing depth, for soils from the BP and SP sites, respectively (Table 16). The CEC corresponds to the total exchangeable sites in the clay humic complex and is related to the clay and OM contents. As OM and clays, the CEC decreases with depth in both profiles, with higher values in SP soils. These greater values are consistent with the higher clay contents in the SP than in the BP plots (Table 18).

The CEC determined with cobaltihexamine was lower than the sum of the measured exchangeable cation concentrations, except at 00-05 cm for the SP soil (Figure 57; Table 18). The difference between the CEC and the sum of exchangeable cations is on average 12% on both sites, which may correspond to the uncertainty of the analyses (about 10%, see 3.3).

The chemical composition of the exchangeable pool presents similar evolution with depth for both soil profiles, but with higher Ca, Mg, K, Mn and H concentrations in SP soils, having also higher CEC than that in the BP soils (Figure 57).

The exchangeable pool of the top 5 cm of soil strongly differs from the other layers, with higher Ca, Mg, K, Mn and H concentrations. Conversely, the Al and H concentrations are similar, each corresponding to approximatively one-third of the CEC (Figure 57). The 5-10 cm depth layers have intermediate chemical concentrations of Ca, Mg, K or protons. Below 10 cm depth, Al strongly dominates the exchangeable chemistry, representing more than 90% of the total pool (Figure 57) and Ca, Mg, K and Na become minor elements.

The CEC and the concentration of exchangeable cations were also determined in the soil after the experiment (Table 18). Overall, the CEC decreased over the course of the experiment (Table 18). The exchangeable pool was depleted in Ca, Al and H. Above 5 cm depth, Na, Mg in some cases and mainly K enriched the exchangeable fraction (Table 18; Figure 57).

The CEC and the concentration of exchangeable cations were also determined in the soil after experiment (Table 18). For both soil samples, the CEC has decreased during the experiments, with higher variations in BP soils (Table 18). The exchangeable pool was depleted in Ca, Al et H. Above 5 cm depth, mainly K, Na, and, Mg in some cases enriched the exchangeable fraction (Table 18; Figure 57) underlining changes in the nature of the exchangeable reservoir (Figure 57; Table 18).

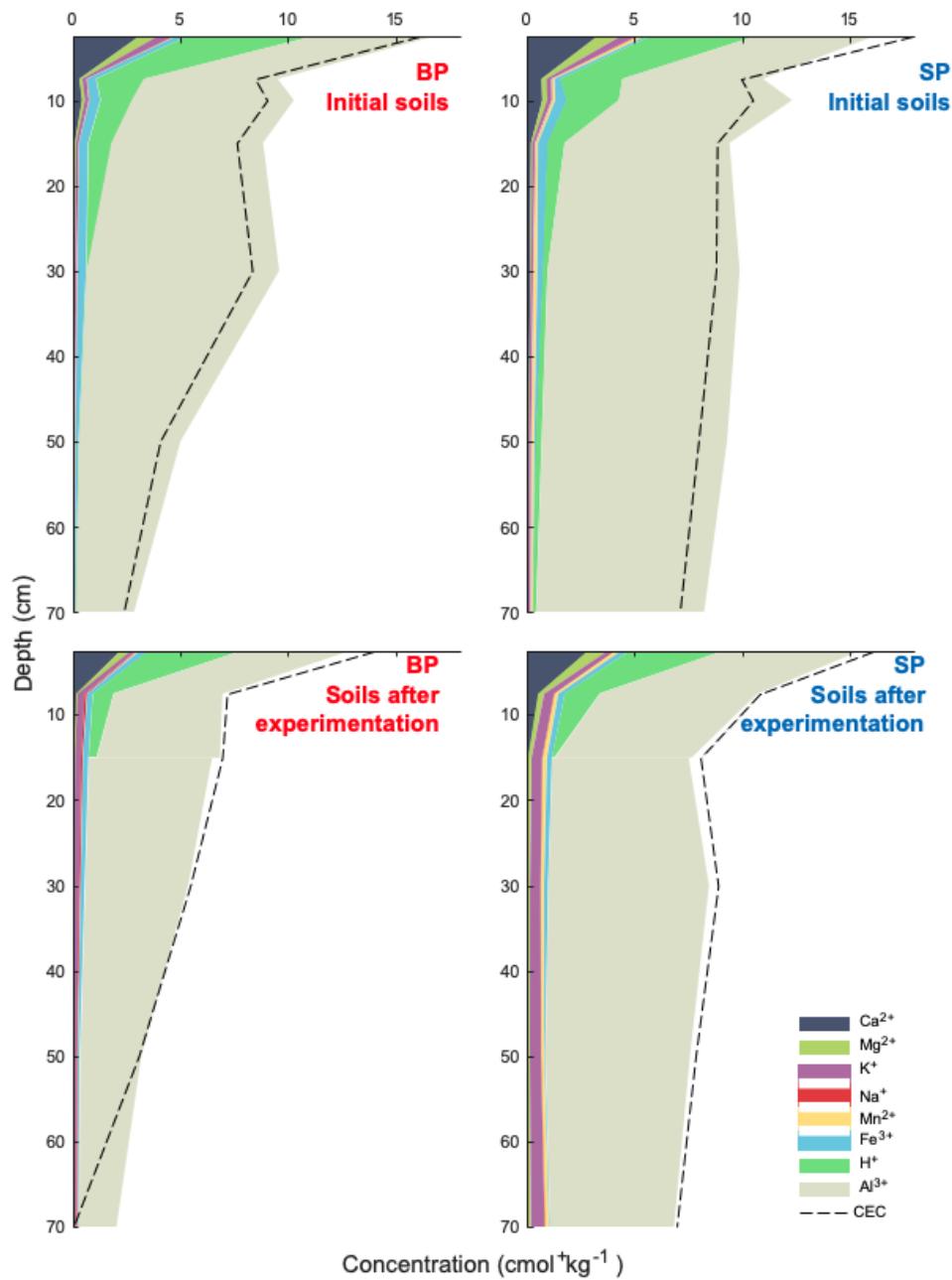


Figure 57: Composition of the exchangeable phase for both BP (under beech) and SP (under spruce) soils at various depths, in initial soils and in soils after experimentation. Compositions were determined by cobaltihexamine extraction protocol.

#### 4.1.3. Mineral and chemical composition of bulk soil and clay

Table 19: Mineral composition of soils from beech and spruce plots, calculated from XRD analyses on bulk soils and clays, and from organic matter content (see text).

	Depth	Kaolinite	Illite	Vermiculite	Smectite	Muscovite	Biotite	Quartz	Orthos	Albite	OM
	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Beech Plot (BP)	00-05	1.4	22.0	1.3	5.2	5.7	0.6	8.3	9.6	6.5	39.4
	05-10	1.5	10.0	0.0	5.3	8.8	0.8	21.3	27.6	17.5	7.2
	10-20	1.1	7.8	1.3	4.8	10.8	0.7	18.9	25.8	21.4	7.5
	20-40	0.8	6.8	3.7	4.2	15.0	0.6	19.6	21.0	24.0	4.4
	40-60	1.4	6.4	2.5	3.5	20.4	0.6	13.8	23.5	24.0	3.9
	60-80	1.1	4.6	1.2	1.7	20.5	1.1	22.1	19.4	25.5	2.8
Spruce Plot (SP)	00-05	1.5	20.1	0.4	8.5	4.7	0.0	16.0	6.6	3.3	39.1
	05-10	0.5	10.7	0.0	7.7	14.4	0.8	38.9	7.7	5.3	14.0
	10-20	0.2	8.9	0.0	6.1	22.6	0.8	39.4	11.6	6.6	3.7
	20-40	0.2	8.6	1.3	9.3	20.9	0.0	32.9	20.0	4.5	2.2
	40-60	0.2	9.2	1.1	7.3	22.3	0.0	37.8	12.9	7.9	1.3
	60-80	0.1	7.3	1.1	7.5	17.6	0.0	39.0	15.4	11.0	1.0

The soils are composed of a mix of organic matter, clays (kaolinite, illite, vermiculite and smectite) and primary minerals (muscovite, biotite, K-feldspar, albite and quartz). Since the proportions of organic matter and clays in each soil sample were already determined (cf. 3.3), the proportion of primary minerals was simply deduced from the residual phase and quantified by XRD (cf. 3.3).

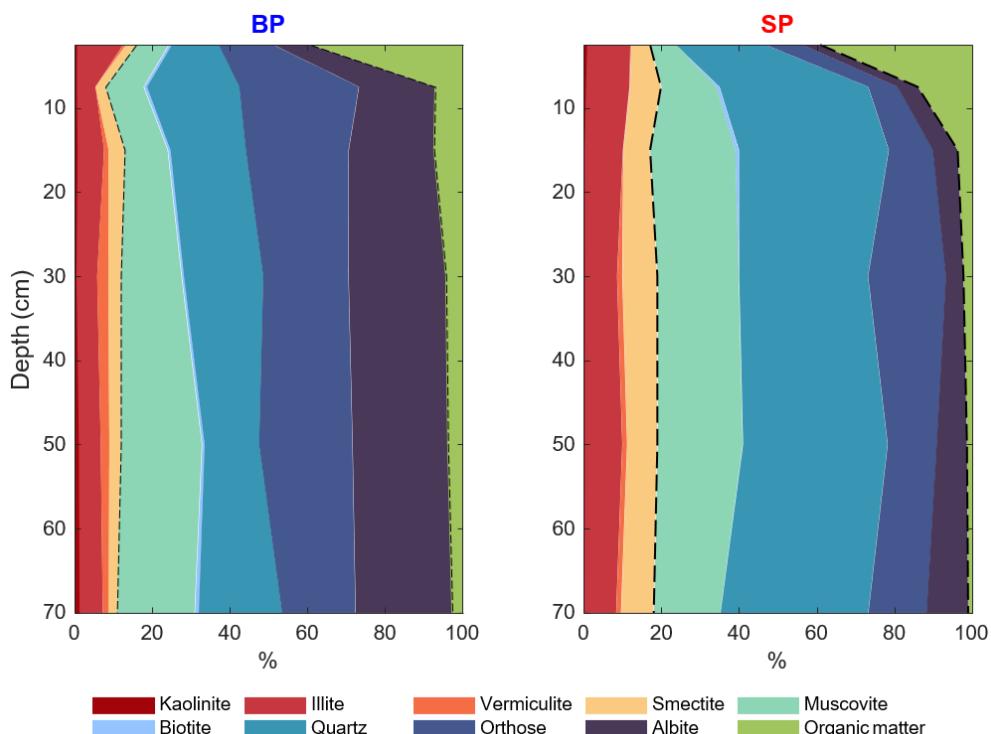


Figure 58: Mineral composition in % of the soils from BP (left) and SP (right) profiles. Reddish parts correspond to clays, blueish parts correspond to primary minerals and greenish parts to organic matter.

For both sites, organic matter dominates the soil composition at the surface (40% for the 0-5 cm depth sample). Below 10 cm, the mineralogical composition remains rather stable along the soil profile. The proportions of kaolinite and biotite are very low for both sites. BP has a higher levels of organic matter, K-feldspar and albite than SP. The soils from the SP site are characterized by higher clay contents in general, as well as higher quartz, illite and smectite contents than the BP site, especially in the 5-10 cm range (Table 19; Figure 58).

Table 20: Chemical and Sr isotopic composition of bulk soils and clays from the beech and spruce plots at the Strengbach catchment.

	Depth	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	err (2 $\sigma$ )
	cm	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	$\mu\text{g/g}$		
<b>Bulk soil</b>										
<b>Beech Plot (BP)</b>	0-5	167.48	21.76	7.4	21.87	1.22	1.13	31.34	0.789114	0.000014
	5-10	290.94	36.94	13.23	39.32	1.79	0.89	45.51	0.806601	0.000016
	10-20	297.9	39.13	13.52	41.91	1.99	0.86	46.7	0.809622	0.000012
	20-40	303.32	40.62	13.79	41.73	1.97	0.84	48.29	0.806266	0.000012
	40-60	303.65	40.63	13.13	41.7	1.97	0.82	43.67	0.811786	0.00001
	60-80	295.84	44.96	14.83	40.62	2.54	1.11	43.12	0.809955	0.000026
<b>Spruce Plot (SP)</b>	0-5	182.3	20.09	2.1	18.9	1.78	0.79	35.4	0.757335	0.000014
	5-10	292.95	33.35	3.23	31.36	2.8	0.33	53.87	0.764484	0.000012
	10-20	332.91	33.93	3.26	34.4	2.75	0.36	51.24	0.764455	0.00001
	20-40	310.43	43.29	4.4	40	3.53	0.29	76.23	0.764404	0.000014
	40-60	314.68	43.31	4.61	41.8	3.42	0.32	72.43	0.768632	0.000016
	60-80	315.43	44.02	4.73	42.54	3.49	0.41	73.8	0.768716	0.000012
<b>Clays</b>										
<b>Beech Plot (BP)</b>	0-5	56.47	11.01	2.48	8.23	0.87	0.29	15.7	0.771566	0.000004
	5-10	40.68	11.35	1.08	7.08	1.03	0.1	7.17	0.83199	0.000003
	10-20	28.66	8.67	0.68	5.04	0.81	0.06	4.26	0.845975	0.000004
	20-40	32.29	10.83	0.21	7.03	1.21	0.03	4.99	0.848006	0.000006
	40-60	24.59	8.6	0.62	4.21	0.73	0.05	3.94	0.8329	0.000004
	60-80	14.43	5.51	0.38	2.38	0.46	0.03	2.24	0.825962	0.000004
<b>Spruce Plot (SP)</b>	0-5	52.24	12.95	0.75	9.61	1.35	0.21	21.94	0.751935	0.000004
	5-10	43.27	12.58	0.4	9.24	1.37	0.07	12.68	0.745304	0.000007
	10-20	30.23	9.76	0.19	6.77	1.1	0.03	5.02	0.836336	0.000003
	20-40	37.62	12.07	0.87	6.57	1.12	0.08	5.9	0.84285	0.000003
	40-60	36.39	12.16	0.22	7.84	1.38	0.04	5.22	0.857096	0.000003
	60-80	33.45	11.26	0.2	7.27	1.28	0.04	4.84	0.862445	0.000003

The chemical compositions in both plots were dominated by Si with overall values of 300 and 200 mg/g for soils and clays respectively, except at the top profile characterised by the lowest values (Table 20). Bulk soil geochemical compositions vary little along the profile for each of the two sites, while those of the clays are more heterogeneous. Calcium is the least concentrated nutrient in bulk soils and clays. On the other hand, Ca is the only element with a higher surface concentration in both profiles, with concentrations ranging from 1.1 and 0.3 mg·g<sup>-1</sup> in uppermost horizons to 0.3 and 0.3 mg·g<sup>-1</sup> in deeper compartments, for bulk soils and clays respectively. Except for Ca, the uppermost horizon generally has the lowest concentrations, due to the high content of organic matter.

In addition, significant chemical variations were observed between the two sites, especially for bulk soils (Table 20).

The sodium concentrations in BP bulk soils ( $\approx$ 12 mg·g<sup>-1</sup> on average) are higher than those in SP soils (3.7 mg·g<sup>-1</sup> on average), consistent with the highest albite content in BP profiles (Table 19; Figure 58). In contrast, Mg concentration was the highest in SP soils (Table 20). In detail, the samples from the BP site exhibit slightly but significantly higher Ca and K and lower Al and Sr contents in bulk soils than those from the SP site.

The proportions of the different reservoirs (organic matter, exchangeable phases, clays, minerals) in the soil are represented on the same figure by element (Figure 59), to compare the contributions of the different soil constituents. Each reservoir is thus related to its proportion in the bulk soil, and each elemental concentration expressed and normalized to one gram of soil (Figure 59, Appendix A-Supplementary material). The initial and final (after experiment) concentrations of bulk soils and exchangeable pool are also represented in the same Figure, as well as, the total cumulative concentrations of the experimental leachate solution (sum of the quantities of each element leachate during the 11 steps of the experiment). The chemical concentration of organic matter has been approximated from the proportion of organic matter in the soils and the chemical composition of the degraded litter (OF-OH layer; Table 17) for each type of soil profile (BP or SP). No significant variations ( $p$  value  $> 0.05$ ) were observed between the initial and final concentrations in bulk soils, which was confirmed by the two very similar blue curves in Figure 59.

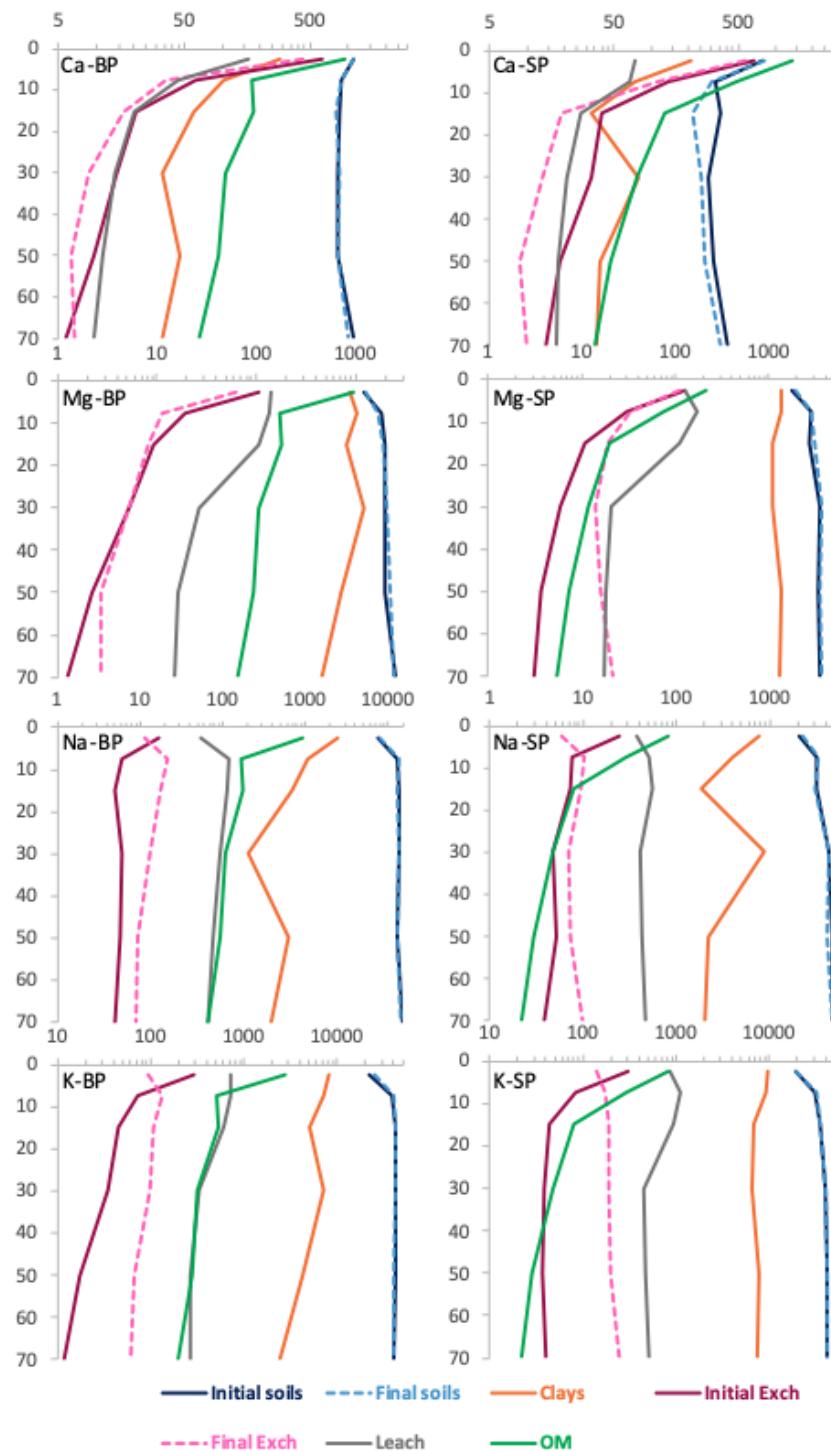


Figure 59: Variation versus depth of chemical compositions (expressed in  $\mu\text{g/g}$  of soil) for initial and final (after experimentation) bulk soils, compare with the contribution of different reservoirs as clay minerals, initial and final exchangeable pool, organic matter as total cumulated experimental leachate calculated for 1 g of soil (see text; Appendix A-Supplementary material) for two sites: BP-Beech Plot and SP-Spruce Plot.

## 4.2. Main outputs from the leaching experiments

### 4.2.1. Chemistry of experimental solutions

#### 4.2.1.1. *Reproducibility of triplicates*

The concentrations were monitored in each experiment run in triplicate (see 3.4). A standard deviation was then estimated for all parameters at each step between the three results (Appendix B. Supplementary material). Overall, the standard deviations calculated on the chemical concentrations reveal good reproducibility.

The standard deviation varies with time and type of element. For example, calcium and sodium have a low standard deviation of 5% on average while Si, Al and Mg have an average standard deviations of 10.4, 13.5 and 15.5%.

#### 4.2.1.2. *Temporal variation of concentration*

The chemical concentrations were determined at 11 time steps during about 5 months of the experiment (152 days; Table 16). The temporal variations show different patterns, depending on the elements, site or depth (Figure 60), which are:

- Sharp decreases in concentration during the first steps followed by a regular increase (e.g., Na in all cases and pH between 10 and 20 cm depth).
- Global increases in concentrations with different slopes (e.g., K in SP and BP profiles below 20 cm depth).
- Sharp decreases in concentration at the beginning of the experiment, followed by an increase prior to levelling off to a plateau value (e.g., Ca below 10 cm depth in BP profile) or a decrease to lower values (Ca below 10 cm depth in SP profile).
- Sharp decreases, followed by a scattered increase for about 960h (40 days) (Mg, K above 20 cm depth, pH in uppermost soils).

The main differences observed between the two profiles are as follows:

- Significantly higher Na and lower K concentrations in experiments conducted with BP samples compared to experiments conducted with SP samples from all depths;
- Higher Mg, pH and lower Ca in experiments conducted with SP samples from uppermost soils and vice versa for samples from deeper levels.

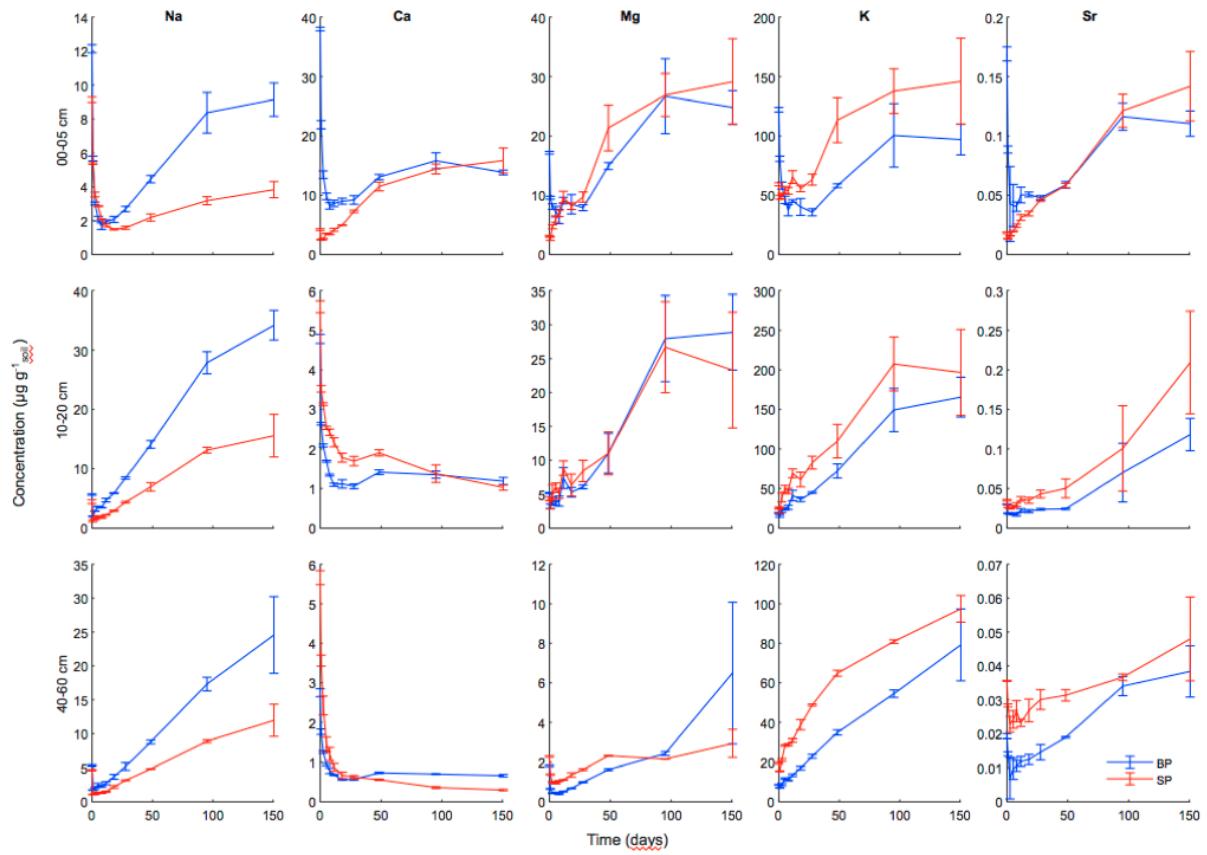


Figure 60: Na, Ca, Mg, K and Sr concentrations leached over time for experiments conducted with soils from three different depths (00:05; 10-20 cm; 40-60 cm). Concentrations are expressed in  $\mu\text{g}$  of element per g of soil. The concentrations for the BP and SP profiles are in blue and red, respectively. The symbols represent the average concentrations from triplicate measurements and the vertical bars indicate the standard deviation.

#### 4.2.2. Sr isotopes

The bulk soils, as well as the litter samples from the BP sites have higher Sr isotopic ratios than those from the SP soils (Table 17 and Table 20, Figure 61). The clays below 10 cm depth represent the most radiogenic materials with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ranging from 0.82 to 0.86 (Figure 61). The lowest Sr isotopic ratios were measured in the topsoil exchangeable pool and in litter (Appendix A-supplementary material; Figure 61).

In general, the Sr isotopic ratios of bulk soils, clays and exchangeable pools increase with depth in the SP profile and exhibit a maximum between 15 and 40 cm depth in the BP profile (Figure 61).

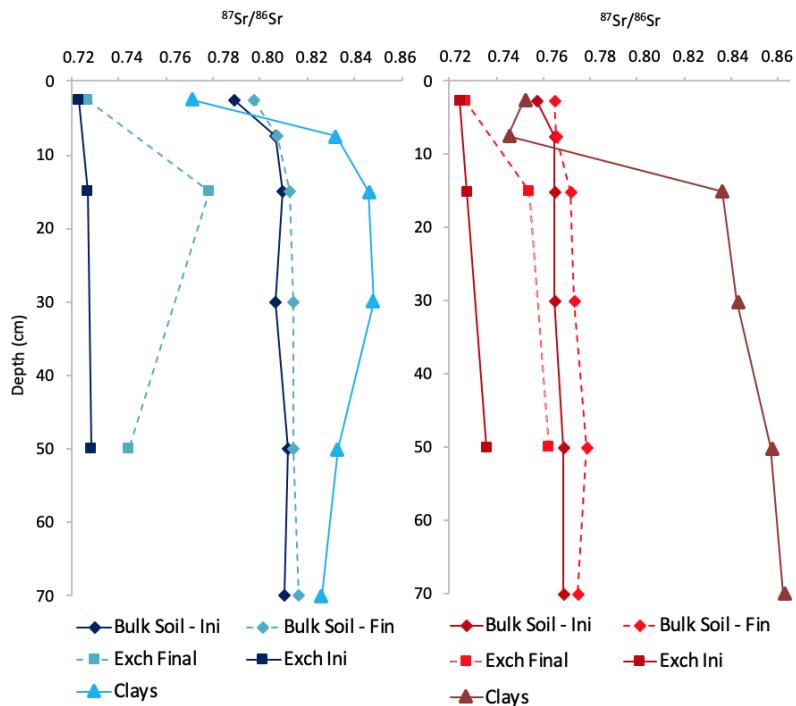


Figure 61: Evolution versus depth of the isotopic ratio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of the clays, the bulk soils and the exchangeable fraction (Exch.) before (init) and after leaching (final) in the BP profile (left) and the SP profile (right).

For both bulk soils and the exchangeable pool, the isotopic signatures obtained after experimentation are shifted towards higher values than the initial materials (Figure 61), underlining the preferential leaching of Sr with lower  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  during experiments.

Four output solutions from the experiments were selected to study the evolution of isotopic release over time: at T1, T3, T8 and T11 steps (Table 16). These times are representative of the global dynamic, with two early times (T1 = 14 hours and T3 = 2 days) when the variations of concentration are the most important (Figure 60) one intermediate and one final time.

For each selected depth, the temporal evolutions of the experimental output solutions systematically show the lowest Sr isotopic composition at T1, a significant increase to T3 and then to T8 for both profiles. Between T8 and T11, the values decrease or remain similar (Figure 62).

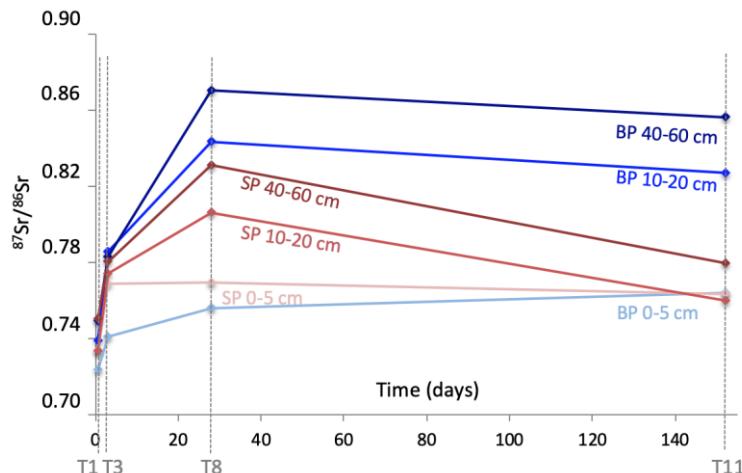


Figure 62: Variation of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios versus time for experimental BP and SP leached solutions at 4 steps T1 (14 h), T3 (3 days), T8 (28 d) and T11 (152 d) and for 3 different soil horizons (0-5 cm; 10-20 cm and 40-60 cm).

## 5. Discussion

### 5.1. Strontium isotope variations to trace the origin of calcium

The Sr isotopic compositions allow tracing the origin of elements because of the lack of isotopic fractionation during water/mineral interactions and biogeochemical reactions. It has been frequently used to study the dynamics of Ca in atmosphere/soil/water/vegetation systems (Graustein, 1989; Capo, Stewart, and Chadwick, 1998; Probst et al., 2000; Aubert et al., 2002; Poszwa et al., 2004; Bélanger et al., 2012; Gangloff et al., 2014; Bedel et al., 2016; Blotevogel et al., 2019; Novak et al., 2020).

#### 5.1.1. Characterization of the different end-members

Characterization of the different sources of Sr in the soils is essential to discuss the signature of the leachates and their evolution during the experiments. This explains why we separately analysed the exchangeable fractions, clays, soils and litters, in the present study.

Previous studies focused on tree samples from the two plots of the same catchment showed  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios ranging from 0.72433 to 0.72577 at the BP site and from 0.71653 to 0.72349 at the SP site for leaves and litters (Prunier, 2008; Prunier et al., 2015). With this data set and those from the present study, we can define a mean biological end-member with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of 0.7268 and 0.7230 for BP and SP, respectively. Based on the same studies, the mean Ca/Sr ratios of tree samples (leaves and litters) were 418 and 447 for BP and SP, respectively. The biological end-members shown in Figure 63 correspond to these averages.

The atmospheric end-members have been determined from throughfalls sampled at both sites and correspond to  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71327$  (respectively 0.71664) and Ca/Sr = 438 (respectively 402) for SP and BP (Prunier et al., 2015; Pierret et al., 2019).

The Sr from exchangeable fraction showed low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (from 0.723 to 0.736; Table 18), which may be attributed to mixing between organic matter and atmospheric inputs. This assumption is supported by the work of Van der Heijden et al. (2014), who showed that atmospheric inputs represent a major source of Ca and Mg in exchangeable and total pools of base-poor soils and that the litter layer played an essential role in the retention of throughfall Mg and Ca. In addition, Bedel et al., (2016) indicated that the Sr isotopic compositions of exchangeable soil are controlled by the mixing of litter Sr and throughfalls Sr in two acidic soils, in superficial and deep horizons (down to 1 metre depth).

The more radiogenic materials are the clays and the primary minerals of granite. However, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of clays show contrasting values (Table 20; Figure 62 and Figure 63) with low ratios in the superficial horizons. The clay content is at a maximum in topsoil (about 30% in the 0-5 cm samples) and decreases with depth to 9% and 16% in BP and SP profiles, respectively (Table 18). This clay fraction corresponds to the grain size fraction  $< 2 \mu\text{m}$ , free of organic matter. Clay minerals can have two origins: either primary (i.e., from bedrock) or pedogenetic (i.e., resulting from the soil formation). We can hypothesize that the proportion of pedogenetic clays increases at the superficial oldest soils, in agreement with the measured increase in clay proportion. The precipitation of secondary phases occurred from solutions containing atmospheric and biological Sr, resulting in a less radiogenic signature. Conversely, clays from bedrock, coming from the weathering/hydrolysis of primary minerals preserved their initial Sr isotopic composition. Thus, the evolution of the clay Sr isotopic signature

along both weathering profiles (Figure 65) is the result of variable proportions of radiogenic primary clays and less radiogenic pedogenetic clays. Kaolinite, for example, results from the hydrolysis of K-feldspar and its proportion within the clay fraction increases with depth in BP profile. Illite can precipitate from solution (Godderis et al., 2006; 2009; Beaulieu et al., 2020), and its highest proportion was recorded in the uppermost soil (about 70% in 0-5 cm depth soils).

The increase of bulk soil Sr isotopic composition with depth (Figure 62) can be explained by the decrease of organic matter content and the decrease of low radiogenic Sr contribution. Indeed, all the primary minerals from granite have higher  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios than organic matter, from 0.77431 for albite to > 5 for biotite or muscovite (Aubert, 2001). Apatite can be neglected because this mineral was not detected using SEM in samples from shallow horizons, and only rare occurrences were evidenced in the 60-80 cm depth samples.

The contrasting Sr isotopic signatures between soils from the two plots (more radiogenic for BP site; Figure 61) have already been observed (Aubert et al, 2002; Pierret et al., 2014; Prunier et al., 2015) and can be explained by the contrasting bedrocks, the northern slope is characterized by strongly hydrothermally altered granite. In SP soil, the proportions of quartz, which contains insignificant Sr concentrations, are twice as high as those in BP soil, lowering the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of bulk soils.

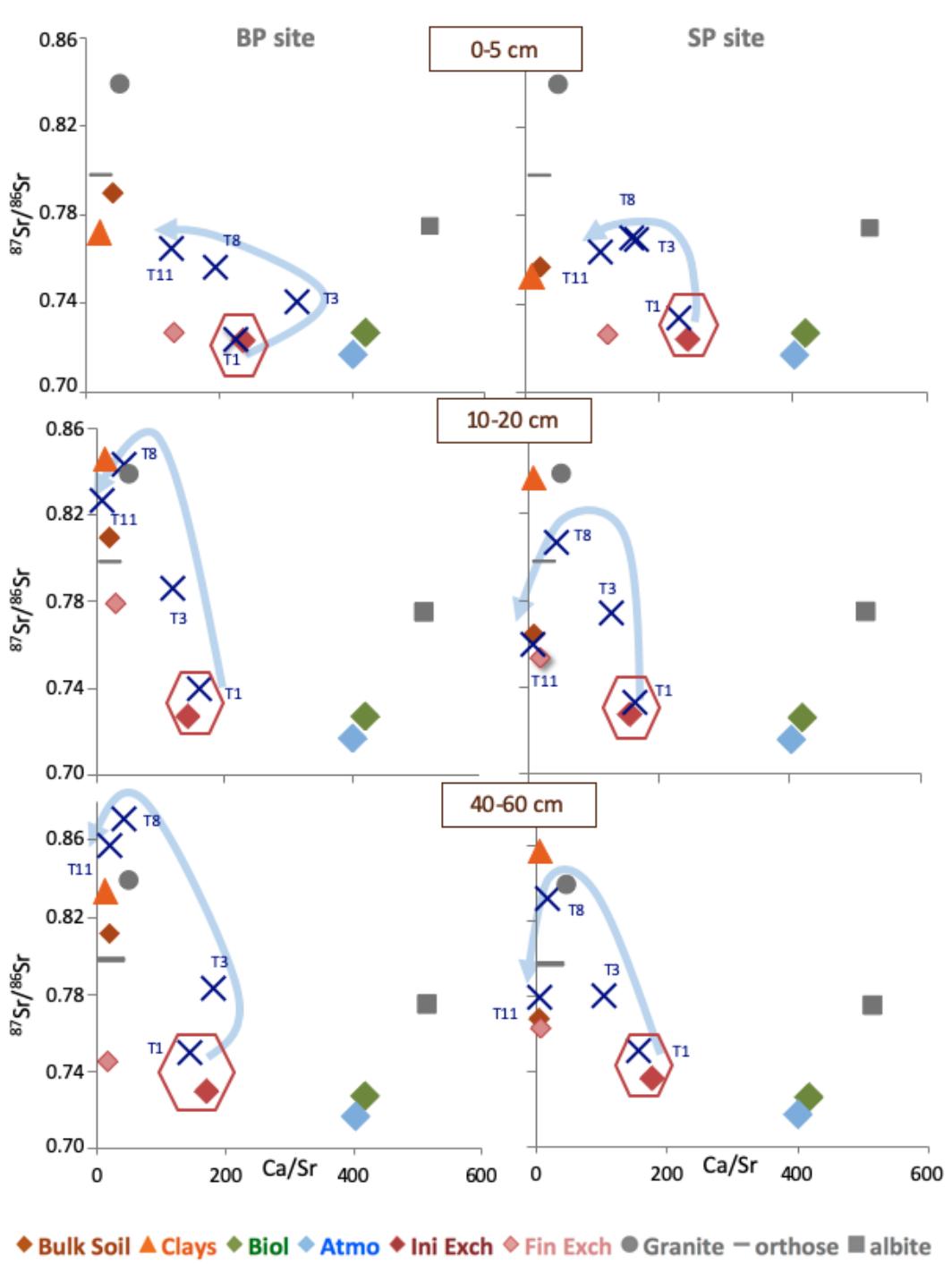


Figure 63:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio versus Ca/Sr ratios (mass ratio) for the different end members (defined in text), and the exchangeable fraction in initial and final soils. The leached solutions obtained during the experiment at four different time steps (T1, T3, T8 and T11; see Table 16) are represented by the dark blue cross and for soils at three horizons (0-5 cm; 10-20 and 40-60 cm). The signatures of bulk soil and clay are specific for each corresponding depth. Granite and primary mineral signatures are from Aubert et al., (2002). BP (under beech) and SP (under spruce) represent the two studied plots.

### 5.1.2. Evolution of Sr isotopic signature during the experiments

The temporal Sr isotopic evolutions of leachate during the experiments are shown in Figure 62, with the different potential end-members. For the six studied samples of the SP and BP sites, the composition of the T1 leachate is close to the initial exchangeable pool in terms of Sr isotopic composition and Ca/Sr ratios (Figure 63). It can therefore be deduced that the Ca or Sr released at the beginning of the experimentation results mainly from the exchangeable stock, even at deep horizons where the CEC is the lowest and the proportion of exchangeable Ca or Sr in the bulk soils is weak (less than 0.2% for the Sr; Table 18 and Table 20). Thus, the exchangeable compartment is very quickly mobilized (less than 14 hours = T1) while other sources are still negligible.

At T3 (3 days) the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of each leached solution increases and deviates from the initial exchangeable pool, suggesting its depletion and/or the leaching of elements from other sources, such as minerals from the soils (Figure 63). These changes occur quite early (3 days) and show a rapid change in solution/solid surface reactivity. They illustrate the fact that the exchangeable pool contributes to the very beginning of the experiment. This is in agreement with the significant decrease of the Ca or Sr concentrations at the beginning of the experiments (Figure 60). Then, the nutrient fluxes from the exchangeable reservoir seem rapidly depleted.

The contribution of clay end-members (each having their specific signature, extracted from each studied soil) to the solution composition increases at T8 (Figure 63), suggesting that the weathering of clay minerals represents an important source of Sr during the experiments for all studied soils. At T11 (152 days), the Sr concentrations reach their highest values (Figure 63) and the isotopic composition is close or tends towards that of the bulk soils (in soils deeper than 10 cm depth and in the SP plot) or a mixture of clays and bulk soils, which have similar signatures in superficial soils (Figure 62 and Figure 63). In summary, the results show that the first mobilized reservoir is the exchangeable pool at the very beginning, followed by the clay compartment and at the very end, the bulk soils, which can control the Sr isotopic signature especially in deep horizons of the spruce plot.

The exchangeable pool is more radiogenic at the end of the experiment compared to the beginning, with lower Ca/Sr ratios than in the initial sample (Table 18; Figure 57 and Figure 59). Thus, in addition to chemical changes in the exchangeable fraction, the sources from which they originate also change during the experiments: the initial poorly radiogenic Sr derived from biological materials and atmospheric inputs is partly replaced by more radiogenic Sr coming from mineral dissolution, released in solution during the experiments. In addition, the Ca/Sr ratios of the exchangeable pool at the end of the experiment are very close to those of final leaching solution (T11; Figure 63) for each depth and profile. We suggest that in the final experimental steps, a chemical equilibrium occurs between the experimental solution and the exchangeable pool. The lower Sr isotopic composition of the exchangeable fraction compared to the experimental solution may be explained by the fact that part of the initial Sr remains in the final exchangeable pool. The chemical equilibrium between the experimental solution and exchangeable fraction is different than a complete chemical substitution and renewal.

To conclude, time-resolved analyses of Sr isotopic ratios revealed that the exchangeable complex supplies Sr (and therefore, supposedly, Ca) first and rapidly. Then the contribution of mineral dissolution, especially clays, increases. The Ca content of the exchange complex decreases, while its radiogenic Sr signature increases.

## 5.2. Reservoirs of nutrient cations in the soil profiles

### 5.2.1. Initial reservoirs of nutrient cations in soils

Table 21: Evaluation of the stock of exchangeable cations per soil layer (expressed in kg/hectare) and proportion of exchangeable pool in the bulk soils for Ca, Mg, Na, and K (expressed in %). The total corresponds to the sum over the whole soil profile.

Plot	Depth	Ca		Mg		Na		K	
-	cm	kg·ha <sup>-1</sup>	%	kg·ha <sup>-1</sup>	%	kg·ha <sup>-1</sup>	%	kg·ha <sup>-1</sup>	%
<b>Beech Plot (BP)</b>	00-05	199	54.83	34	8.61	5	0.23	92	1.31
	05-10	20	7.01	6	1.09	2	0.05	23	0.19
	10-20	13	2.38	6	0.47	3	0.04	30	0.11
	20-40	22	1.72	8	0.27	9	0.04	53	0.08
	40-60	12	1.16	3	0.12	7	0.04	22	0.04
	60-80	6	0.52	1	0.05	6	0.03	13	0.03
	Total	272		58		32		233	
<b>Spruce Plot (SP)</b>	00-05	142	83.61	27	7.17	5	1.17	65	1.59
	05-10	30	42.18	6	1.08	2	0.24	18	0.27
	10-20	17	11.00	5	0.40	3	0.22	19	0.13
	20-40	39	11.50	7	0.17	6	0.11	46	0.10
	40-60	24	5.66	5	0.11	7	0.11	49	0.09
	60-80	15	3.40	3	0.09	4	0.08	41	0.09
	Total	267		53		27		238	

The total pools of nutrients in bulk soil provide important information regarding the long-term fertility of ecosystems because they could be released by weathering over time (Schlesinger, 1997; Ghiel and von Wieren, 2014; Legout et al, 2020). Our results suggest that Ca is the most limiting nutrient cation in the Strengbach soils in terms of total stock (especially at the SP site with only 1.6 t of Ca in the whole profile until 80 cm depth; Appendix C. Supplementary material) and a large proportion of Ca is in exchangeable form, especially in the topsoil of the two sites. The proportion of Na, K and Mg in an exchangeable form is also the highest in the 0-5 cm layer, which may be attributed to the highest CEC (Table 18) and to biological cycling (Jabbagy and Jackson, 2001).

The high content of exchangeable Ca in the topmost soil (0-5 cm) may be related to the high organic matter content (more than 20% of C at both sites). Indeed, the exchangeable surface from organic matter retains more Ca than that of minerals due to the high affinity of Ca for charged organic compounds (van der Heijden et al, 2014). Moreover, the mineralization of this organic matter can release Ca that may be adsorbed on the CEC. Organic matter represents an important pool for Ca in soils, while the clay fractions represent the greatest reservoir for Na, Mg and K (Figure 59).

### 5.2.2. Evolution of the nutrient cation reservoirs during the experiment

The composition of the exchangeable phase varied with time during the experiment (Table 18).

The soil CEC decreased during the leaching experiment and the variations were more important with samples from the BP site (- 9 to -35%) than from the SP site (1 to -10%), especially below 20 cm depth (Table 18). These changes may be partly explained by the mineralization of organic matter and the weathering and/or the interlayer aluminization of clay minerals (Mareschal et al, 2009) during the 5 months of the experiment. The soil pH increased during the experiment, meaning that the CEC related to variable charge might have increased over time; however, this increase did not compensate for the decrease in the global CEC. Consequently, the decrease in CEC results in a decrease of exchangeable nutrient cation contents in the soil.

The 0-5 cm depth layers are characterized by a general loss of all elements in parallel to a decrease of CEC indicating that there is no recharge of the exchangeable phase, with a net loss of nutrients over time.

Regarding deeper soil layers, the composition of the CEC also varies during the leaching experiment with an enrichment in Mg, K and Na (up to 570%, 530% and 260% of the initial value respectively), and a depletion of Ca (-20 to -60% of the initial values) over time.

Thus, part of the Mg, K and Na released in solution during the experiments by exchange, mineral dissolution or organic matter mineralization contribute to the supply of the exchangeable pools, which are considered as available for plants (van der Heijden et al, 2018). Indeed, although CEC decreased during the experiment, the soil exchangeable pool of Mg; K and Na increased (Figure 59). Conversely, the exchangeable phase was significantly and systematically depleted in calcium at the end of the experiment (Table 20; Figure 59), highlighting the fact that the bioavailable Ca reserve in soils decreased with time.

## 5.3. Dynamics/mobilization of elements and processes

### 5.3.1. Model calibration and hypotheses used in the simulations

Several hypotheses have been tested in order to represent the experimental conditions and to determine the optimal set of parameters to simulate the evolution of the measured concentrations of all major cations in the leachate (Table 21). The simulations with the final parameter set are thought to reflect for the actual processes that control the evolution of the concentrations of major elements, and to single out processes that cannot be captured by the simulations because such processes are not included in the model.

Table 22: Tested hypotheses for model parametrization.

<b>Initial settings</b>	<b>Results</b>	<b>Final settings</b>
<b>Smectites represented only by Ca-Montmorillonite alone</b>	Underestimation of Mg concentration in the solution	Smectites represented by Ca-Montmorillonite and Mg-Montmorillonite
<b>Initial conditions of model fixed to zero for cation concentrations and fraction of occupied sites by the cations on exchange complex surface</b>	Underestimation of cation concentrations and Si concentration in the solution	Initial conditions of model fixed to zero for cation concentrations and fraction of occupied sites by the cations on exchange complex surface fixed with experiment
<b>Specific surface of albite fixed to 0.1 m<sup>2</sup>/g, as a primary mineral</b>	Underestimation of Na concentration in the solution	Specific surface of albite fixed to 10 m <sup>2</sup> /g, as a secondary mineral, according to XRD
<b>No exchange between the solution and exchange complex surface</b>	Ca and K concentrations largely underestimated in the solution	Exchange between the solution and exchange complex surface allowed
<b>No precipitation of secondary phases</b>	Underestimation of Ca and Si concentrations in the solution, equilibrium solution/minerals modified	Precipitation of secondary phases allowed

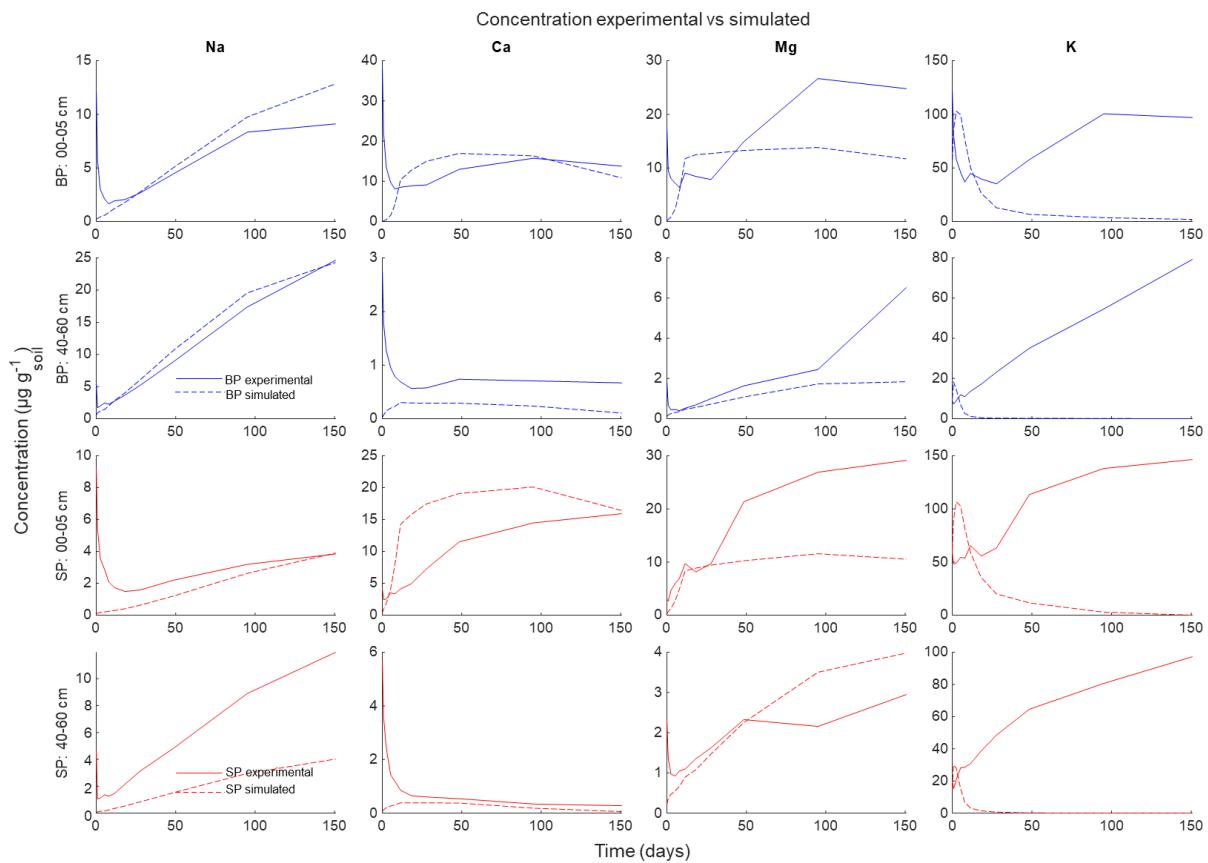


Figure 64: Simulated and experimental concentrations for two different depths (00-05 cm & 40-60 cm) and for the two profiles (BP in blue and SP in red) for Na, Ca, Mg and K.

### 5.3.2. Sodium

The experiments reveal that the amount of Na leached during the experiment rapidly exceeds the initial amount of exchangeable Na, suggesting the contribution of a source other than the exchangeable pool. The exchangeable Na is low, 10 to 100 times lower than Ca, Mg and K, and it represents less than 0.1% of the total Na in bulk soils, for both profiles. Thus, the main source of sodium in the soils of the Strengbach is albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), which represents on average 27% of the crystalline phases at the HP site and 10% at the VP site (Table 19). These estimations are consistent with previous studies (Fichter et al., 1998a,b; Aubert 2001) and the differences between the two sites may be explained by the geological history of the catchment: on the northern slope of the Strengbach catchment (SP), granite has been strongly hydrothermalized, resulting in albite depletion (12% of albite) compared to the non-hydrothermalized granite found on the other slope (30% of albite; El Gh'mari, 1995 ; Fichter et al., 1998a).

The WITCH code enables satisfactory reproduction of the dynamics revealed experimentally for Na contents in the leachate over time for samples from both sites (Figure 64). In the simulation, the contribution of exchangeable Na is negligible and the dissolved Na is mainly due to albite dissolution. Moreover, the release rate of Na from albite is not influenced by secondary processes such as precipitation or complexation with organic matter (Chou and Wollast, 1985; Knauss and Wolery, 1986; Chen and Brantley, 1997). Thus, a simple description of albite hydrolysis remains sufficient to account for the release rate of Na.

The differences observed between the SP and BP sites in terms of Na contents in the leachate are well reproduced by the model and may be attributed to the differences in albite content in the soils of the two sites (the bedrocks and soils from the southern slope where the BP site is located contain twice more albite; Table 19; El Gh'mari, 1995).

As mentioned above, the specific surface area of albite was increased by two orders of magnitude compared to other primary minerals (from  $0.1\text{ m}^2/\text{g}$  to  $10\text{ m}^2/\text{g}$ ). This adjustment complies with the surface area estimated from SEM observations and is consistent with the fact that albite in the soils was already partially weathered resulting in a higher specific surface area compared to pristine albite. Discrepancies between modelled and experimental concentrations were observed at the beginning of the experiment, and we hypothesize that this may be due to sodium from interstitial soil water or from the rapid dissolution of a labile Na-source such as salts (not taken into account in the model).

Although sodium is not one of the major nutrients for plants (Marschner, 1995), our results demonstrate that it may be used as a proxy for the weathering rates of primary minerals, as suggested by several authors (e.g., Sverdrup and Warfvinge, 1993).

### 5.3.3. Magnesium and Potassium

Similar to Na, the amounts of K and Mg leached during the experiments rapidly exceeded the initial amount of exchangeable K and Mg (after 2 to 5 days, except for Mg in the topsoil). These elements behave quite similarly, and our results suggest that the exchangeable pool is not the sole source of K and Mg in the system. Several Mg-bearing minerals are present in the soils of the Strengbach catchment (smectite, biotite, vermiculite and illite), which is also the case for potassium (orthoclase, muscovite, biotite and smectite). This mineralogical composition is in accordance with previous studies (Fichter et al, 1998a, b; El Gh'mari, 1995). The weathering of these minerals during the leaching experiment may have enriched the leachate and supplied the CEC in K and Mg, which may explain the higher exchangeable contents for these elements at the end of the experiments compared to the initial values. However, other reservoirs such as organic matter could have also contributed to the release of K and Mg during the experiment, especially for the topsoil horizons, which were enriched in organic matter.

The WITCH code was thus used to investigate the sources of Mg and K found in the leachate. In the model, these elements can be released through exchange and/or dissolution of K/Mg bearing minerals. Sensitivity tests were performed until the WITCH code enabled satisfactory reproduction of the dynamics of Mg contents in the leachate below 10 cm depth at both sites (Table 22; Figure 64). Good agreement between the simulated and observed Mg contents was reached when the dissolution of smectite (and to a lesser extent, illite and vermiculite) was considered. These phases supply the exchangeable pools and the leachate with Mg over time. In these horizons, the model also enables to reproduce the differences between sites in terms of Mg contents in the leachate; these differences are attributed to the higher smectite contents at the SP site compared to the BP site (Figure 60), which confirms that smectite is the main source of Mg in these soil layers. This weathering flux of Mg compensates for the desaturation of the CEC over time in these soil horizons, which is not the case in the 0-10 cm soil layer at the beginning of the experiment. The initial CEC and Mg contents were higher in the topsoil than in the rest of the soil profile at both sites, which may partly explain why the simulated Mg weathering flux was lower than the Mg desaturation flux. Discrepancies between the modeled and experimental Mg contents in the leachate were also observed in the topsoil. We

hypothesize that the mineralization of organic matter in the topsoil (not taken into account in the model) may contribute to the supply of the CEC and the leachate over time, which may explain the lower simulated Mg contents compared to the experimental ones.

Conversely, the model does not correctly reproduce the dynamics of K contents in the leachate: the experimental K contents in the leachate become rapidly much higher than the simulated contents, and our results suggest that several fluxes/processes are not correctly reproduced by the model. The main input flux of K simulated by the model is the desaturation of the CEC, occurring at the beginning of the experiment, while the simulated weathering flux is particularly low throughout the experiment. We hypothesize that either:

(i) The dissolution rate constant and/or the solubility of K-bearing secondary minerals implemented in the WITCH database is/are underestimated. However, this is unlikely because laboratory-derived parameters used in reactive transport models such as WITCH generally overestimate the actual release rates of elements (White and Brantley, 2003; Goddérus et al., 2006; Daval et al., 2011; Wild et al., 2016; Wild et al., 2019);

(ii) The model overestimates the precipitation of K-bearing minerals, which is thermodynamically controlled (i.e., instantaneous as soon as the solution is supersaturated);

(iii) Another source releases K, but is not considered in the model. Organic matter can release K through mineralization, but it is unlikely that this process occurs in the deepest soil layers, which are poor in organic matter.

In the end, it is more likely that another source of K, such as interlayer K, was released during the experiment, as suggested by several authors (Rahmatullah and Mengel, 2000; Falk Øgaard and Krogstad, 2005). In addition, several studies have shown the role played by plant roots in releasing interlayer K in soils (Barré et al., 2007; Vetterlein et al., 2013; Khormali et al., 2015; Paola et al., 2016). Note that the code is not designed to simulate such a process, which could explain why the simulations fail to reproduce the dynamics of K release over the course of the experiments.

### 5.3.4. Calcium

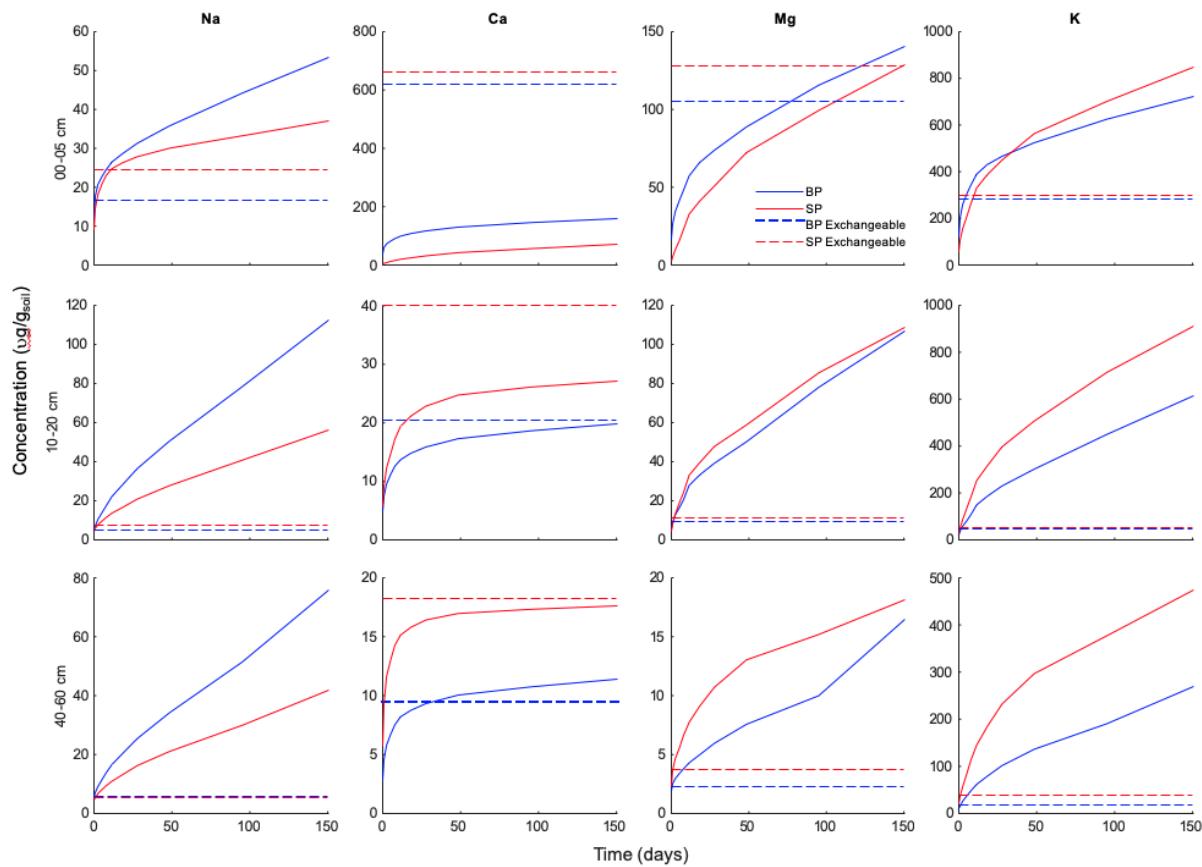


Figure 65: Cumulative concentrations of Na, Ca, Mg and K from the leached solution over the 152 days of experimentation (in  $\mu\text{g}$  normalized to 1g of bulk soil). Blue and red lines represent the BP and SP profiles, respectively. The dashed lines represent the exchangeable pool in the soils (in  $\mu\text{g}$  for 1g of soil). Each concentration is normalized to 1 g of soil.

Unlike other elements, the cumulative concentration of Ca remains below the amount of exchangeable Ca (Ca-exch), even at the end of the experiments, down to 60 cm depth (Figure 65). In comparison, for Na, K or Mg, the exchangeable pools are systematically exceeded (Figure 65). Below 60 cm depth, the initial stock of exchangeable calcium is reached after 8/12 days (for BP and SP sites, respectively), whereas for K, Na or Mg, the same threshold is exceeded after a few hours (Figure 65).

More precisely, over the entire duration of the experiments (152 days), the total amount of calcium released from the 0-5 cm depth soil was four to ten times lower than the exchangeable calcium (for SP and BP sites respectively; (Figure 65), while Ca-exch was the most important exchangeable cation in the uppermost horizons (Table 21). Several hypotheses to explain the incomplete mobilization of the exchangeable Ca during leaching experiments are discussed below.

A hypothesis could be that the amount of exchangeable calcium is too high to be exchanged or leached during the experiment by the available protons. The total amount of protons available in solution during the whole experiment (11 steps) corresponds to  $1.4 \cdot 10^{-4}$  mol (HCl solution at pH=3.5). The total amount of Ca-exch in the experimental tube ranged from  $0.015$  to  $0.35 \cdot 10^{-4}$  mol+ in all cases, except for the two uppermost soils (0-5 cm depth) with  $1.7$  and  $1.5 \cdot 10^{-4}$  mol+ in SP and BP profiles, respectively. These latest values are due to particularly high CEC and Ca-exch contents (Table 18). By considering the sum of cations (Na, K, Mg and Ca), the values obtained are between  $0.05$  and  $0.6 \cdot 10^{-4}$

mol+ in soils below 5 cm depth, underlining the fact that protons are not limiting. Thus, the low Ca release observed during the experiments cannot be explained by a proton-limiting effect.

Numerical simulations of experimental Ca release run with WITCH were realized with different scenarios by changing the values of selectivity coefficients associated with the cation adsorption parameter, which represents the exchange between the Ca present on the humic-clay complex and protons in the solution (Figure 66). These selectivity coefficients are derived from the Gapon convention, and their values are often adjusted to calibrate the models. Regardless of run, the model is not able to simulate the experimental pattern, implying that the release of Ca in solution is controlled not only by simple cationic exchange coupled with dissolution. The model systematically overestimates the Ca released from cation exchange (Figure 66). The exchangeable Ca might behave differently from other cations such as Mg or K, because of different bonds or exchange sites. Calcium is stabilized in the clay-humic complex via two main mechanisms, involving either weak or strong bonds (Sutton and Sposito, 2006; Kalinichev and Kirkpatrick, 2007; Bogatko et al., 2013; Rowley, Grand, and Verrecchia, 2018):

- 1) Inner-sphere complex formation with direct ionic bonds between Ca and organic matter (Iskrenova-Tchoukova et al., 2010). Ca has a much higher affinity for organic CEC than Mg, K or Na (André and Pijarowski, 1977; Baes and Bloom, 1988; Curtin, Selles, and Steppuhn, 1998). For instance, Mg ions form only electrostatic bonds whereas Ca ions also form strong bonds through complexes with some organic functional groups (Sentenac and Grignon, 1981).
- 2) Outer-sphere complex. Calcium forms a bridge via weak interactions between the different molecules of organic matter and clays, which is well documented (Edwards and Bremner, 1967, Oades, 1988, Clough and Skjemstad, 2000; Feng et al., 2005; Von Lützow et al., 2006). The cations' outer sphere (exchangeable) behaviour is related to the size of their hydration shell and valence. This is confirmed by chemical modeling, which indicates that exchangeable bridges with  $\text{Ca}^{2+}$  typically have a larger residence time than those of monovalent cations, such as  $\text{Na}^+$ , because the charge-to-hydration radius ratio of  $\text{Na}^+$  prevents it from efficiently countering the repulsion between negatively-charged surfaces (Sutton and Sposito, 2006; Iskrenova-Tchoukova et al., 2010).

For all these reasons, Ca-exch is probably less accessible and less mobile during experimental leaching than Na-, K- or Mg-exch because of stronger chemical binding with organic matter and because of Ca-chemical bridges occurring among the clay-humic complex.

In a practical way, our study highlights that the amount of calcium released in solution during the acid leaching experiment is much lower than the existing exchangeable pool in soil, unlike other cations such as K, Na or Mg, especially in surface soils enriched in organic matter and clays. Therefore, we hypothesize that the amount of calcium actually available for plants does not correspond to the amount of Ca-exch determined by classical extraction protocols. Our experiments suggest that the fertility of soils may be overestimated for Ca when considering exchangeable Ca in forest soils with high content of organic matter.

In addition, both BP and SP soil profiles exhibit different behaviors. In the uppermost soil (0-5cm depth), the Ca, but also Mg and K release in solution during experimentation was higher in BP, whereas the Ca, Mg- and K-exch was lower than in SP soil (Figure 57 and Figure 60). This can be due to higher organic matter content in BP, and probably to different reactivities between the two litter types. The biodegradability of decomposed beech litter is significantly higher than that of spruce litter (43% versus

31% after 42 days of incubation; Don and Kalbitz, 2005). This can explain why the quantity of cations released during the experiments was the highest in BP (0-5 cm) soil (Figure 60). Thus, the type of tree and thus of litter can play an important role in the cycling of nutrients and in particular Ca in forest ecosystems, especially in environments with acidic and base-poor soils.

Below 5 cm depth, the soils from SP sites release systematically higher amounts of Ca (Figure 60), linked with the higher Ca-exch concentration in SP than BP, rather than with the bulk soil Ca concentrations which are lower in the SP profile than in the BP profile (Table 18 and Table 20). This confirms that the overall reactivity is controlled by the exchangeable phases, even if mineral dissolution occurs during the experiment, but at a low level (see numerical modeling; Figure 64).

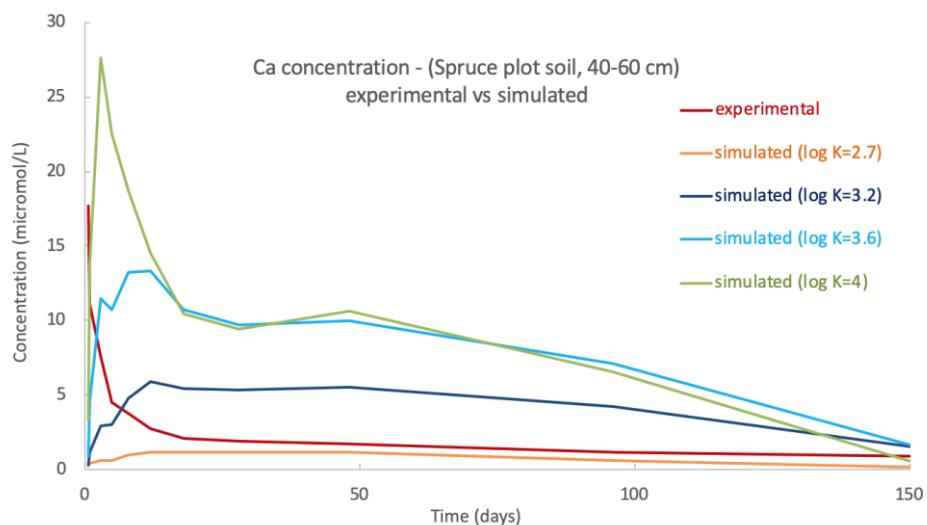


Figure 66: Evolution of experimental Ca concentrations (leached solution) versus time, compared to simulations run with various values of Ca constants of exchange (10-2.7, 10-3.2, 10-3.6, 10-4) on SP plot at 40-60 cm. The Ca concentration in the solution increases with the decreasing exchange constant. The calculated concentrations with exchange constants of 10-3.2, 10-3.6 and 10-4 are largely overestimated over time, despite a fast increase at the beginning of the simulation, as in the experimental conditions. This illustration corresponds to the 40-60 cm depth horizon from the spruce plot (SP).

#### 5.4. Implications for tree nutrition and forest management

Plant-available pools are assumed to be stored in the soil as exchangeable cations adsorbed on the cationic exchange complex (van der Heijden et al, 2018). Although the pools of exchangeable sodium, calcium, magnesium and potassium are low at the Strengbach, our results show that soil intrinsic fluxes of Na, Mg and K (i.e., weathering, mineralisation of OM...) may supply the exchangeable pools and could thus participate substantially to tree nutrition. Our results suggest that the situation is more critical for Ca for two major reasons: i) although reserves are still available in soils (total soil pools 1589 kg.ha<sup>-1</sup> and 4720 kg.ha<sup>-1</sup> for the SP and BP sites, respectively), soil intrinsic flux that may supply the pools of exchangeable Ca over time appears very weak and ii) exchangeable pools of Ca seem only partially available for plants (see section 5.3.4).

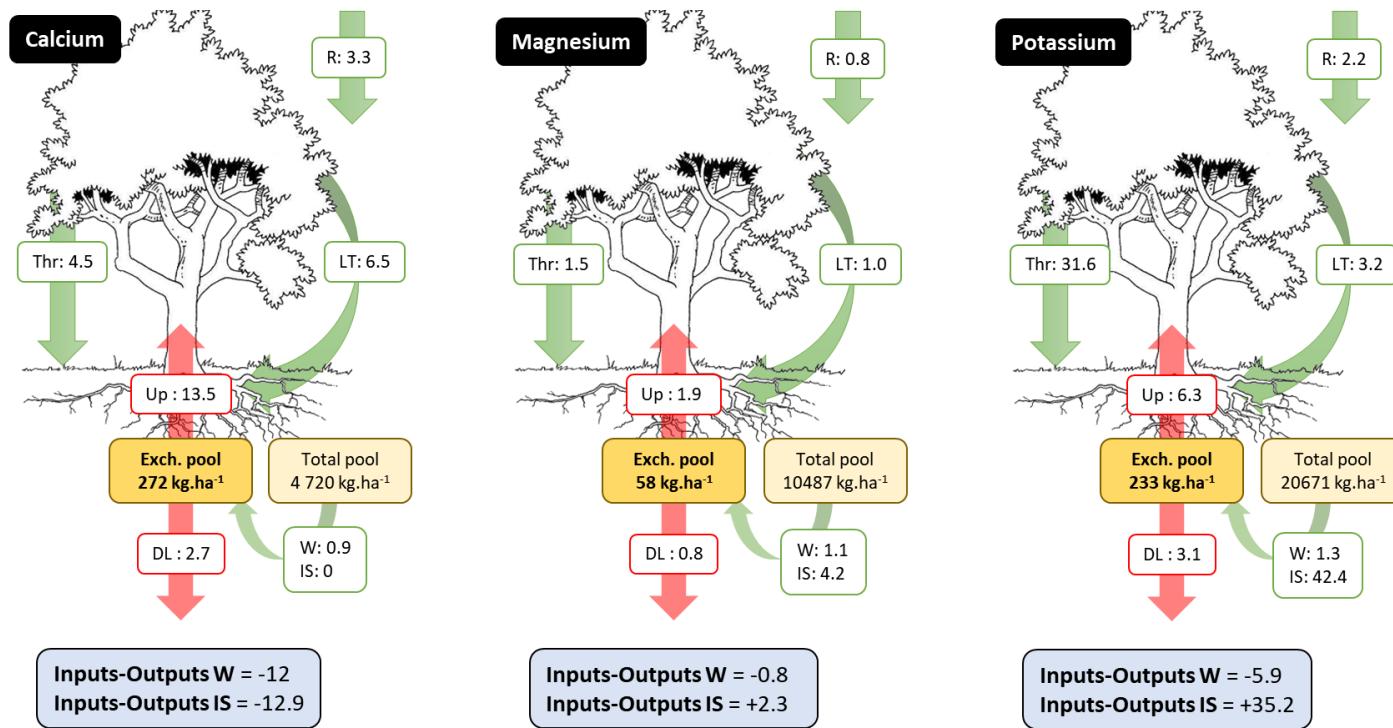


Figure 67: Fluxes and input-output budgets (in  $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ) for calcium, magnesium and potassium at the BP site. IS is the input from soil estimated from our leaching experiments (corrected for the value of the initial exchangeable pool). W is the weathering flux, R is the atmospheric wet deposition, Up is the net uptake flux by roots and DL is the deep leaching (see Beaulieu et al. 2020). See additional explanation in text and Appendix E. Supplementary material.

The results of the leaching experiments were extrapolated to the plot scale according to the calculation detailed in Appendix D (Supplementary material), the flux of nutrients (Ca, Mg, K) intrinsic to the 0-80 cm soil profile (IS) was thus calculated for the BP and SP sites on an annual basis (Figure 67 and Appendix E. Supplementary material). Input-output budgets were then computed (Ranger and Turpault, 1999) at both sites according to two scenarios (Figure 67 and Appendix E. Supplementary material):

- Input-Output  $W = R + W - Up - DL$
- Input-Output  $IS = R + IS - Up - DL$

where R is the wet atmospheric deposition flux ( $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ), W the weathering flux ( $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ), IS is the intrinsic flux of nutrients from the soil estimated from the leaching experiments ( $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ), Up is the net uptake flux by trees ( $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ) and DL is the drainage losses at the bottom of the soil profile ( $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ). R, W, Up and DL fluxes are presented in Beaulieu et al. (2020). The W flux was estimated using a model only considering the release of nutrients from primary mineral dissolution, while the IS flux corresponds to the combination of several nutrient sources in soils (weathering of soil minerals, contribution of non-crystalline secondary minerals, mineralization of organic matter, etc.), corrected for the value of the initial exchangeable available. The conditions during the leaching experiment (pH=3.5, permanent water saturation) were more drastic/aggressive than those in the field, and the actual in situ flux that may supply the pools of exchangeable nutrients is probably lower than the IS flux estimated from the ex situ leaching experiments. Nevertheless, we may hypothesize that this in situ flux lies between the W flux and the IS flux for Ca, Mg and K.

Unsurprisingly, the IS flux is null for Ca at the two sites (Figure 67 and Appendix E. Supplementary material) because the quantities of calcium released during the leaching experiment for the entire soil

profile are lower than the initial quantity of Ca adsorbed on the CEC, leading to negative input-output budgets for Ca regardless of the scenarios (Input-Output **W** and Input-Output **IS**). For Mg and K, the IS flux is higher than the W flux and the input-outputs budgets are negative when computing the budget with the W fluxes (input-output **W**), while they are almost balanced for Mg and largely positive for K when computing the budget with the IS fluxes ((Figure 67 and Appendix E. Supplementary material)).

These results and the relatively high contents of exchangeable Ca in the topsoil at the two sites suggest that tree nutrition for Ca is mainly based on deposition and biological cycling in the Strengbach catchment. This is also true for Mg and K but to a lesser extent since the soil seems to still have the capacity to supply the exchangeable pools and balance the input-output budgets. In base-poor forest ecosystems, atmospheric deposits are a significant source of K, Mg or Ca (Clergue, 2015; Cole, 1986; van der Heijden et al., 2013; Pierret et al., 2019; Turpault, Calvaruso, and Dincher, 2019), and the biological cycling of nutrients (root uptake, litterfall, decomposition) plays an essential role in maintaining nutrients within the plant-soil system (Ranger et Turpault, 1999, Legout et al., 2020). Disturbances of biological cycling through harvesting and biomass exportation at the Strengbach catchment may thus rapidly threaten the sustainability of these ecosystems (Legout et al., 2020) and forest management has to consider this weakness by limiting biomass exportation and avoiding slash removal, unless a nutrient compensation is planned (i.e., liming, fertilization). A recent study also showed that the atmospheric inputs of calcium were reduced by 40% under spruces (from 15 to 9  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ ) and by 70% under beeches (from 6 to 2  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ ) over the period 1986-2012 at the Strengbach, which constitutes an additional pressure on these ecosystems and questions their sustainability (Pierret et al., 2019).

## 6. Conclusion

The objective of this study was to characterize the sources of nutrient cations (Na, K, Mg and Ca) in the soils of the Strengbach and to assess the potential contribution of these chemically poor soils to tree nutrition. We designed laboratory batch experiments and performed acid leaching to mimic the processes taking place in nature, but simplified, enabling a fine control of key parameters (type of acid, pH, time, etc.). Combining mineralogical, chemical and isotopic analyses with modelling approaches allowed for different test scenarios to assess the capacity of these soils to release nutrient cations over time.

The results showed contrasting patterns for Na, K, Mg and Ca. The release of Na in solution is mainly controlled by albite dissolution, with differences between the two sites related to the contrasting geological history of the parent materials. The release of Mg in solution results from a mixing between cationic exchange, mineral dissolution (mainly smectite) and organic matter mineralization (especially in topsoils). The release of K in solution is high and systematically underestimated in our numerical simulations: this result may be attributed either to an unknown source of K (e.g., organic matter, unknown mineral phases or more likely interlayer K) or to an overestimation of the simulated precipitation rate of K-bearing secondary phases. The Sr isotopic approach, used as a proxy to identify the sources of Ca, show that the exchangeable complex supplies nutrients first and rapidly to the solution, followed by the clay compartment and at the very end, the bulk soils, which can control the Sr isotopic signature especially in deep horizons of the spruce plot. However, the release of Ca in solution during the experiment is quite low compared to the Na, Mg and K and results almost exclusively from the progressive desaturation of the CEC. Interestingly, our results also suggest that the exchangeable Ca in soils of the Strengbach catchment is only partially available for plants, due to strong chemical binding with organic matter and/or the occurrence of Ca-chemical bridges between clay and organic matter.

In a practical way, this study shows that soil intrinsic fluxes of Na, Mg and K (i.e., weathering, mineralisation of OM etc.) in the Strengbach catchment may replenish the soil exchangeable pools and could thus contribute to tree nutrition in the mid- to the long-term. For Ca, soil intrinsic flux seems nonexistent or extremely low, and tree nutrition must rely on the current bioavailable pool in the short term, and on atmospheric deposition and biological cycling in the long term. This is also true for the other nutrient cations, but to a lesser extent since soil intrinsic fluxes are not null and may thus significantly contribute to tree nutrition. In the topsoil, the exchangeable reservoir contains the largest proportion of total Ca illustrating the low content of Ca in these soils and the important role of biological cycling and organic matter for this nutrient.

Sustainable management should consider the fact that exchangeable Ca, conventionally determined, does not necessarily provide an accurate picture of the real availability of Ca and therefore of the fertility of soils, with a risk of overestimation of nutrient reservoirs for trees. These results are particularly important in soils with naturally low Ca content. In these ecosystems, efficient recycling through biological cycling is of paramount importance to maintain nutrients within the plant-soil system. Harvesting and biomass exportation may rapidly impact the biological cycle and threaten the sustainability of these ecosystems, similar to changing tree species that may influence the nature of the litter, its turnover and the input of nutrients to the soil.



## Credit author statement

**Matthias Oursin:** Methodology, validation, Investigation, Formal analysis, writing – original draft. **Marie-Claire Pierret:** Conceptualization, validation, Methodology, Investigation, visualization, Project administration, writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition, Resources. **Emilie Beaulieu:** Software, Formal analysis, Data curation, Methodology, Writing – review & editing, Supervision. **Damien Daval:** Formal analysis, Methodology, software, Writing – review & editing. **Arnaud Legout:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing, Supervision, Formal analysis, Resources, Supervision.

## Funding

ANR HYDROCRIZSTO ANR-15-CE01-0010-02 provided the funding for this study.

## Acknowledgments

We thank OHGE (<http://ohge.unistra.fr/>) for providing all hydro-meteorological data used in this study. We also thank Colin Fourtet, Bernd Zeller and Serge Didier for their generous support during the sampling fieldwork. Thank to Amélie Aubert, Colin Fourtet, René Boutin and Thierry Peronne for technical assistance. The Observatoire Hydro-Géochimique de l'Environnement OHGE is financially supported by INSU-CNRS.

This is an EOST - ITES contribution.

## Bibliography

Åberg, Göran, Gunnar Jacks, and P. Joseph Hamilton. 1989. "Weathering Rates and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios: An Isotopic Approach." *Journal of Hydrology* 109 (1–2): 65–78. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90007-3).

Ackerer, Julien. 2017. "Mécanismes et Taux de Dénudation d'un Bassin Versant Élémentaire (Strengbach, France): Apport de l'étude Couplée Des Méthodes de Datation Isotopique (Déséquilibres U-Th-Ra,  $^{10}\text{Be}$  in Situ) et Des Méthodes de Modélisation Hydrogéochimique (KIRMAT)." Université de Strasbourg.

Agrawal, Anju, Ravi S. Pandey, and Bechan Sharma. 2010. "Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India." *Journal of Water Resource and Protection* 02 (05): 432–48. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.25050>.

Alshameri, Aref, Hongping He, Chen Xin, Jianxi Zhu, Wei Xinghu, Runliang Zhu, and Hailong Wang. 2019. "Understanding the Role of Natural Clay Minerals as Effective Adsorbents and Alternative Source of Rare Earth Elements: Adsorption Operative Parameters." *Hydrometallurgy* 185 (May): 149–61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>.

Alvarado, Alfredo. 2014. *Tropical Forestry Handbook*. *Tropical Forestry Handbook*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-41554-8>.

Amini, Marghaleray, Anton Eisenhauer, Florian Böhm, Jan Fietzke, Wolfgang Bach, Dieter Garbe-Schönberg, Martin Rosner, Barbara Bock, Klas S. Lackschewitz, and Folkmar Hauff. 2008. "Calcium Isotope ( $\Delta 44/40\text{Ca}$ ) Fractionation along Hydrothermal Pathways, Logatchev Field (Mid-Atlantic Ridge,  $14^{\circ}45'N$ )."  
*Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (16): 4107–22. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.055>.

Amira, W., and E. Leghouchi. 2018. "Assessment of Heavy Metal Pollution in Sediments and Their Bioaccumulation in Phragmites Australis Frome Nil River (Jijel-Algeria)." *Global Nest Journal* 20 (2): 226–33. <https://doi.org/10.30955/gnj.002488>.

André, J P, and L Pijarowski. 1977. "CATION EXCHANGE PROPERTIES OF SPHAGNUM PEAT: EXCHANGE BETWEEN TWO CATIONS AND PROTONS." *Journal of Soil Science* 28 (4): 573–84. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1977.tb02265.x>.

Asael, S. 1990. "Analyse Structurale de Quelques Peuplements Forestiers Du Bassin Versant Du Strengbach~ Aubure (Haut-Rhin)." *DEA de Biologic Foresti6re*.

Attiwill, Peter M, and Mark A Adams. 1993. "Nutrient Cycling in Forests." *New Phytologist* 124 (4): 561–82.

Aubert, Dominique. 2001. "Contribution de l'Altération et Des Apports Atmosphériques Aux Transferts de Matières En Milieu Silicaté : Traçage Par Le Strontium et Les Terres Rares . Cas Du Bassin Versant Du Strengbach ( Vosges , France ) Par." <https://doi.org/10.1080/01972240701575635>.

Aubert, Dominique, Anne Probst, and Peter Stille. 2004. "Distribution and Origin of Major and Trace Elements (Particularly REE, U and Th) into Labile and Residual Phases in an Acid Soil Profile (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 19 (6): 899–916. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.005>.

Aubert, Dominique, Anne Probst, Peter Stille, and Daniel Viville. 2002. "Evidence of Hydrological Control of Sr Behavior in Stream Water (Strengbach Catchment, Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 17 (3): 285–300. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00080-4).

Aubert, Dominique, Peter Stille, Anne Probst, François Gauthier-lafaye, Laurent Pourcelot, and Mireille Del nero. 2002. "Characterization and Migration of Atmospheric REE in Soils and Surface Waters." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (19): 3339–50. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00913-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00913-4).

Augusto, Laurent, Pascal Bonnaud, and Jacques Ranger. 1998. "Impact of Tree Species on Forest Soil Acidification." *Forest Ecology and Management* 105 (1–3): 67–78. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(97\)00270-3](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(97)00270-3).

Augusto, Laurent, Jacques Ranger, Dan Binkley, and Andreas Rothe. 2002. "Impact of Several Common Tree Species of European Temperate Forests on Soil Fertility." *Annals of Forest Science* 59 (3): 233–53. <https://doi.org/10.1051/forest:2002020>.

Autorité de Sûreté Nucléaire, and Robin des bois. 2009. "Les Cendres de Charbon et Les Phosphogypsées."

Baes, A. U., and P. R. Bloom. 1988. "EXCHANGE OF ALKALINE EARTH CATIONS IN SOIL ORGANIC MATTER." *Soil Science* 146 (1): 6–14. <https://doi.org/10.1097/00010694-198807000-00002>.

Bailey, Scott W, James W Hornbeck, Charles T Driscoll, and Henri E. Gaudette. 1996. "Calcium Inputs and Transport in A Base-Poor Forest Ecosystem as Interpreted by Sr Isotopes." *Water Resources Research* 32 (3): 707–19. <https://doi.org/10.1029/95WR03642>.

Bain, D. C., and J. R. Bacon. 1994. "Strontium Isotopes as Indicators of Mineral Weathering in Catchments." *Catena* 22 (3): 201–14. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90002-7).

Balan, Etienne, Daniel R. Neuville, Patrick Trocellier, Emmanuel Fritsch, Jean-Pierre Muller, and Georges Calas. 2001. "Metamictization and Chemical Durability of Detrital Zircon." *American Mineralogist* 86 (9): 1025–33. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-909>.

Banerjee, A., A. T. Archibald, A. C. Maycock, P. Telford, N. L. Abraham, X. Yang, P. Braesicke, and J. A. Pyle. 2014. "Lightning NO<sub>x</sub>, a Key Chemistry–Climate Interaction: Impacts of Future Climate Change and Consequences for Tropospheric Oxidising Capacity." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (18): 9871–81. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9871-2014>.

Bao, Zhiwei, and Zhenhua Zhao. 2008. "Geochemistry of Mineralization with Exchangeable REY in the Weathering Crusts of Granitic Rocks in South China." *Ore Geology Reviews* 33 (3–4): 519–35. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>.

Barker, Allen V, and David J Pilbeam. 2015. *Handbook of Plant Nutrition*. CRC press.

Barnosky, Anthony D., Nicholas Matzke, Susumu Tomiya, Guinevere O.U. Wogan, Brian Swartz, Tiago B. Quental, Charles Marshall, et al. 2011. "Has the Earth's Sixth Mass Extinction Already Arrived?" *Nature* 471 (7336): 51–57. <https://doi.org/10.1038/nature09678>.

Barré, Pierre, Bruce Velde, Colin Fontaine, Nicole Catel, and Luc Abbadie. 2008. "Which 2:1 Clay Minerals Are Involved in the Soil Potassium Reservoir? Insights from Potassium Addition or Removal Experiments on Three Temperate Grassland Soil Clay Assemblages." *Geoderma* 146 (1–2): 216–23. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.022>.

Bayless, E. Randall, Thomas D. Bullen, and John A. Fitzpatrick. 2004. "Use of <sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr and  $\delta$  <sup>11</sup>B To Identify Slag-Affected Sediment in Southern Lake Michigan." *Environmental Science & Technology* 38 (5): 1330–37. <https://doi.org/10.1021/es0347843>.

Beaulieu, E., Y. Goddëris, Y. Donnadieu, D. Labat, and C. Roelandt. 2012. "High Sensitivity of the Continental-Weathering Carbon Dioxide Sink to Future Climate Change." *Nature Climate Change* 2 (5): 346–49. <https://doi.org/10.1038/nclimate1419>.

Beaulieu, Emilie, Marie-Claire Pierret, Arnaud Legout, François Chabaux, Yves Goddériss, Daniel Viville, and Agnès Herrmann. 2020. "Response of a Forested Catchment over the Last 25 Years to Past Acid Deposition Assessed by Biogeochemical Cycle Modeling (Strengbach, France)." *Ecological Modelling* 430 (August): 109124. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2020.109124>.

Bedel, Léa. 2015. "APPROCHE ISOTOPIQUE POUR TRACER LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS DANS DEUX ECOSYSTEMES FORESTIERS DU PLATEAU LORRAIN, DEVELOPPES SUR DES SOLS POLYCYCLIQUES Par LEA BEDEL."

Bedel, Léa, Anne Poszwa, Gregory van der Heijden, Arnaud Legout, Luc Aquilina, and Jacques Ranger. 2016. "Unexpected Calcium Sources in Deep Soil Layers in Low-Fertility Forest Soils Identified by Strontium Isotopes (Lorraine Plateau, Eastern France)." *Geoderma* 264 (February): 103–16. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.020>.

Beitz, Horst, Heinz Schmidt, and Fritz Herz. 1994. "Occurrence, Toxicological and Ecotoxicological Significance of Pesticides in Groundwater and Surface Water." In *Pesticides in Ground and Surface Water*, 1–56. Springer.

Bélanger, Nicolas, Chris Holmden, Francois Courchesne, Benoît Côté, and William H. Hendershot. 2012. "Constraining Soil Mineral Weathering  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  for Calcium Apportionment Studies of a Deciduous Forest Growing on Soils Developed from Granitoid Igneous Rocks." *Geoderma* 185–186: 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.024>.

Bergeijk, K. E. Van, H. Noordijk, J. Lembrechts, and M. J. Frissel. 1992. "Influence of PH, Soil Type and Soil Organic Matter Content on Soil-to-Plant Transfer of Radiocesium and -Strontium as Analyzed by a Nonparametric Method." *Journal of Environmental Radioactivity* 15 (3): 265–76. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(92\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0265-931X(92)90062-X).

Berger, Torsten W., Gunda Köllensperger, and Rupert Wimmer. 2004. "Plant-Soil Feedback in Spruce (*Picea Abies*) and Mixed Spruce-Beech (*Fagus Sylvatica*) Stands as Indicated by Dendrochemistry." *Plant and Soil* 264 (1–2): 69–83. <https://doi.org/10.1023/B:PLSO.0000047714.43253.25>.

Berner, Robert A., and Ji Long Rao. 1996. "Alkalinity Buildup during Silicate Weathering under a Snow Cover." *Aquatic Geochemistry* 2 (4): 301–12. <https://doi.org/10.1007/bf00115974>.

Bickle, Mike J., Hazel J. Chapman, Judith Bunbury, Nigel B.W. Harris, Ian J. Fairchild, Talat Ahmad, and Catherine Pomiès. 2005. "Relative Contributions of Silicate and Carbonate Rocks to Riverine Sr Fluxes in the Headwaters of the Ganges." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (9): 2221–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.11.019>.

Biscaye, P E, Roger Chesselet, and J M Prospero. 1974. "Rb-Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Isotope System as an Index of Provenance of Continental Dusts in the Open Atlantic Ocean." *Journal de Recherches Atmosphériques* 8 (3): 819–29.

Blotevogel, Simon, Eva Schreck, Stéphane Audry, Giuseppe D. Saldi, Jérôme Viers, Pierre Courjault-Radé, José Darrozes, Laurent Orgogozo, and Priscia Oliva. 2019. "Contribution of Soil Elemental Contents and Cu and Sr Isotope Ratios to the Understanding of Pedogenetic Processes and Mechanisms Involved in the Soil-to-Grape Transfer (Soave Vineyard, Italy)." *Geoderma* 343 (January): 72–85. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.015>.

Blum, Joel D., Amanda A. Dasch, Steven P. Hamburg, Ruth D. Yanai, and Mary A. Arthur. 2008. "Use of Foliar Ca/Sr Discrimination and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios to Determine Soil Ca Sources to Sugar Maple Foliage in a Northern Hardwood Forest." *Biogeochemistry* 87 (3): 287–96. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9184-9>.

Blum, Joel D., Carey A. Gazis, Andrew D. Jacobson, and C. Page Chamberlain. 1998. "Carbonate versus Silicate Weathering in the Raikhot Watershed within the High Himalayan Crystalline Series." *Geology* 26 (5): 411–14. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0411:CVSWIT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0411:CVSWIT>2.3.CO;2).

Blum, Joel D., Andrea Klaue, Carmen A. Nezat, Charles T. Driscoll, Chris E. Johnson, Thomas G. Siccama, Christopher Eagar, Timothy J. Fahey, and Gene E. Likens. 2002. "Mycorrhizal Weathering of Apatite as an Important Calcium Source in Base-Poor Forest Ecosystems." *Nature* 417 (6890): 729–31. <https://doi.org/10.1038/nature00793>.

Bogatko, Stuart, Emilie Cauët, Eric Bylaska, Gregory Schenter, John Fulton, and John Weare. 2013. "The Aqueous  $\text{Ca}^{2+}$  System, in Comparison with  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Al}^{3+}$ : An Ab Initio Molecular Dynamics Study." *Chemistry – A European Journal* 19 (9): 3047–60. <https://doi.org/10.1002/chem.201202821>.

Böhlke, J. K., and M. Horan. 2000. "Strontium Isotope Geochemistry of Groundwaters and Streams Affected by Agriculture, Locust Grove, MD." *Applied Geochemistry* 15 (5): 599–609. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00075-X).

Bolan, Nanthi S., Domy C. Adriano, and Denis Curtin. 2003. "Soil Acidification and Liming Interactions with Nutrient and Heavy Metal Transformation and Bioavailability." *Advances in Agronomy* 78: 215–72. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)78006-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)78006-1).

Bolin, Bert, and Robert B Cook. 1983. "The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions (Scope Report 21)." *Advances in Agronomy* 37: 1–120.

Bolou-Bi, B. Emile, Etienne Dambrine, Nicolas Angeli, Benoît Pollier, Claude Nys, François Guerold, and Arnaud Legout. 2015. "Magnesium Isotope Variations to Trace Liming Input to Terrestrial Ecosystems: A Case Study in the Vosges Mountains." *Journal of Environment Quality* 45 (1): 276. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.02.0096>.

Bonhomme, Michel. 1967. "Ages Radiométriques de Quelques Granites Des Vosges Moyennes." *Bulletin Du Service de La Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine* 20 (1): 101–5. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1967.2311>.

Bonneau, M. 1994. "The Weathering Project in the Strengbach Catchment Vosges, France." *INRA Ž*.

Boulangé, B., and F. Colin. 1994. "Rare Earth Element Mobility during Conversion of Nepheline Syenite into Lateritic Bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil." *Applied Geochemistry* 9 (6): 701–11. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90029-9).

Boutin, René, R Montigny, and R Thuizat. 1995. "Chronologie K-Ar et  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  Du Métamorphisme et Du Magmatisme Des Vosges. Comparaison Avec Les Massifs Varisques Avoisinants." *Géologie de La France* 1: 3–25.

Braun, Jean-Jacques Jacques, Maurice Pagel, Jean-Pierre Pierre Muller, Paul Bilong, Annie Michard, and Bernard Guillet. 1990. "Cerium Anomalies in Lateritic Profiles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (3): 781–95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S).

Braun, Jean-Jacques, Mauric Pagel, Adrie Herbillin, and Christophe Rosin. 1993. "Mobilization and Redistribution of REEs and Thorium in a Syenitic Lateritic Profile: A Mass Balance Study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (18): 4419–34. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90492-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90492-F).

Braun, Jean-Jacques, Jérôme Viers, Bernard Dupré, Mireille Polve, Jules Ndam, and Jean Pierre Muller. 1998. "Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (2): 273–99. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00344-X).

Brazier, Jean-michel. 2018. "Rôle Des Phases Minérales Des Sols En Tant Que Réservoirs de Nutriments : Approche Expérimentale (Abiotique), En Milieu Naturel et Multi-Isotopique (Isotopes Stables Ca-Sr). Sciences de La Terre." Université de Strasbourg.

Brunauer, Stephen, P. H. Emmett, and Edward Teller. 1938. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." *Journal of the American Chemical Society* 60 (2): 309–19. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

Bullen, Thomas D., and Scott W. Bailey. 2005. "Identifying Calcium Sources at an Acid Deposition-Impacted Spruce Forest: A Strontium Isotope, Alkaline Earth Element Multi-Tracer Approach." *Biogeochemistry* 74 (1): 63–99. <https://doi.org/10.1007/s10533-004-2619-z>.

Bullen, Thomas D., and Carol Kendall. 1998. *Tracing of Weathering Reactions and Water Flowpaths: A Multi-Isotope Approach. Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-81546-0.50025-2>.

Calace, N., F. Fiorentini, B. M. Petronio, and M. Pietroletti. 2001. "Effects of Acid Rain on Soil Humic Compounds." *Talanta* 54 (5): 837–46. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00334-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00334-4).

Calvaruso, Christophe, Marie-Pierre Turpault, Pascale Frey-Klett, Stéphane Uroz, Marie Claire Pierret, Zornitza Tosheva, and Antoine Kies. 2013. "Increase of Apatite Dissolution Rate by Scots Pine Roots Associated or Not with Burkholderia Glathei PML1(12)Rp in Open-System Flow Microcosms." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106 (February): 287–306. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.014>.

Cape, J N. 1993. "Direct Damage to Vegetation Caused by Acid Rain and Polluted Cloud: Definition of Critical Levels for Forest Trees." *Environmental Pollution* 82 (2): 167–80.

Capo, R.C., B.W. Stewart, and O.A. Chadwick. 1998. "Strontium Isotopes as Tracers of Earth Surface Processes: Theory and Methods." *Geoderma* 82: 197–225.

Capo, Rosemary C., and Oliver A. Chadwick. 1999. "Sources of Strontium and Calcium in Desert Soil and Calcrete." *Earth and Planetary Science Letters* 170 (1–2): 61–72. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00090-4).

Carignan, Jean, Pascal Hild, Guy Mevelle, Jacques Morel, and Delphine Yeghicheyan. 2001. "Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples Using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical." *The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 25: 187–98.

Chabaux, François, Jean Riotte, Anne Désirée Schmitt, Jean Carignan, Pierre Herckes, Marie Claire Pierret, and Henry Wortham. 2005. "Variations of U and Sr Isotope Ratios in Alsace and Luxembourg Rain Waters: Origin and Hydrogeochemical Implications." *Comptes Rendus - Geoscience* 337 (16): 1447–56. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.07.008>.

Chadwick, O. A., L. A. Derry, P. M. Vitousek, B. J. Huebert, and L. O. Hedin. 1999. "Changing Sources of Nutrients during Four Million Years of Ecosystem Development." *Nature* 397 (6719): 491–97. <https://doi.org/10.1038/17276>.

Chatterjee, Jayati, and Sunil Kumar Singh. 2012. "87Sr/ 86Sr and Major Ion Composition of Rainwater of Ahmedabad, India: Sources of Base Cations." *Atmospheric Environment* 63: 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.060>.

Chen, Yang, and Susan L. Brantley. 1997. "Temperature- and PH-Dependence of Albite Dissolution Rate at Acid PH." *Chemical Geology* 135 (3–4): 275–90. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00126-X).

Cheng, Miao Ching, Chen Feng You, Fei Jan Lin, Chuan Hsiung Chung, and Kuo Fang Huang. 2010. "Seasonal Variation in Long-Range Transported Dust to a Subtropical Islet Offshore Northern Taiwan: Chemical Composition and Sr Isotopic Evidence in Rainwater." *Atmospheric Environment* 44 (28): 3386–93. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.012>.

Chou, L., and R. Wollast. 1985. "Steady-State Kinetics and Dissolution Mechanisms of Albite." *American Journal of Science* 285 (10): 963–93. <https://doi.org/10.2475/ajs.285.10.963>.

Chum, Helena L., and Ralph P. Overend. 2001. "Biomass and Renewable Fuels." *Fuel Processing Technology* 71 (1–3): 187–95. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00146-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00146-1).

Ciesielski, H., T. Sterckeman, M. Santerne, and J. P. Willery. 1997a. "Determination of Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Soils by Means of Cobalt Hexamine Trichloride. Effects of Experimental Conditions." *Agronomie* 17 (33): 1–7. <https://doi.org/10.1051/agro:19970101>.

Ciesielski, H., T. Sterckeman, M Santerne, and J. P. Willery. 1997b. "A Comparison between Three Methods for the Determination of Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Soils." *Agronomie, EDP Series* 17: 9–16.

Clarholm, Marianne, and Ulf Skyllberg. 2013. "Translocation of Metals by Trees and Fungi Regulates PH, Soil Organic Matter Turnover and Nitrogen Availability in Acidic Forest Soils." *Soil Biology and Biochemistry* 63: 142–53. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.03.019>.

Clergue, Clémentine. 2015. "Apport de l'etude Des Isotopes Du Li et Du Sr à Différentes Échelles Pour La Caractérisation Des Cycles Biogéochimiques et de l'altération Chimique En Milieu Tropical, Exemple de La Guadeloupe." *l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)*.

Clow, David W., M. Alisa Mast, Thomas D. Bullen, and John T. Turk. 1997. "Reactions and Calcium Sources in an Alpine / Subalpine." *Water Resources Research* 33 (6): 1335–51.

Cohen, Warren B., Zhiqiang Yang, Stephen V. Stehman, Todd A. Schroeder, David M. Bell, Jeffrey G. Masek, Chengquan Huang, and Garrett W. Meigs. 2016. "Forest Disturbance across the Conterminous United States from 1985–2012: The Emerging Dominance of Forest Decline." *Forest Ecology and Management* 360 (January): 242–52. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2015.10.042>.

Cole, D. W. 1986. "Nutrient Cycling in World Forests." In , 103–15. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4380-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4380-3_9).

Condie, Kent C. 1991. "Another Look at Rare Earth Elements in Shales." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (9): 2527–31. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90370-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90370-K).

Condie, Kent C., Jessie Dengate, and Robert L. Cullers. 1995. "Behavior of Rare Earth Elements in a Paleoweathering Profile on Granodiorite in the Front Range, Colorado, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (2): 279–94. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00280-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00280-Y).

Coppin, Frédéric, Gilles Berger, Andreas Bauer, Sylvie Castet, and Michel Loubet. 2002. "Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite." *Chemical Geology* 182 (1): 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2).

Court, Mélanie, Gregory van der Heijden, Serge Didier, Claude Nys, Claudine Richter, Noémie Pousse, Laurent Saint-André, and Arnaud Legout. 2018. "Long-Term Effects of Forest Liming on Mineral Soil, Organic Layer and Foliage Chemistry: Insights from Multiple Beech Experimental Sites in Northern France." *Forest Ecology and Management* 409 (December 2017): 872–89. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.12.007>.

Curtin, D, F Selles, and H Steppuhn. 1998. "Estimating Calcium-Magnesium Selectivity in Smectitic Soils from Organic Matter and Texture." *Soil Science Society of America Journal* 62: 1280–85. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200050019x>.

Dambrine, E, Anne Probst, D Viville, P Biron, M C Belgrand, T Paces, M Novak, F Buzek, J Cerny, and H Groscheova. 2000. "Spatial Variability and Long-Term Trends in Mass Balance of N and S in Central European Forested Catchments." In *Carbon and Nitrogen Cycling in European Forest Ecosystems*, edited by Ernst-Detlef Schulze, 405–18. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-57219-7\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-642-57219-7_19).

Dambrine, Etienne, S Le Goaster, and Jacques Ranger. 1991. "Croissance et Nutrition Minérale d'un Peuplement d'épicéa Sur Sol Pauvre. II: Prélèvement Racinaire et Translocation d'éléments Minéraux Au Cours de La Croissance." *Acta Oecologica*: (1990) 12 (6): 791–808.

Dambrine, Etienne, Benoît Pollier, Anne Poszwa, Jacques Ranger, Anne Probst, Daniel Viville, Philippe Biron, and Andre Granier. 1998. "Evidence of Current Soil Acidification in Spruce Stands in the Vosges Mountains, North-Eastern France." *Water, Air, and Soil Pollution* 105 (1): 43–52. <https://doi.org/10.1023/A:1005030331423>.

Dasch, Amanda Ash, Joel D. Blum, Christopher Eagar, Timothy J. Fahey, Charles T. Driscoll, and Thomas G. Siccama. 2006. "The Relative Uptake of Ca and Sr into Tree Foliage Using a Whole-Watershed Calcium Addition." *Biogeochemistry* 80 (1): 21–41. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-6008-z>.

Datko-Williams, Laura, Adrien Wilkie, and Jennifer Richmond-Bryant. 2014. "Analysis of U.S. Soil Lead (Pb) Studies from 1970 to 2012." *Science of the Total Environment* 468–469: 854–63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.089>.

Davranche, Mélanie, Olivier Pourret, Gérard Gruau, Aline Dia, and Martine Le Coz-Bouhnik. 2005. "Adsorption of REE(III)-Humate Complexes onto MnO<sub>2</sub>: Experimental Evidence for Cerium Anomaly and Lanthanide Tetrad Effect Suppression." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (20): 4825–35. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.005>.

Davranche, Mélanie, Olivier Pourret, Gérard Gruau, Aline Dia, Dan Jin, and Dominique Gaertner. 2008. "Competitive Binding of REE to Humic Acid and Manganese Oxide: Impact of Reaction Kinetics on Development of Cerium Anomaly and REE Adsorption." *Chemical Geology* 247 (1–2): 154–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.010>.

DeHayes, Donald H., Paul G. Schaberg, Gary J. Hawley, and G. Richard Strimbeck. 1999. "Acid Rain Impacts on Calcium Nutrition and Forest Health." *BioScience* 49 (10): 789–800. <https://doi.org/10.2307/1313570>.

Dia, A. N., A. S. Cohen, R. K. O'Nions, and N. J. Shackleton. 1992. "Seawater Sr Isotope Variation over the Past 300 Kyr and Influence of Global Climate Cycles." *Nature* 356 (6372): 786–88. <https://doi.org/10.1038/356786a0>.

Dia, Aline, Gérard Gruau, Gwenaëlle Olivié-Lauquet, Christine Riou, Jérôme Molénat, and Pierre Curmi. 2000. "The Distribution of Rare Earth Elements in Groundwaters: Assessing the Role of Source-Rock Composition, Redox Changes and Colloidal Particles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (24): 4131–51. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00494-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00494-4).

Dignon, J., and S. Hameed. 1989. "Global Emissions of Nitrogen and Sulfur Oxides from 1860 to 1980." *Journal of the Air and Waste Management Association* 39 (2): 180–86. <https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466519>.

Dilks, A, and S C Graham. 1985. "Quantitative Mineralogical Characterization of Sandstones by Back-Scattered Electron Image Analysis." *Journal of Sedimentary Research* 55 (3): 347–55. <https://doi.org/10.1306/212F86C5-2B24-11D7-8648000102C1865D>.

Dirzo, Rodolfo, and Peter H. Raven. 2003. "Global State of Biodiversity and Loss." *Annual Review of Environment and Resources* 28 (1): 137–67. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.28.050302.105532>.

Drake, Travis W., Suzanne E. Tank, Alexander V. Zhulidov, Robert M. Holmes, Tatiana Gurtovaya, and Robert G. M. Spencer. 2018. "Increasing Alkalinity Export from Large Russian Arctic Rivers." *Environmental Science & Technology* 52 (15): 8302–8. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01051>.

Drever, James I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*. Vol. 437. Prentice hall Englewood Cliffs.

Driscoll, Charles T, Joan P Baker, James J Bisogni, and Carl L Schofield. 1980. "Effect of Aluminium Speciation on Fish in Dilute Acidified Waters." *Nature* 284 (5752): 161–64. <https://doi.org/10.1038/284161a0>.

Duan, Lei, Qian Yu, Qiang Zhang, Zifa Wang, Yuepeng Pan, Thorjørn Larssen, Jie Tang, and Jan Mulder. 2016. "Acid Deposition in Asia: Emissions, Deposition, and Ecosystem Effects." *Atmospheric Environment* 146 (September 1983): 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.018>.

Ducros, M. 1845. "Observation d'une Pluie Acide." *Journal of Pharmaceutical Chemistry* 3: 273–77.

Dunham, Arthur Louis, Louis Blanchard, Charles Schmidt, and Georges Bourgin. 1953. *La Révolution Industrielle En France (1815-1848)*. M. Rivière.

Durka, Walter, Ernst-Detlef Schulze, Gerhard Gebauer, and Susanne Voerkeliust. 1994. "Effects of Forest Decline on Uptake and Leaching of Deposited Nitrate Determined from  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  Measurements." *Nature* 372 (6508): 765–67. <https://doi.org/10.1038/372765a0>.

EDGAR (The Emissions Database for Global Atmospheric Research). 2019. "EDGAR v5.0 Global Greenhouse Gas Emissions" 2015 (April): 2018–21. <https://doi.org/10.2904/JRC>.

Elias, Robert W, Yoshimitsu Hirao, and Clair C Patterson. 1982. "The Circumvention of the Natural Biopurification of Calcium along Nutrient Pathways by Atmospheric Inputs of Industrial Lead." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (12): 2561–80. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90378-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90378-7).

Ellabban, Omar, Haitham Abu-Rub, and Frede Blaabjerg. 2014. "Renewable Energy Resources: Current Status, Future Prospects and Their Enabling Technology." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39: 748–64. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>.

Eller, J-P. von. 1961. "Les Gneiss de Sainte-Marie-Aux-Mines et Les Séries Voisines Des Vosges Moyennes." *Mémoires Du Service de La Carte Géologique d'Alsace-Lorraine*.

Epstein, E, and A J Bloom. 2005. "Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives, 2nd Edn. Sinauer Assoc." Inc., Sunderland, UK 2005.

Esaka, Fumitaka, Kazuo Watanabe, Hiroyasu Fukuyama, Takashi Onodera, Konomi T. Esaka, Masaaki Magara, Satoshi Sakurai, and Shigekazu Usuda. 2004. "Efficient Isotope Ratio Analysis of Uranium Particles in Swipe Samples by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry and Secondary Ion Mass Spectrometry." *Journal of Nuclear Science and Technology* 41 (11): 1027–32. <https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9726327>.

Faboya, Olufemi O. 1990. "The Interaction between Oxalic Acid and Divalent Ions-Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>-in Aqueous Medium." *Food Chemistry* 38 (3): 179–87. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(90\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0308-8146(90)90192-7).

Fahey, T J, W a Reiners, D F Ryan, C W Martin, and Scott W. Bailey. 1998. "The Biogeochemistry of Calcium at Hubbard Brook." *Biogeochemistry* 41: 89–173.

Farkaš, Juraj, Adrien Déjeant, Martin Novák, and Stein B. Jacobsen. 2011. "Calcium Isotope Constraints on the Uptake and Sources of Ca<sup>2+</sup> in a Base-Poor Forest: A New Concept of Combining Stable ( $\Delta 44/42$ Ca) and Radiogenic (ECa) Signals." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22): 7031–46. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.021>.

Faure, Gunter, and Teresa M Mensing. 2005. *Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.

Faure, M. 1986. "Isotope Geology of Strontium in Sedimentary Rocks." *Principles of Isotope Geology*, 183–99.

Feng, Xiaojuan, André J. Simpson, and Myrna J. Simpson. 2005. "Chemical and Mineralogical Controls on Humic Acid Sorption to Clay Mineral Surfaces." *Organic Geochemistry* 36 (11): 1553–66. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.06.008>.

Fichter, Jörg, Pascal Bonnaud, Marie-Pierre Turpault, and Jacques Ranger. 1998. "Quantitative Determination of Minerals in Acid Forest Soils of Granite." *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde* 161 (2): 129–39. <https://doi.org/10.1002/jpln.1998.3581610208>.

Fichter, Jörg, Marie Pierre Turpault, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1998. "Localization of Base Cations in Particle Size Fractions of Acid Forest Soils (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma* 82 (4): 295–314. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00106-7).

Fichter, Jörg, Marie Pierre Turpault, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1998. "Mineral Evolution of Acid Forest Soils in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma* 82 (4): 315–40. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00107-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00107-9).

Fittschen, Ursula Elisabeth Adriane, and Gerald Falkenberg. 2011. "Trends in Environmental Science Using Microscopic X-Ray Fluorescence." *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 66 (8): 567–80. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.06.006>.

Franceschi, Vincent R., and Harry T. Horner. 1980. "Calcium Oxalate Crystals in Plants." *The Botanical Review* 46 (4): 361–427. <https://doi.org/10.1007/BF02860532>.

Franceschi, Vincent R., and Paul A. Nakata. 2005. "CALCIUM OXALATE IN PLANTS: Formation and Function." *Annual Review of Plant Biology* 56 (1): 41–71. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.56.032604.144106>.

François, Chabaux, Stille Peter, Prunier Jonathan, Gangloff Sophie, Lemarchand Damien, Morvan Gilles, Négrel Justine, et al. 2019. "Plant-Soil-Water Interactions: Implications from U-Th-Ra Isotope Analysis in Soils, Soil Solutions and Vegetation (Strengbach CZO, France)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.045>.

Frangi, J. P., and D. Richard. 1997. "Heavy Metal Soil Pollution Cartography in Northern France." *Science of the Total Environment* 205 (1): 71–79. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00184-8).

Franzblau, Edward. 1991. "Electrical Discharges Involving the Formation of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub>." *Journal of Geophysical Research* 96 (D12): 22337. <https://doi.org/10.1029/91JD01473>.

Gaillardet, J., I. Braud, F. Hankard, S. Anquetin, O. Bour, N. Dorfliger, J.R. de Dreuxy, et al. 2018. "OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories." *Vadose Zone Journal* 17 (1): 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>.

Gangloff, Sophie, Stille Peter, Anne Désirée Schmitt, and François Chabaux. 2014. "Impact of Bacterial Activity on Sr and Ca Isotopic Compositions ( $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  and  $\Delta 44/40\text{Ca}$ ) in Soil Solutions (the StrengbachCZO)." *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 109–13. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.038>.

Gangloff, Sophie, Peter Stille, and François Chabaux. 2017. "Weathering Behavior of REE-Y in a Granitic Soil Profile (Case of Strengbach Watershed)." In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 12790.

Gangloff, Sophie, Peter Stille, Marie Claire Pierret, Tiphaine Weber, and François Chabaux. 2014. "Characterization and Evolution of Dissolved Organic Matter in Acidic Forest Soil and Its Impact on the Mobility of Major and Trace Elements (Case of the Strengbach Watershed)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130 (April): 21–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.033>.

Gh'Mari, Abderrahmene El. 1995. "Etude Minéralogique, Pétrophysique et Géochimique de Dynamique d'altération d'un Granite Soumis Aux Dépôts Atmosphériques Acides (Bassin Versant Du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, Bilans et Modélisation."

Goaster, S Le, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1991. "Croissance et Nutrition Minérale d'un Peuplement d'épicéa Sur Sol Pauvre. I: Evolution de La Biomasse et Dynamique d'incorporation d'éléments Minéraux." *Acta Oecologica* 12 (6): 771–89.

Goddéris, Yves, Louis M. François, Anne Probst, Jacques Schott, David Moncoulon, David Labat, and Daniel Viville. 2006. "Modelling Weathering Processes at the Catchment Scale: The WITCH Numerical Model." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (5): 1128–47. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.018>.

Goddéris, Yves, Jennifer Z. Williams, Jacques Schott, Dave Pollard, and Susan L. Brantley. 2010. "Time Evolution of the Mineralogical Composition of Mississippi Valley Loess over the Last 10kyr: Climate and Geochemical Modeling." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (22): 6357–74. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.023>.

Gosz, James R., and Douglas I. Moore. 1989. "Strontium Isotope Studies of Atmospheric Inputs to Forested Watersheds in New Mexico." *Biogeochemistry* 8 (2): 115–34. <https://doi.org/10.1007/BF00001316>.

Goudie, Andrew S. 2018. *Human Impact on the Natural Environment*. John Wiley & Sons.

Goulding, K. W.T. 2016. "Soil Acidification and the Importance of Liming Agricultural Soils with Particular Reference to the United Kingdom." *Soil Use and Management* 32 (3): 390–99. <https://doi.org/10.1111/sum.12270>.

Goyne, Keith W., Susan L. Brantley, and Jon Chorover. 2010. "Rare Earth Element Release from Phosphate Minerals in the Presence of Organic Acids." *Chemical Geology* 278 (1–2): 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.011>.

Grases, F, and P March. 1989. "Determination of Phytic Acid Based on Inhibition of Crystalline Growth of Calcium Oxalate Monohydrate." *Analytica Chimica Acta* 219: 89–95.

GRAUSTEIN, W. C., K. CROMACK, and P. SOLLINS. 1977. "Calcium Oxalate: Occurrence in Soils and Effect on Nutrient and Geochemical Cycles." *Science* 198 (4323): 1252–54. <https://doi.org/10.1126/science.198.4323.1252>.

Graustein, William C., and Richard L. Armstrong. 1983. "The Use of Strontium-87/Strontium-86 Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds." *Science* 219 (4582): 289–92. <https://doi.org/10.1126/science.219.4582.289>.

Graustein, William C., Kermit Cromack, and Phillip Sollins. 1977. "Calcium Oxalate: Occurrence in Soils and Effect on Nutrient and Geochemical Cycles." *Science* 198 (4323): 1252–54. <https://doi.org/10.1126/science.198.4323.1252>.

Graustein, William C. 1989. "87 Sr/86 Sr Ratios Measure the Sources and Flow of Strontium in Terrestrial Ecosystems." In *Stable Isotopes in Ecological Research*, 491–512. Springer.

Gressent, Alicia, Bastien Sauvage, Daniel Cariolle, Mathew Evans, Maud Leriche, Céline Mari, and Valérie Thouret. 2016. "Modeling Lightning-NO<sub>x</sub> Chemistry on a Sub-Grid Scale in a Global Chemical Transport Model." *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (9): 5867–89. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5867-2016>.

Grousset, F. E., P. Rognon, G. Coudé-Gaussen, and P. Pédemay. 1992. "Origins of Peri-Saharan Dust Deposits Traced by Their Nd and Sr Isotopic Composition." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 93 (3–4): 203–12. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(92\)90097-O](https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90097-O).

Gruba, Piotr, and Jan Mulder. 2015. "Tree Species Affect Cation Exchange Capacity (CEC) and Cation Binding Properties of Organic Matter in Acid Forest Soils." *Science of the Total Environment* 511: 655–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.013>.

Guerold, François, Jean-Pierre Boudot, Gilles Jacquemin, Denis Vein, Denis Merlet, and James Rouiller. 2000. "Macroinvertebrate Community Loss as a Result of Headwater Stream Acidification in the Vosges Mountains (NE France)." *Biodiversity and Conservation - BIODIVERS CONSERV* 9 (June): 767–83. <https://doi.org/10.1023/A:1008994122865>.

Hall, Malcolm G, and Geoffrey E Lloyd. 1981. "The SEM Examination of Geological Samples with a Semiconductor Back-Scattered Electron Detector." *American Mineralogist* 66 (3–4): 362–68.

Han, Guilin, and Cong Qiang Liu. 2006. "Strontium Isotope and Major Ion Chemistry of the Rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China." *Science of the Total Environment* 364 (1–3): 165–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.025>.

Han, Guilin, Yang Tang, Qixin Wu, and Qiu Tan. 2010. "Chemical and Strontium Isotope Characterization of Rainwater in Karst Virgin Forest, Southwest China." *Atmospheric Environment* 44 (2): 174–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.019>.

Handley-Sidhu, Stephanie, Thomas K. Mullan, Quentin Grail, Malek Albadarneh, Toshihiko Ohnuki, and Lynne E. MacAskie. 2016. "Influence of PH, Competing Ions, and Salinity on the Sorption of Strontium and Cobalt onto Biogenic Hydroxyapatite." *Scientific Reports* 6 (March): 4–11. <https://doi.org/10.1038/srep23361>.

Hannigan, Robyn E., and Edward R. Sholkovitz. 2001. "The Development of Middle Rare Earth Element Enrichments in Freshwaters: Weathering of Phosphate Minerals." *Chemical Geology* 175 (3–4): 495–508. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00355-7).

Hans Wedepohl, K. 1995. "The Composition of the Continental Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7): 1217–32. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).

Harrington, G. A., and A. L. Herczeg. 2003. "The Importance of Silicate Weathering of a Sedimentary Aquifer in Arid Central Australia Indicated by Very High 87Sr/86Sr Ratios." *Chemical Geology* 199 (3–4): 281–92. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00128-1).

Hayes, Nick R., Heather L. Buss, Oliver W. Moore, Pavel Krám, and Richard D. Pancost. 2020. "Controls on Granitic Weathering Fronts in Contrasting Climates." *Chemical Geology* 535 (December 2019): 119450. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119450>.

Haynes, R. J., and T. E. Ludecke. 1981. "Yield, Root Morphology and Chemical Composition of Two Pasture Legumes as Affected by Lime and Phosphorus Applications to an Acid Soil." *Plant and Soil* 62 (2): 241–54. <https://doi.org/10.1007/BF02374088>.

Hees, P. A.W. Van, U. S. Lundström, and R. Giesler. 2000. "Low Molecular Weight Organic Acids and Their Al-Complexes in Soil Solution - Composition, Distribution and Seasonal Variation in Three Podzolized Soils." *Geoderma* 94 (2–4): 173–200. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00140-2).

Heiberg, Svend O, and Donald P White. 1950. "Potassium Deficiency of Reforested Pine and Spruce Stands in Northern New York." *Potassium Deficiency of Reforested Pine and Spruce Stands in Northern New York*.

Heijden, Gregory van der, Arnaud Legout, Andrew J. Midwood, Carol-Ann Craig, Benoît Pollier, Jacques Ranger, and Etienne Dambrine. 2013. "Mg and Ca Root Uptake and Vertical Transfer in Soils Assessed by an in Situ Ecosystem-Scale Multi-Isotopic (26Mg & 44Ca) Tracing Experiment in a Beech Stand (Breuil-Chenue, France)." *Plant and Soil* 369 (1–2): 33–45. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1542-7>.

Heijden, Gregory van der, Arnaud Legout, Manuel Nicolas, Erwin Ulrich, Dale W. Johnson, and Etienne Dambrine. 2011. "Long-Term Sustainability of Forest Ecosystems on Sandstone in the Vosges Mountains (France) Facing Atmospheric Deposition and Silvicultural Change." *Forest Ecology and Management* 261 (3): 730–40. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2010.12.003>.

Heijden, Gregory Van Der, Arnaud Legout, Benoît Pollier, Claude Bréchet, Jacques Ranger, and Etienne Dambrine. 2013. "Tracing and Modeling Preferential Flow in a Forest Soil - Potential Impact on Nutrient Leaching." *Geoderma* 195–196: 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.11.004>.

Helgeson, Harold C., William M. Murphy, and Per Aagaard. 1984. "Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions. II. Rate Constants, Effective Surface Area, and the Hydrolysis of Feldspar." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (12): 2405–32. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90294-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90294-1).

Herut, Barak, and Nurit Kress. 1997. "Particulate Metals Contamination in the Kishon River Estuary, Israel." *Marine Pollution Bulletin* 34 (9): 706–11. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00018-0).

Hinsinger, P., and B. Jaillard. 1993. "Root-Induced Release of Interlayer Potassium and Vermiculitization of Phlogopite as Related to Potassium Depletion in the Rhizosphere of Ryegrass." *Journal of Soil Science* 44 (3): 525–34. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb00474.x>.

Hinsinger, Philippe, Michael Bell, and Philip J White. 2017. "Root Traits and Rhizosphere Characteristics Determining Potassium Acquisition from Soils."

Hinsinger, Philippe, A. Glyn Bengough, Doris Vetterlein, and Iain M. Young. 2009. "Rhizosphere: Biophysics, Biogeochemistry and Ecological Relevance." *Plant and Soil* 321 (1–2): 117–52. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9885-9>.

Horwitz, E. Philip, Mark L. Dietz, and Dan E. Fisher. 1991. "Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether." *Analytical Chemistry* 63 (5): 522–25. <https://doi.org/10.1021/ac00005a027>.

Horwitz, E Philip, Renato Chiarizia, and Mark L Dietz. 1992. "A NOVEL STRONTIUM-SELECTIVE EXTRACTION CHROMATOGRAPHIC RESIN\*." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10 (2): 313–36. <https://doi.org/10.1080/07366299208918107>.

Huamain, Chen, Zheng Chunrong, Tu Cong, and Zhu Yongguan. 2016. "Royal Swedish Academy of Sciences Heavy Metal Pollution in Soils in China : Status and Countermeasures Linked References Are Available on JSTOR for This Article : Heavy Metal Pollution in Soils in China : Status and Countermeasures" 28 (2): 130–34.

Huheey, James E, Ellen A Keiter, Richard L Keiter, and Okhil K Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Pearson Education India.

Huntington, Thomas G. 2000. "The Potential for Calcium Depletion in Forest Ecosystems of Southeastern United States: Review and Analysis." *Global Biogeochemical Cycles* 14 (2): 623–38.

Ingram, B. Lynn, and Jo C. Lin. 2002. "Geochemical Tracers of Sediment Sources to San Francisco Bay." *Geology* 30 (6): 575–78. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0575:GTOSS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0575:GTOSS>2.0.CO;2).

Iskrenova-Tchoukova, Eugenia, Andrey G. Kalinichev, and R. James Kirkpatrick. 2010. "Metal Cation Complexation with Natural Organic Matter in Aqueous Solutions: Molecular Dynamics Simulations and Potentials of Mean Force." *Langmuir* 26 (20): 15909–19. <https://doi.org/10.1021/la102535n>.

Jacobson, Andrew D., Joel D. Blum, and Lynn M. Walter. 2002. "Reconciling the Elemental and Sr Isotope Composition of Himalayan Weathering Fluxes: Insights from the Carbonate Geochemistry of Stream Waters." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (19): 3417–29. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00951-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00951-1).

Jacobson, Andrew D, and Joel D Blum. 2000. "Ca/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Geochemistry of Disseminated Calcite in Himalayan Silicate Rocks from Nanga Parbat: Influence on River-Water Chemistry." *Geology* 28 (5): 463. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<463:SASGOD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<463:SASGOD>2.0.CO;2).

Jandl, Robert, Christine Alewell, and Jörg Prietzel. 2004. "Calcium Loss in Central European Forest Soils." *Soil Science Society of America Journal* 68 (2): 588–95.

Johnson, C. E. 2002. "Cation Exchange Properties of Acid Forest Soils of the Northeastern USA." *European Journal of Soil Science* 53 (2): 271–82. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00441.x>.

Jonard, Mathieu, Frédéric André, Etienne Dambrine, Quentin Ponette, and Erwin Ulrich. 2009. "Temporal Trends in the Foliar Nutritional Status of the French, Walloon and Luxembourg Broad-Leaved Plots of Forest Monitoring." *Annals of Forest Science* 66 (4). <https://doi.org/10.1051/forest/2009025>.

Jonard, Mathieu, Arnaud Legout, Manuel Nicolas, Etienne Dambrine, Claude Nys, Erwin Ulrich, Raphaële van der Perre, and Quentin Ponette. 2012. "Deterioration of Norway Spruce Vitality despite a Sharp Decline in Acid Deposition: A Long-Term Integrated Perspective." *Global Change Biology* 18 (2): 711–25. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02550.x>.

Kalinichev, A. G., and R. J. Kirkpatrick. 2007. "Molecular Dynamics Simulation of Cationic Complexation with Natural Organic Matter." *European Journal of Soil Science* 58 (4): 909–17. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00929.x>.

Kalisz, P. J., and E. L. Stone. 1980. "Cation Exchange Capacity of Acid Forest Humus Layers." *Soil Science Society of America Journal* 44 (2): 407–13. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020040x>.

Kaushal, Sujay S, Gene E. Likens, Ryan M Utz, Michael L Pace, Melissa Grese, and Metthea Yepsen. 2013. "Increased River Alkalization in the Eastern U.S." *Environmental Science & Technology*, July, 130724203606002. <https://doi.org/10.1021/es401046s>.

Kennedy, M. J., O. A. Chadwick, P. M. Vitousek, L. A. Derry, and D. M. Hendricks. 1998. "Changing Sources of Base Cations during Ecosystem Development, Hawaiian Islands." *Geology* 26 (11): 1015–18. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<1015:CSOBCD>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1015:CSOBCD>2.3.CO;2).

Kennedy, Martin J., Lars O. Hedin, and Louis A. Derry. 2002. "Decoupling of Unpolluted Temperate Forests from Rock Nutrient Sources Revealed by Natural  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  and  $84\text{Sr}$  Tracer Addition." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 99 (15): 9639–44. <https://doi.org/10.1073/pnas.152045499>.

Kenneth Pye, David H. Krinsley. 1984. "Petrographic Examination of Sedimentary Rocks in the Sem Using Backscattered Electron Detectors." *SEPM Journal of Sedimentary Research* Vol. 54. <https://doi.org/10.1306/212F8526-2B24-11D7-8648000102C1865D>.

Khanna, PK, and RJ Raison. 1986. "Effect of Fire Intensity on Solution Chemistry of Surface Soil under a Eucalyptus Pauciflora Forest." *Soil Research* 24 (3): 423. <https://doi.org/10.1071/SR9860423>.

Khokhar, M. F., C. Frankenberg, M. Van Roozendael, S. Beirle, S. Kühl, A. Richter, U. Platt, and T. Wagner. 2005. "Satellite Observations of Atmospheric SO<sub>2</sub> from Volcanic Eruptions during the Time-Period of 1996-2002." *Advances in Space Research* 36 (5): 879–87. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2005.04.114>.

King, David A., Stuart J. Davies, and Nur Supardi Md Noor. 2006. "Growth and Mortality Are Related to Adult Tree Size in a Malaysian Mixed Dipterocarp Forest." *Forest Ecology and Management* 223 (1–3): 152–58. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2005.10.066>.

Klimont, Z., S. J. Smith, and J. Cofala. 2013. "The Last Decade of Global Anthropogenic Sulfur Dioxide: 2000-2011 Emissions." *Environmental Research Letters* 8 (1). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014003>.

Knauss, Kevin G., and Thomas J. Wolery. 1986. "Dependence of Albite Dissolution Kinetics on Ph and Time at 25°C and 70°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (11): 2481–97. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90031-1).

Kopáček, Jiří, and Josef Veselý. 2005. "Sulfur and Nitrogen Emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000." *Atmospheric Environment* 39 (12): 2179–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.002>.

Koppi, Anthony J., Robert Edis, Damien J. Field, Harold R. Geering, David A. Klessa, and David J.H. Cockayne. 1996. "Rare Earth Element Trends and Cerium-Uranium-Manganese Associations in Weathered Rock from Koongarra, Northern Territory, Australia." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (10): 1695–1707. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00047-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00047-6).

Krika, Abderrezak, and Fouad Krika. 2017. "Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution in Surface Water and Sediments of the Nil River (North Eastern Algeria)." *Pollution* 3 (2): 301–10. <https://doi.org/10.7508/PJ.2017.02.011>.

Krishnamurty, Kotra V., and Gordon M. Harris. 1961. "The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes." *Chemical Reviews* 61 (3): 213–46. <https://doi.org/10.1021/cr60211a001>.

Krstic, Dragana, Ivica Djalovic, Dragoslav Nikezic, and Dragana Bjelic. 2012. "Aluminium in Acid Soils: Chemistry, Toxicity and Impact on Maize Plants." *Food Production - Approaches, Challenges and Tasks*, no. May 2014. <https://doi.org/10.5772/33077>.

LaBelle, S J, P C Lindahl, R R Hinchman, J Ruskamp, and K McHugh. 1987. "Pilot Study of the Relationship of Regional Road Traffic to Surface–Soil Lead Levels in Illinois. Argonne National Laboratory, Energy and Environmental Systems Division." *Center for Transportation Research, Publication ANLyES-154*.

Laclau, Pablo. 2003. "Biomass and Carbon Sequestration of Ponderosa Pine Plantations and Native Cypress Forests in Northwest Patagonia." *Forest Ecology and Management* 180 (1–3): 317–33. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(02\)00580-7](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(02)00580-7).

Lacoste, O., C. Lahoute, and C. Declercq. 1990. "Mortalites et Geographie de La Sante Dans Le Nord et Le Pas-de-Calais." *Hommes et Terres Du Nord* 2: 117–26. <https://doi.org/10.3406/htn.1990.2275>.

Lamsal, L N, R V Martin, A Padmanabhan, A van Donkelaar, Q Zhang, C E Siores, K Chance, T P Kurosu, and M J Newchurch. 2011. "Application of Satellite Observations for Timely Updates to Global Anthropogenic NO<sub>x</sub> Emission Inventories." *Geophysical Research Letters* 38 (5). <https://doi.org/10.1029/2010GL046476>.

Landmann, G. 1995. "Forest Decline and Air Pollution Effects in the French Mountains: A Synthesis." In *Forest Decline and Atmospheric Deposition Effects in the French Mountains*, edited by Guy Landmann, Maurice Bonneau, and Michèle Kaennel, 407–52. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

—. 2009. "Concepts, Definitions et Caractéristiques Générales Des Dépérissements Forestiers." *Revue Forestière Française*, no. 5: 405. <https://doi.org/10.4267/2042/26563>.

Larque, Ph, and F Weber. 1978. "Techniques de Préparation Des Minéraux Argileux En Vue de l'analyse Par Diffraction Des Rayons-X." *Notes Techniques de l'Institut de Géologie, Université de Strasbourg*, 1–33.

Launeau, Patrick, Alexander R Cruden, and Jean-Luc Bouchez. 1994. "Mineral Recognition in Digital Images of Rocks; a New Approach Using Multichannel Classification." *The Canadian Mineralogist* 32 (4): 919–33.

Laveuf, C., and S. Cornu. 2009. "A Review on the Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenetic Processes." *Geoderma*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>.

Lawrence, Corey, Jennifer Harden, and Kate Maher. 2014. "Modeling the Influence of Organic Acids on Soil Weathering." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 139: 487–507. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.003>.

Lawrence, Gregory B., Mark B. David, Scott W. Bailey, and Walter C. Shortle. 1997. "Assessment of Soil Calcium Status in Red Spruce Forests in the Northeastern United States." *Biogeochemistry* 38 (1): 19–39. <https://doi.org/10.1023/A:1005790130253>.

Lawrence, Gregory B., Paul W. Hazlett, Ivan J. Fernandez, Rock Ouimet, Scott W. Bailey, Walter C. Shortle, Kevin T. Smith, and Michael R. Antidormi. 2015. "Declining Acidic Deposition Begins Reversal of Forest-Soil Acidification in the Northeastern U.S. and Eastern Canada." *Environmental Science and Technology* 49 (22): 13103–11. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02904>.

Lefèvre, Y. 1988. "Les Sols Du Bassin d'Aubure (Haut-Rhin) : Caractérisation et Facteurs de Répartition." *Annales Des Sciences Forestières* 45 (4): 417–22. <https://doi.org/10.1051/forest:19880409>.

Legout, Arnaud, Gregory van der Heijden, Jérôme Jaffrain, Jean-Pierre Boudot, and Jacques Ranger. 2016. "Tree Species Effects on Solution Chemistry and Major Element Fluxes: A Case Study in the Morvan (Breuil, France)." *Forest Ecology and Management* 378: 244–58. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2016.07.003>.

Legout, Arnaud, Christian Walter, and Claude Nys. 2008. "Spatial Variability of Nutrient Stocks in the Humus and Soils of a Forest Massif (Fougères, France)." *Annals of Forest Science* 65 (1): 108–108. <https://doi.org/10.1051/forest:2007080>.

Lequy, Émeline, Sébastien Conil, and Marie Pierre Turpault. 2012. "Impacts of Aeolian Dust Deposition on European Forest Sustainability: A Review." *Forest Ecology and Management* 267: 240–52. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2011.12.005>.

Lequy, Émeline, Arnaud Legout, Sébastien Conil, and Marie Pierre Turpault. 2013. "Aeolian Dust Deposition Rates in Northern French Forests and Inputs to Their Biogeochemical Cycles." *Atmospheric Environment* 80: 281–89. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.075>.

Leys, Bérangère A, Gene E. Likens, Chris E Johnson, Joseph M Craine, Brice Lacroix, and Kendra K McLaughlan. 2016. "Natural and Anthropogenic Drivers of Calcium Depletion in a Northern Forest during the Last Millennium." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 113 (25): 6934–38. <https://doi.org/10.1073/pnas.1604909113>.

Li, Yong, Jian Sun, Dashuan Tian, Jinsong Wang, Denglong Ha, Yuxi Qu, Guangwei Jing, and Shuli Niu. 2018. "Soil Acid Cations Induced Reduction in Soil Respiration under Nitrogen Enrichment and Soil Acidification." *Science of the Total Environment* 615: 1535–46. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.131>.

Li, Zhiyuan, Zongwei Ma, Tsering Jan van der Kuijp, Zengwei Yuan, and Lei Huang. 2014. "A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Mines in China: Pollution and Health Risk Assessment." *Science of the Total Environment* 468–469: 843–53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>.

Lu, Z., D. G. Streets, Q. Zhang, S. Wang, G. R. Carmichael, Y. F. Cheng, C. Wei, M. Chin, T. Diehl, and Q. Tan. 2010. "Sulfur Dioxide Emissions in China and Sulfur Trends in East Asia since 2000." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (13): 6311–31. <https://doi.org/10.5194/acp-10-6311-2010>.

Lucas, R. W., J. Klaminder, M. N. Futter, K. H. Bishop, G. Egnell, H. Laudon, and P. Höglberg. 2011. "A Meta-Analysis of the Effects of Nitrogen Additions on Base Cations: Implications for Plants, Soils, and Streams." *Forest Ecology and Management* 262 (2): 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2011.03.018>.

Majumdar, Sanghamitra, Jose R. Peralta-Videa, Hiram Castillo-Michel, Jie Hong, Cyren M. Rico, and Jorge L. Gardea-Torresdey. 2012. "Applications of Synchrotron  $\mu$ -XRF to Study the Distribution of Biologically Important Elements in Different Environmental Matrices: A Review." *Analytica Chimica Acta* 755: 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.050>.

Marques, Renato, and Jacques Ranger. 1997. "Nutrient Dynamics in a Chronosequence of Douglas-Fir (*Pseudotsuga Menziesii* (Mirb.) Franco) Stands on the Beaujolais Mounts (France). 1: Qualitative Approach." *Forest Ecology and Management* 91 (2–3): 255–77. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(96\)03855-8](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(96)03855-8).

Marsac, Rémi, Mélanie Davranche, Gérard Gruau, and Aline Dia. 2010. "Metal Loading Effect on Rare Earth Element Binding to Humic Acid: Experimental and Modelling Evidence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (6): 1749–61. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.006>.

Marsac, Rémi, Mélanie Davranche, Gérard Gruau, Aline Dia, Mathieu Pédrot, Martine Le Coz-Bouhnik, and Nicolas Briant. 2013. "Effects of Fe Competition on REE Binding to Humic Acid: Origin of REE Pattern Variability in Organic Waters." *Chemical Geology* 342 (March): 119–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.020>.

Marschner, Horst. 1995. "Mineral Nutrition of Higher Plants." *ACTA PHYSIOLOGIAE PLANTARUM* 17: 393.

Marschner, Petra, and Zed Rengel. 2012. "Nutrient Availability in Soils." In *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 315–30. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00012-1>.

Masood, Sajid, and Asghari Bano. 2016. "Mechanism of Potassium Solubilization in the Agricultural Soils by the Help of Soil Microorganisms." In *Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture*, 137–47. Springer.

Mayland, H. 1990. *Magnesium in Plants: Uptake, Distribution, Function, and Utilization by Man and Animals*. Vol. 26. Marcel Dekker, Inc New York and Basel, Switzerland.

McLaughlin, S. B., and R. Wimmer. 1999. "Tansley Review No. 104 Calcium Physiology and Terrestrial Ecosystem Processes." *New Phytologist* 142 (3): 373–417. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.1999.00420.x>.

McMorrow, Julia, and Mustapa Abdul Talip. 2001. "Decline of Forest Area in Sabah, Malaysia: Relationship to State Policies, Land Code and Land Capability." *Global Environmental Change* 11 (3): 217–30. [https://doi.org/10.1016/S0959-3780\(00\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0959-3780(00)00059-5).

Meek, Katherine, Louis Derry, Jed Sparks, and Lawrence Cathles. 2016. "87Sr/86Sr, Ca/Sr, and Ge/Si Ratios as Tracers of Solute Sources and Biogeochemical Cycling at a Temperate Forested Shale Catchment, Central Pennsylvania, USA." *Chemical Geology* 445: 84–102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.04.026>.

Mehne-Jakobs, B. 1995. "The Influence of Magnesium Deficiency on Carbohydrate Concentrations in Norway Spruce (*Picea Abies*) Needles." *Tree Physiology* 15 (9): 577–84. <https://doi.org/10.1093/treephys/15.9.577>.

Mellanby, Kenneth. 1988. *Air Pollution, Acid Rain and the Environment: Report Number 18*. Springer Science & Business Media.

Meyer, D., and A. Jungk. 1993. "A New Approach to Quantify the Utilization of Non-Exchangeable Soil Potassium by Plants." *Plant and Soil* 149 (2): 235–43. <https://doi.org/10.1007/BF00016614>.

Miller, Eric K., Joel D. Blum, and Andrew J. Friedland. 1993. "Determination of Soil Exchangeable-Cation Loss and Weathering Rates Using Sr Isotopes." *Nature* 362 (6419): 438–41. <https://doi.org/10.1038/362438a0>.

Mirsal, Ibrahim A. 2008. *Soil Pollution*. Springer.

Moore, Jonathan R., Kai Zhu, Chris Huntingford, and Peter M. Cox. 2018. "Equilibrium Forest Demography Explains the Distribution of Tree Sizes across North America." *Environmental Research Letters* 13 (8). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aad6d1>.

Morillo, E., A. S. Romero, C. Maqueda, L. Madrid, F. Ajmone-Marsan, H. Grcman, C. M. Davidson, A. S. Hursthouse, and J. Villaverde. 2007. "Soil Pollution by PAHs in Urban Soils: A Comparison of Three European Cities." *Journal of Environmental Monitoring* 9 (9): 1001. <https://doi.org/10.1039/b705955h>.

Muller-Landau, Helene C., Richard S. Condit, Kyle E. Harms, Christian O. Marks, Sean C. Thomas, Sarayudh Bunyavejchewin, George Chuyong, et al. 2006. "Comparing Tropical Forest Tree Size Distributions with the Predictions of Metabolic Ecology and Equilibrium Models." *Ecology Letters* 9 (5): 589–602. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2006.00915.x>.

Müller, Beat, Joseph S. Meyer, and René Gächter. 2016. "Alkalinity Regulation in Calcium Carbonate-Buffered Lakes." *Limnology and Oceanography* 61 (1): 341–52. <https://doi.org/10.1002/lno.10213>.

Musgrove, M., L. A. Stern, and J. L. Banner. 2010. "Springwater Geochemistry at Honey Creek State Natural Area, Central Texas: Implications for Surface Water and Groundwater Interaction in a Karst Aquifer." *Journal of Hydrology* 388 (1–2): 144–56. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.04.036>.

Nahmani, Johanne, and Patrick Lavelle. 2002. "Effects of Heavy Metal Pollution on Soil Macrofauna in a Grassland of Northern France." *European Journal of Soil Biology* 38 (3–4): 297–300. [https://doi.org/10.1016/S1164-5563\(02\)01169-X](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(02)01169-X).

Nardi, L. V.S., M. L.L. Formoso, I. F. Müller, E. Fontana, K. Jarvis, and C. Lamarão. 2013. "Zircon/Rock Partition Coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb, and Ta in Granitic Rocks: Uses for Provenance and Mineral Exploration Purposes." *Chemical Geology* 335 (January): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.043>.

Nduwamungu, Cargele, Noura Ziadi, L-É Parent, Gaetan F Tremblay, and Laurent Thuriès. 2009. "Opportunities for, and Limitations of, near Infrared Reflectance Spectroscopy Applications in Soil Analysis: A Review." *Canadian Journal of Soil Science* 89 (5): 531–41.

Negrel, Justine. 2019. "Etude Couplée Des Fractionnements Isotopiques Du Li, B et U Dans Des Profils d'altération : Exemple Du Bassin Versant Du Strengbach (Vosges, France)." Université de Strasbourg. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02305371/>.

Négrel, Philippe, Joël Casanova, and Jean François Aranyossy. 2001. "Strontium Isotope Systematics Used to Decipher the Origin of Groundwaters Sampled from Granitoids: The Vienne Case (France)." *Chemical Geology* 177 (3–4): 287–308. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00414-9).

Négrel, Philippe, and E. Petelet-Giraud. 2005. "Strontium Isotopes as Tracers of Groundwater-Induced Floods: The Somme Case Study (France)." *Journal of Hydrology* 305 (1–4): 99–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.08.031>.

Négrel, Philippe, and Stéphane Roy. 1998. "Chemistry of Rainwater in the Massif Central (France): A Strontium Isotope and Major Element Study." *Applied Geochemistry* 13 (8): 941–52. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00029-8).

Nesbitt, H. Wayne. 1979. "Mobility and Fractionation of Rare Earth Elements during Weathering of a Granodiorite." *Nature* 279 (5710): 206–10. <https://doi.org/10.1038/279206a0>.

Nesbitt, H. Wayne, and G. Markovics. 1997. "Weathering of Granodioritic Crust, Long-Term Storage of Elements in Weathering Profiles, and Petrogenesis of Siliciclastic Sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (8): 1653–70. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00031-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00031-8).

Nesbitt, H.W., N.D. MacRae, and B.I. Kronberg. 1990. "Amazon Deep-Sea Fan Muds: Light REE Enriched Products of Extreme Chemical Weathering." *Earth and Planetary Science Letters* 100 (1–3): 118–23. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90180-6).

Nezat, Carmen A., Joel D. Blum, and Charles T. Driscoll. 2010. "Patterns of Ca/Sr and 87Sr/86Sr Variation before and after a Whole Watershed CaSiO<sub>3</sub> Addition at the Hubbard Brook Experimental Forest, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (11): 3129–42. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.013>.

Niebes, Jean Francois, Joseph E. Dufey, Benoit Jaillard, and Philippe Hinsinger. 1993. "Release of Nonexchangeable Potassium from Different Size Fractions of Two Highly K-Fertilized Soils in the Rhizosphere of Rape (*Brassica Napus* Cv Drakkar)." *Plant and Soil* 155–156 (1): 403–6. <https://doi.org/10.1007/BF00025068>.

Oelkers, Eric H., and Jacques Schott. 1998. "Does Organic Acid Adsorption Affect Alkali-Feldspar Dissolution Rates?" *Chemical Geology* 151 (1–4): 235–45. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00082-5).

Oenema, Oene, Nicole Wrage, Gerard L. Velthof, Jan Willem Van Groenigen, Jan Dolffing, and Peter J. Kuikman. 2005. "Trends in Global Nitrous Oxide Emissions from Animal Production Systems." *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 72 (1): 51–65. <https://doi.org/10.1007/s10705-004-7354-2>.

Oliva, Priscia, Bernard Dupré, François Martin, and Jérôme Viers. 2004. "The Role of Trace Minerals in Chemical Weathering in a High-Elevation Granitic Watershed (Estibère, France): Chemical and Mineralogical Evidence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (10): 2223–43. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.043>.

Olivier, J.G.J., A.F. Bouwman, K.W. Van der Hoek, and J.J.M. Berdowski. 1998. "Global Air Emission Inventories for Anthropogenic Sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990." *Environmental Pollution* 102 (1): 135–48. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80026-2).

Olivier, Jos G. J., John A. Van Aardenne, Frank J. Dentener, Valerio Pagliari, Laurens N. Ganzeveld, and Jeroen A. H. W. Peters. 2005. "Recent Trends in Global Greenhouse Gas Emissions:Regional Trends 1970–2000 and Spatial Distributionof Key Sources in 2000." *Environmental Sciences* 2 (2–3): 81–99. <https://doi.org/10.1080/15693430500400345>.

Olson, Connor I., Gale B. Beaubien, A. David McKinney, and Ryan R. Otter. 2019. "Identifying Contaminants of Potential Concern in Remote Headwater Streams of Tennessee's Appalachian Mountains." *Environmental Monitoring and Assessment* 191 (3): 176. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7305-7>.

Otsu, Nobuyuki. 1979. "Threshold Selection Method From Gray-Level Histograms." *IEEE Trans Syst Man Cybern SMC-9* (1): 62–66. <https://doi.org/10.1109/tsmc.1979.4310076>.

Paces, Tomas. 1985. "Sources of Acidification in Central Europe Estimated from Elemental Budgets in Small Basins." *Nature* 315 (6014): 31–36. <https://doi.org/10.1038/315031a0>.

Palmer, M. R., and J. M. Edmond. 1992. "Controls over the Strontium Isotope Composition of River Water." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (5): 2099–2111. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90332-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90332-D).

Palmieri, Fabio, Aislinn Estoppey, Geoffrey L. House, Andrea Lohberger, Saskia Bindschedler, Patrick S.G. Chain, and Pilar Junier. 2019. "Oxalic Acid, a Molecule at the Crossroads of Bacterial-Fungal Interactions." In , 49–77. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2018.10.001>.

Pang, X., R. Trubins, V. Lekavicius, A. Galinis, G. Mozgeris, G. Kulbokas, and U. Mörtberg. 2019. "Forest Bioenergy Feedstock in Lithuania – Renewable Energy Goals and the Use of Forest Resources." *Energy Strategy Reviews* 24 (March): 244–53. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.04.004>.

Pankhurst, R.J., and R.K. O'Nions. 1973. "Determination of Rb/Sr and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup> Sr Ratios of Some Standard Rocks and Evaluation of x-Ray Fluorescence Spectrometry in Rb-Sr Geochemistry." *Chemical Geology*. Oxford.

Papadakis, Emmanuel N., Zisis Vryzas, Athena Kotopoulou, Katerina Kintzikoglou, Konstantinos C. Makris, and Euphemia Papadopoulou-Mourkidou. 2015. "A Pesticide Monitoring Survey in Rivers and Lakes of Northern Greece and Its Human and Ecotoxicological Risk Assessment."

Pearce, Christopher R, Ian J Parkinson, Jérôme Gaillardet, Bruce L A Charlier, Fatima Mokadem, and Kevin W Burton. 2015. "Reassessing the Stable ( $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and Radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) Strontium Isotopic Composition of Marine Inputs." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157: 125–46.

Pédrot, Mathieu, Aline Dia, and Mélanie Davranche. 2010. "Dynamic Structure of Humic Substances: Rare Earth Elements as a Fingerprint." *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2): 206–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.069>.

Pénard-Morand, C., and I. Annesi-Maesano. 2004. "Air Pollution: From Sources of Emissions to Health Effects." *Breathe* 1 (2): 108–19. <https://doi.org/10.1183/18106838.0102.108>.

Pennisi, Maddalena, Gianluca Bianchini, Antonio Muti, Wolfram Kloppmann, and Roberto Gonfiantini. 2006. "Behaviour of Boron and Strontium Isotopes in Groundwater-Aquifer Interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy)." *Applied Geochemistry* 21 (7): 1169–83. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.001>.

Pett-Ridge, Julie C., Louis A. Derry, and Jenna K. Barrows. 2009. "Ca/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios as Tracers of Ca and Sr Cycling in the Rio Icacos Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico." *Chemical Geology* 267 (1–2): 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.022>.

Pierret, Marie Claire, Solenn Cotel, Philippe Ackerer, Emilie Beaulieu, Sylvain Benarioumlil, Marie Boucher, René Boutin, et al. 2018. "The Strengbach Catchment: A Multidisciplinary Environmental Sentry for 30 Years." *Vadose Zone Journal* 17 (1): 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0090>.

Pierret, Marie Claire, Peter Stille, J. Prunier, Daniel Viville, and François Chabaux. 2014. "Chemical and U-Sr Isotopic Variations in Stream and Source Waters of the Strengbach Watershed (Vosges Mountains, France)." *Hydrology and Earth System Sciences* 18 (10): 3969–85. <https://doi.org/10.5194/hess-18-3969-2014>.

Pierret, Marie Claire, Daniel Viville, Etienne Dambrine, Solenn Cotel, and Anne Probst. 2019. "Twenty-Five Year Record of Chemicals in Open Field Precipitation and Throughfall from a Medium-Altitude Forest Catchment (Strengbach - NE France): An Obvious Response to Atmospheric Pollution Trends." *Atmospheric Environment* 202 (December 2018): 296–314. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.026>.

Poszwa, Anne, Etienne Dambrine, Bruno Ferry, Benoît Pollier, and Michel Loubet. 2002. "Do Deep Tree Roots Provide Nutrients to the Tropical Rainforest?" *Biogeochemistry* 60 (1): 97–118. <https://doi.org/10.1023/A:1016548113624>.

Poszwa, Anne, Etienne Dambrine, Benoît Pollier, and Olivier Atteia. 2000. "A Comparison between Ca and Sr Cycling in Forest Ecosystems." *Plant and Soil* 225 (1–2): 299–310. <https://doi.org/10.1023/A:1026570812307>.

Poszwa, Anne, Bruno Ferry, Etienne Dambrine, Benoît Pollier, Tonie Wickman, Michel Loubet, and Kevin Bishop. 2004. "Variations of Bioavailable Sr Concentration and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratio in Boreal Forest Ecosystems." *Biogeochemistry* 67 (1): 1–20. <https://doi.org/10.1023/B:BiOG.0000015162.12857.3e>.

Poszwa, Anne, Tonie Wickman, Etienne Dambrine, Bruno Ferry, Jean-Luc Dupouey, Gerhard Helle, Gerdhard Schleser, and Breda Nathalie. 2003. *A Retrospective Isotopic Study of Spruce Decline in the Vosges Mountains (France). Water, Air, & Soil Pollution: Focus.* Vol. 3. <https://doi.org/10.1023/A:1022176025379>.

Pourcelot, L., Peter Stille, Dominique Aubert, N. Solovitch-Vella, and F. Gauthier-Lafaye. 2008. "Comparative Behaviour of Recently Deposited Radiostrontium and Atmospheric Common Strontium in Soils (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 23 (10): 2880–87. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.013>.

Probst, Anne, Bertrand Fritz, and Peter Stille. 1992. "Consequence of Acid Deposition on Natural Weathering Processes: Field Studies and Modelling." In *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, –WR-7/Park City/Utah/USA/13–18 July*.

Probst, Anne, Bertrand Fritz, Peter Stille, Dominique Aubert, and A. El Gh'mari. 1998. "Weathering Processes in the Granitic Strengbach Catchment (North-Eastern France): Laboratory Experiments under Acidic Conditions and Field Assessment Using Sr Isotopes." *Mineralogical Magazine A* 62 (1989): 1214–15.

Probst, Anne, Bertrand Fritz, and Daniel Viville. 1995. "Mid-Term Trends in Acid Precipitation, Streamwater Chemistry and Element Budgets in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, France)." *Water, Air, & Soil Pollution* 79 (1–4): 39–59. <https://doi.org/10.1007/BF01100429>.

Probst, Anne, A. El Gh'mari, Dominique Aubert, Bertrand Fritz, and R. McNutt. 2000. "Strontium as a Tracer of Weathering Processes in a Silicate Catchment Polluted by Acid Atmospheric Inputs, Strengbach, France." *Chemical Geology* 170 (1–4): 203–19. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00248-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00248-X).

Probst, Anne, J P Party, C Fevrier, Etienne Dambrine, A L Thomas, and J M Stussi. 1999. "Evidence of Springwater Acidification in the Vosges Mountains (North-East of France): Influence of Bedrock Buffering Capacity." *Water, Air, and Soil Pollution* 114 (3): 395–411. <https://doi.org/10.1023/A:1005156615921>.

Probst, Anne, Daniel Viville, Bertrand Fritz, Bruno Ambroise, and Etienne Dambrine. 1992. "Hydrochemical Budgets of a Small Forested Granitic Catchment Exposed to Acid Deposition: The Strengbach Catchment Case Study (Vosges Massif, France)." *Water, Air, & Soil Pollution* 62 (3–4): 337–47. <https://doi.org/10.1007/BF00480265>.

Prunier, J., François Chabaux, Peter Stille, Sophie Gangloff, Marie Claire Pierret, Daniel Viville, and A. Aubert. 2015. "Geochemical and Isotopic (Sr, U) Monitoring of Soil Solutions from the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, France): Evidence for Recent Weathering Evolution." *Chemical Geology* 417: 289–305. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.012>.

Prunier, Jonathan. 2008. "Etude Du Fonctionnement d'un Écosystème Forestier En Climat Tempéré, Par l'apport de La Géochimie Élémentaire et Isotopique (Sr,U-Th-Ra) : Cas Du Bassin Versant Du Strengbach (Vosges, France)." *Environmental Monitoring and Assessment* 187 (5). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4492-8>.

Qiu, Qingyan, Jianping Wu, Guohua Liang, Juxiu Liu, Guowei Chu, Guoyi Zhou, and Deqiang Zhang. 2015. "Effects of Simulated Acid Rain on Soil and Soil Solution Chemistry in a Monsoon Evergreen Broad-Leaved Forest in Southern China." *Environmental Monitoring and Assessment* 187 (5). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4492-8>.

Quevauviller, P., G. Rauret, H. Muntau, A. M. Ure, R. Rubio, J. F. Lopez-Sanchez, H. D. Fiedler, and B. Griepink. 1994. "Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Trace Metal Contents in Sediments." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 349 (12): 808–14. <https://doi.org/10.1007/BF00323110>.

Rachold, V., A. Eisenhauer, H. W. Hubberten, B. Hansen, and H. Meyer. 1997. "Sr Isotopic Composition of Suspended Particulate Material (SPM) of East Siberian Rivers: Sediment Transport to the Arctic Ocean." *Arctic and Alpine Research* 29 (4): 422–29. <https://doi.org/10.2307/1551990>.

Rawat, Jyoti, Pankaj Sanwal, and Jyoti Saxena. 2016. "Potassium and Its Role in Sustainable Agriculture." In *Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture*, 235–53. New Delhi: Springer India. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2\\_17](https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2_17).

Reichle, David E. 1981. *Dynamic Properties of Forest Ecosystems*. Vol. 23. Cambridge University Press.

RENAUD, Jean-Pierre, Jean-François PICARD, Claudine RICHTER, Arnaud LEGOUT, and Claude NYS. 2009. "Amendements Calco-Magnésiens et Fonctionnement Écologique: Bilan Des Expériences Conduites Dans l'Est de La France (Massif Vosgien et Ardennes)." *Revue Forestière Française*.

Rioux, Jean-Pierre. 2014. *La Révolution Industrielle (1770-1880)*. Points.

Ritchie, G S P. 1989. "The Chemical Behaviour of Aluminium, Hydrogen and Manganese in Acid Soils." *Soil Acidity and Plant Growth*, 1–60.

Rizzetto, Simon, Salim Belyazid, Jean Claude Gégout, Manuel Nicolas, Didier Alard, Emmanuel Corcket, Noémie Gaudio, Harald Sverdrup, and Anne Probst. 2016. "Modelling the Impact of Climate Change and Atmospheric N Deposition on French Forests Biodiversity." *Environmental Pollution* 213: 1016–27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.048>.

Robert, M, and D Tessier. 1974. *Méthode de Préparation Des Argiles Des Sols Pour Des Études Minéralogiques*. *Ann. Agron.* Vol. 25.

Robinson, B W, and E H Nickel. 1979. "A Useful New Technique for Mineralogy: The Backscattered-Electron/Low Vacuum Mode of SEM Operation." *American Mineralogist* 64 (11–12): 1322–28.

Rodhe, H, P Grennfelt, J Wisniewski, C. Ågren, G Bengtsson, K Johansson, P Kauppi, et al. 1995. "Acid Reign '95? - Conference Summary Statement." *Water, Air, & Soil Pollution* 85 (1): 1–14. <https://doi.org/10.1007/BF00483684>.

Rognon, P., G. Coudé-Gaussen, M. Revel, F. E. Grousset, and P. Pedemay. 1996. "Holocene Saharan Dust Deposition on the Cape Verde Islands: Sedimentological and Nd-Sr Isotopic Evidence." *Sedimentology* 43 (2): 359–66. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1996.d01-8.x>.

Rowley, Mike C., Stéphanie Grand, and Éric P. Verrecchia. 2018. "Calcium-Mediated Stabilisation of Soil Organic Carbon." *Biogeochemistry* 137 (1–2): 27–49. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0410-1>.

Rudnick, R L, and S Gao. 2003. "Composition of the Continental Crust." *The Crust* 3: 1–64.

Rudnick, Roberta L., and David M. Fountain. 1995. "Nature and Composition of the Continental Crust: A Lower Crustal Perspective." *Reviews of Geophysics* 33 (3): 267. <https://doi.org/10.1029/95RG01302>.

Schmitt, Anne Désirée, Sophie Gangloff, François Labolle, François Chabaux, and Peter Stille. 2017. "Calcium Biogeochemical Cycle at the Beech Tree-Soil Solution Interface from the Strengbach CZO (NE France): Insights from Stable Ca and Radiogenic Sr Isotopes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 213: 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.039>.

Schulze, Ernst-Detlef. 1989. "Air Pollution and Forest Decline in a Spruce (Picea Abies) Forest." *Science* 244 (7): 776. <https://doi.org/10.1126/science.244.4906.776>.

Scurlock, J M O, and R J Olson. 2012. "NPP Multi-Biome: Grassland, Boreal Forest, and Tropical Forest Sites, 1939–1996, R1." ORNL Distributed Active Archive Center. <https://doi.org/10.3334/ORNLDAC/653>.

Sentenac, Herve, and Claude Grignon. 1981. "A Model for Predicting Ionic Equilibrium Concentrations in Cell Walls." *Plant Physiology* 68 (2): 415 LP – 419. <https://doi.org/10.1104/pp.68.2.415>.

Shand, Paul, D. P. Fiona Derbyshire, Daren Gooddy, and Atul H. Haria. 2007. "87Sr/86Sr as an Indicator of Flowpaths and Weathering Rates in the Plynlimon Experimental Catchments, Wales, U.K." *Chemical Geology* 236 (3–4): 247–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.09.012>.

Siefermann-Harms, Dorothea, Carmen Boxler-Baldoma, Klaus Von Wilpert, and Hans Günther Heumann. 2004. "The Rapid Yellowing of Spruce at a Mountain Site in the Central Black Forest (Germany). Combined Effects of Mg Deficiency and Ozone on Biochemical, Physiological and Structural Properties of the Chloroplasts." *Journal of Plant Physiology* 161 (4): 423–37. <https://doi.org/10.1078/0176-1617-01095>.

Singh, Sunil Kumar, Anil Kumar, and Christian France-Lanord. 2006. "Sr and 87Sr/86Sr in Waters and Sediments of the Brahmaputra River System: Silicate Weathering, CO<sub>2</sub> Consumption and Sr Flux." *Chemical Geology* 234 (3–4): 308–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.05.009>.

Sitch, S., B. Smith, I. C. Prentice, A. Arneth, A. Bondeau, W. Cramer, J. O. Kaplan, et al. 2003. "Evaluation of Ecosystem Dynamics, Plant Geography and Terrestrial Carbon Cycling in the LPJ Dynamic Global Vegetation Model." *Global Change Biology* 9 (2): 161–85. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00569.x>.

Smil, Vaclav. 2012. *Carbon-Nitrogen-Sulfur: Human Interference in Grand Biospheric Cycles*. Springer Science & Business Media.

Smith, R A. 1852. "XII. On the Air and Rain of Manchester." *Memoirs of Manchester Literary and Philosophical Society*, no. 10: 207–17. <https://ci.nii.ac.jp/naid/10029246957/en/>.

Smith, S. J., J. van Aardenne, Z. Klimont, R. Andres, A. Volke, and S. Delgado Arias. 2010. "Anthropogenic Sulfur Dioxide Emissions: 1850–2005." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 10 (6): 16111–51. <https://doi.org/10.5194/acpd-10-16111-2010>.

Smith, Steven J, Hugh Pitcher, and T.M.L Wigley. 2001. "Global and Regional Anthropogenic Sulfur Dioxide Emissions." *Global and Planetary Change* 29 (1–2): 99–119. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(00)00057-6).

Sodhi, Navjot S., Lian Pin Koh, Reuben Clements, Thomas C. Wanger, Jane K. Hill, Keith C. Hamer, Yann Clough, Teja Tscharntke, Mary Rose C. Posa, and Tien Ming Lee. 2010. "Conserving Southeast Asian Forest Biodiversity in Human-Modified Landscapes." *Biological Conservation* 143 (10): 2375–84. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2009.12.029>.

Soler, A, A Canals, S L Goldstein, N Otero, N Antich, and J Spangenberg. 2001. "Sulfur and Strontium Isotope Composition of The." *Most*, 207–24.

Souza, Gregory F.de, Ben C. Reynolds, Mirjam Kiczka, and Bernard Bourdon. 2010. "Evidence for Mass-Dependent Isotopic Fractionation of Strontium in a Glaciated Granitic Watershed." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (9): 2596–2614. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.012>.

Sparks, Donald L. 1987. "Potassium Dynamics in Soils." In *Advances in Soil Science*, 1–63. Springer.

—. 2002. *Environmental Soil Chemistry*. *Soil Science*. Vol. 162. <https://doi.org/10.1097/00010694-199703000-00009>.

Stearns, Peter N. 2012. *The Industrial Revolution in World History*. Westview press.

Steiger, R. H., and E. Jäger. 1977. "Subcommission on Geochronology: Convention on the Use of Decay Constants in Geo- and Cosmochronology." *Earth and Planetary Science Letters* 36 (3): 359–62. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(77\)90060-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(77)90060-7).

Steinmann, Marc, and Peter Stille. 1997. "Rare Earth Element Behavior and Pb, Sr, Nd Isotope Systematics in a Heavy Metal Contaminated Soil." *Applied Geochemistry* 12 (5): 607–23.

[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00017-6).

Stille, Peter, Marie Claire Pierret, Marc Steinmann, François Chabaux, R. Boutin, D. Aubert, L. Pourcelot, and G. Morvan. 2009. "Impact of Atmospheric Deposition, Biogeochemical Cycling and Water–Mineral Interaction on REE Fractionation in Acidic Surface Soils and Soil Water (the Strengbach Case)." *Chemical Geology* 264 (1–4): 173–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.005>.

Stille, Peter, Marc Steinmann, Marie Claire M-C Pierret, François Gauthier-Lafaye, François Chabaux, Daniel Viville, L. Pourcelot, Virginie Matera, Georges Aouad, and Dominique Aubert. 2006. "The Impact of Vegetation on REE Fractionation in Stream Waters of a Small Forested Catchment (the Strengbach Case)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (13): 3217–30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.028>.

Stoddard, J. L., D. S. Jeffries, A. Lükewille, T. A. Clair, P. J. Dillon, C. T. Driscoll, M. Forsius, et al. 1999. "Regional Trends in Aquatic Recovery from Acidification in North America and Europe." *Nature* 401 (6753): 575–78. <https://doi.org/10.1038/44114>.

Sudalma, S., P. Purwanto, and Langgeng Wahyu Santoso. 2015. "The Effect of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> from Transportation and Stationary Emissions Sources to SO<sub>4</sub>2– and NO<sub>3</sub>– in Rain Water in Semarang." *Procedia Environmental Sciences* 23 (Ictcred 2014): 247–52. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.01.037>.

Sutton, Rebecca, and Garrison Sposito. 2006. "Molecular Simulation of Humic Substance-Ca-Montmorillonite Complexes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (14): 3566–81. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.032>.

Sutton, Rebecca, Garrison Sposito, Mamadou S. Diallo, and Hans Rolf Schulten. 2005. "Molecular Simulation of a Model of Dissolved Organic Matter." *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (8): 1902–11. <https://doi.org/10.1897/04-567R.1>.

Sverdrup, H., G. Thelin, Marta Robles, Ingrid Stjernquist, and J. Sørensen. 2006. "Assesing Nutrient Sustainability of Forest Production for Different Tree Species Considering Ca, Mg, K, N and P at Björnstorps Estate, Sweden." *Biogeochemistry* 81 (2): 219–38. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-9038-2>.

Sverdrup, Harald, Per Warfvinge, Laurence Blake, and Keith Goulding. 1995. "Modelling Recent and Historic Soil Data from the Rothamsted Experimental Station, UK Using SAFE." *Agriculture, Ecosystems and Environment* 53 (2): 161–77. [https://doi.org/10.1016/0167-8809\(94\)00558-V](https://doi.org/10.1016/0167-8809(94)00558-V).

Taboada, Teresa, Antonio Martínez Cortizas, Carlota García, and Eduardo García-Rodeja. 2006. "Particle-Size Fractionation of Titanium and Zirconium during Weathering and Pedogenesis of Granitic Rocks in NW Spain." *Geoderma* 131 (1–2): 218–36. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.03.025>.

Taiz, Lincoln, and Eduardo Zeiger. 1991. "Plant Physiology." *Benjamin/Cummings Series in the Life Sciences (USA)*.

Taylor, Aaron S., Joel D. Blum, and Antonio C. Lasaga. 2000. "The Dependence of Labradorite Dissolution and Sr Isotope Release Rates on Solution Saturation State." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (14): 2389–2400. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00361-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00361-6).

Telles, Shirley, Satish Kumar Reddy, and H R Nagendra. 1985. *The Chemistry of Weathering*. Edited by James Irving Drever. *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*. Vol. 53. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8>.

Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–51. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.

Thimonier, A., J. L. Dupouey, and F. Le Tacon. 2000. "Recent Losses of Base Cations from Soils of *Fagus Sylvatica* L. Stands in Northeastern France." *Ambio* 29 (6): 314–21. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.6.314>.

Thiry, Médard, Noëlia Carrillo, Christine Franke, Nelly Martineau, Médard Thiry, Noëlia Carrillo, Christine Franke, and Nelly Martineau. 2013. "Technique de Préparation Des Minéraux Argileux En Vue de l'analyse Par Diffraction Des Rayons X et Introduction à l'interprétation Des Diagrammes."

Tian, Dashuan, and Shuli Niu. 2015. "A Global Analysis of Soil Acidification Caused by Nitrogen Addition." *Environmental Research Letters* 10 (2). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/2/024019>.

Tisseau, M.A., N. Fauchon, J. Cavard, and T. Vandeveld. 1996. "Pesticide Contamination of Water Resources: A Case Study – the Rivers in the Paris Region." *Water Science and Technology* 34 (7–8). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00737-8).

Tomažič, B., and G. H. Nancollas. 1979. "The Kinetics of Dissolution of Calcium Oxalate Hydrates." *Journal of Crystal Growth* 46 (3): 355–61. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90083-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90083-6).

Tong, Xin, Yanxia Li, Fengsong Zhang, Xingcai Chen, Yan Zhao, Boyang Hu, and Xuelian Zhang. 2019. "Adsorption of 17 $\beta$ -Estradiol onto Humic-Mineral Complexes and Effects of Temperature, PH, and Bisphenol A on the Adsorption Process." *Environmental Pollution* 254: 112924.

Turpault, Marie-Pierre, Christophe Calvaruso, Marie Dincher, Gihan Mohammed, Serge Didier, Paul-Olivier Redon, and Carine Cochet. 2019. "Contribution of Carbonates and Oxalates to the Calcium Cycle in Three Beech Temperate Forest Ecosystems with Contrasting Soil Calcium Availability." *Biogeochemistry* 146 (1): 51–70. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00610-4>.

Ulrich, Bernhard. 1986. "Natural and Anthropogenic Components of Soil Acidification." *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde* 149 (6): 702–17. <https://doi.org/10.1002/jpln.19861490607>.

—. 1995. "The History and Possible Causes of Forest Decline in Central Europe, with Particular Attention to the German Situation." *Environmental Reviews* 3 (3–4): 262–76.

Viana, H., Warren B. Cohen, D. Lopes, and J. Aranha. 2010. "Assessment of Forest Biomass for Use as Energy. GIS-Based Analysis of Geographical Availability and Locations of Wood-Fired Power Plants in Portugal." *Applied Energy* 87 (8): 2551–60. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.02.007>.

Viville, D., François Chabaux, Peter Stille, Marie Claire Pierret, and S. Gangloff. 2012. "Erosion and Weathering Fluxes in Granitic Basins: The Example of the Strengbach Catchment (Vosges Massif, Eastern France)." *Catena* 92: 122–29. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.12.007>.

Viville, Daniel, François Chabaux, Peter Stille, Marie Claire Pierret, and Sophie Gangloff. 2013. "Erosion and Weathering Fluxes in the Granitic Strengbach Catchment (Vosges Massif, Eastern France)." *Bodenkultur* 64 (3–4): 121–26. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.12.007>.

Volkov, I. V., E. V. Polyakov, E. I. Denisov, and A. A. Ioshin. 2017. "Sorption Behavior of Strontium Ions in Humic Acid Solutions." *Radiochemistry* 59 (1): 70–78. <https://doi.org/10.1134/S106636221701009X>.

Vries, Wim de, Jan Willem Erisman, Till Spranger, Carly J Stevens, and Leon van den Berg. 2011. "Nitrogen as a Threat to European Terrestrial Biodiversity."

Vuuren, Detlef P. van, J. Cofala, H. E. Eerens, R. Oostenrijk, C. Heyes, Z. Klimont, M. G.J. den Elzen, and M. Amann. 2006. "Exploring the Ancillary Benefits of the Kyoto Protocol for Air Pollution in Europe." *Energy Policy* 34 (4): 444–60. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.06.012>.

Wei, Hui, Wen Liu, Jiaen Zhang, and Zhong Qin. 2017. "Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fauna Community Composition and Their Ecological Niches." *Environmental Pollution* 220 (January): 460–68. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.088>.

White, Art F., and Susan L. Brantley. 2003. "The Effect of Time on the Weathering of Silicate Minerals: Why Do Weathering Rates Differ in the Laboratory and Field?" *Chemical Geology* 202 (3–4): 479–506. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.03.001>.

Wickman, Tonie, and Gunnar Jacks. 1993. "Base Cation Nutrition for Pine Stands on Lithic Soils near Stockholm, Sweden." *Applied Geochemistry* 8 (2): 199–202. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80037-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80037-1).

Widory, David, Wolfram Kloppmann, Laurence Chery, Jacky Bonnin, Houda Rochdi, and Jean Luc Guinamant. 2004. "Nitrate in Groundwater: An Isotopic Multi-Tracer Approach." *Journal of Contaminant Hydrology* 72 (1–4): 165–88. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2003.10.010>.

Wiegand, B. A., O. A. Chadwick, P. M. Vitousek, and J. L. Wooden. 2005. "Ca Cycling and Isotopic Fluxes in Forested Ecosystems in Hawaii." *Geophysical Research Letters* 32 (11): 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL022746>.

Wilcove, David S., Xingli Giam, David P. Edwards, Brendan Fisher, and Lian Pin Koh. 2013. "Navjot's Nightmare Revisited: Logging, Agriculture, and Biodiversity in Southeast Asia." *Trends in Ecology and Evolution* 28 (9): 531–40. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2013.04.005>.

Willeit, M., A. Ganopolski, R. Calov, and V. Brovkin. 2019. "Mid-Pleistocene Transition in Glacial Cycles Explained by Declining CO<sub>2</sub> and Regolith Removal." *Science Advances* 5 (4): 1–9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav7337>.

Yang, Meijun, Xiaoliang Liang, Lingya Ma, Jian Huang, Hongping He, and Jianxi Zhu. 2019. "Adsorption of REEs on Kaolinite and Halloysite: A Link to the REE Distribution on Clays in the Weathering Crust of Granite." *Chemical Geology* 525 (October): 210–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024>.

Zeller, Bernhard. 1998. "Contribution à l'étude de La Décomposition d'une Litière de Hêtre, La Libération de l'azote, Sa Minéralisation et Son Prélèvement Par Le Hêtre (*Fagus Sylvatica L.*) Dans Une Hêtraie de Montagne Du Bassin Versant Du Strengbach (Haut-Rhin)."

Zhu, Qichao, Wim De Vries, Xuejun Liu, Mufan Zeng, Tianxiang Hao, Enzai Du, Fusuo Zhang, and Jianbo Shen. 2016. "The Contribution of Atmospheric Deposition and Forest Harvesting to Forest Soil Acidification in China since 1980." *Atmospheric Environment* 146 (X): 215–22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.04.023>.





---

## Chapitre 7 : Bilan élémentaire à l'échelle de la parcelle

---



## Table des matières

1.	Introduction.....	236
2.	Evaluation des stocks d'éléments dans les sols du Strengbach .....	238
3.	Prélèvement de la végétation, décomposition de la litière et apports atmosphériques .....	240
3.1.	Prélèvement de la végétation.....	240
3.2.	Dégradation de la litière .....	241
3.1.	Pluviolessivat .....	243
4.	Calcul du flux de lessivage .....	244
4.1.	Méthode 1 : Volume d'eau équivalent .....	244
4.2.	Méthode 2 : temps équivalent.....	245
4.3.	Calcul du flux de lessivage.....	246
4.4.	Comparaison des méthodes .....	247
5.	Bilan.....	250
5.1.	Flux de lessivage .....	250
5.2.	Bilan à l'échelle de l'écosystème .....	251
5.2.1.	Bilan .....	251
5.2.2.	Calcul des temps d'épuisement des sols.....	254
6.	Conclusion .....	259
	Bibliographie.....	260

## 1. Introduction

Le fonctionnement d'un écosystème forestier se base sur le cycle biogéochimique des nutriments incluant les apports atmosphériques, le recyclage de la litière, le prélèvement biologique, les éléments provenant des minéraux des sols et des roches et les pertes par drainage. Si les apports nutritifs, la disponibilité en eau, l'accès à la lumière ne sont plus suffisants, la santé des végétaux peut être altérée, avec des phénomènes de dépérissement et une fragilité des espèces. Une sélection naturelle entre espèces peut aussi se faire au cours des siècles et de l'évolution des contraintes environnementales (Muller-Landau et al., 2006; Moore et al., 2018).

De plus, l'activité humaine peut perturber ces équilibres, d'une part via le changement climatique ou les pollutions diverses, mais aussi par son activité sylvicole.

Dans certaines forêts, notamment tropicales, les stocks d'éléments nutritifs contenus dans les arbres sont supérieurs aux stocks dans les sols (Alvarado 2014). En exportant les bois, une partie des apports élémentaires provenant du recyclage quitte le système. Les flux de sortie de l'écosystème forestier sont alors plus importants que les apports en entrée, ce qui conduit inévitablement à un appauvrissement des sols, à une baisse critique de leur fertilité et donc de la santé des peuplements.

Dans ces cas-là, plusieurs solutions existent pour limiter ce problème, comme réaliser des amendements dans le sol, modifier ou varier les peuplements, ou encore laisser les rémanents d'arbres sur place lors de la coupe (Renaud et al., 2009; Court et al., 2018).

Cependant il est fondamental d'identifier et de connaître les stocks de nutriments contenus dans les différents réservoirs des écosystèmes forestiers afin de les préserver.

Ce chapitre a pour objectif d'utiliser les résultats obtenus lors des expérimentations de lessivage de sols en laboratoire pour mieux contraindre l'évolution future des stocks élémentaires dans les deux systèmes forestiers étudiés.

Pour cela, il faut dans un premier temps déterminer les stocks disponibles dans les différents compartiments sur chaque type de parcelle : atmosphère, végétation, litière et sol. Ensuite, il faut évaluer les différents flux qui transitent entre ces compartiments à l'échelle de l'écosystème forestier (Figure 68).

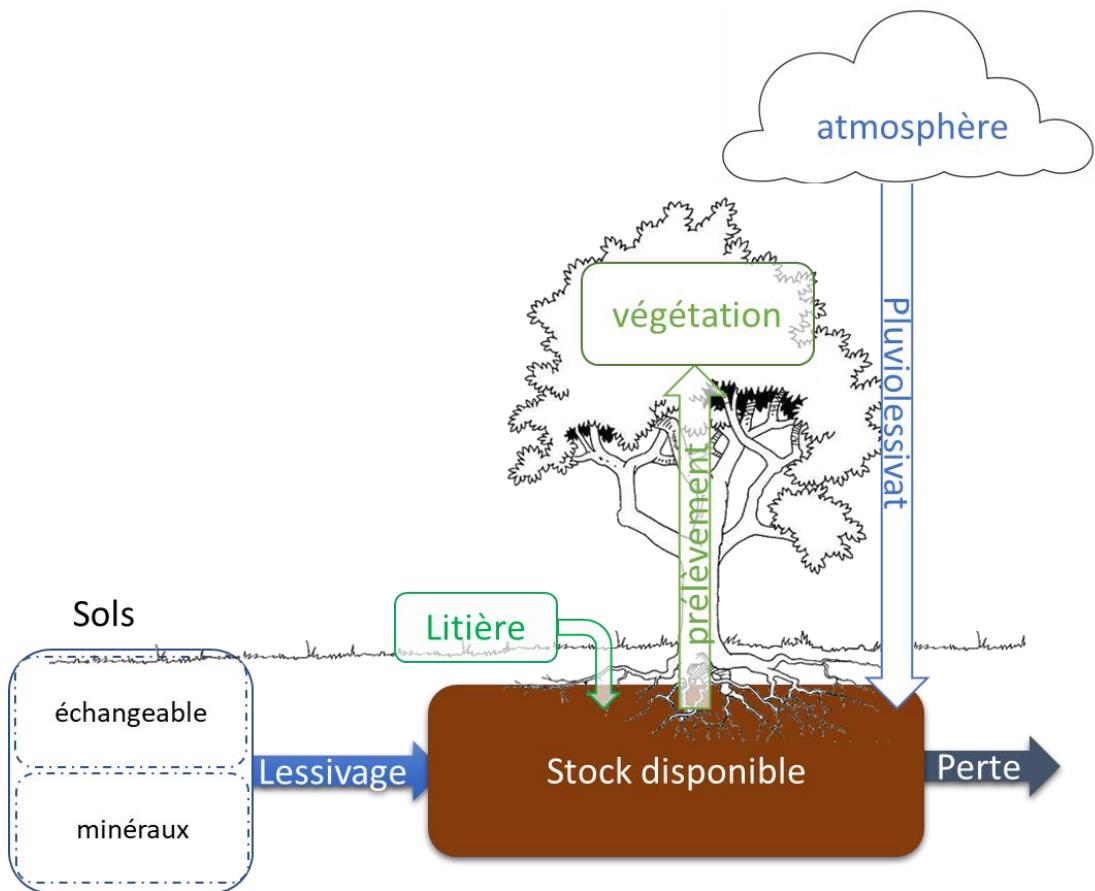


Figure 68: Représentation schématisée des différents compartiments et flux interagissant au sein de l'écosystème forestier.

Les flux entrants sont :

- La dégradation de la litière forestière, qui apporte des stocks élémentaires en recyclant la végétation morte.
- Les apports atmosphériques sous forme de précipitation et de pluvioléssivat
- Le lessivage des sols qui met en disponibilité les nutriments, que ce soit par échange sur le complexe argilo-humique, ou par la dissolution des minéraux présents dans les sols.

Les flux sortants des sols qui sont :

- Le prélèvement par la végétation. Dans le sol, au niveau des racines, la végétation récupère des nutriments pour assurer sa croissance.
- Le drainage des sols qui correspond à l'écoulement et l'infiltration de l'eau.

## 2. Evaluation des stocks d'éléments dans les sols du Strengbach

Les différentes concentrations d'éléments utilisées dans la suite (concentration du sol total et concentration de la phase échangeable) sont convertis de  $\mu\text{g/g}_{\text{sol}}$  en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Pour cela, deux paramètres sont pris en compte. Le premier est que les expériences de lessivage ont été réalisées avec la fraction pédologique, c'est-à-dire la terre dont le diamètre est inférieur à 2 mm. La masse de cette fraction inférieure à 2mm est calculée avec la formule suivante pour chaque horizon :

$$m_{f<2\text{mm}} = m_{\text{total horizon}} \times f_{<2\text{mm}}$$

Avec ici,  $m_{\text{total horizon}}$  la masse totale de l'horizon étudié est mesurée directement sur le site au moment de la réalisation de la fosse.

Le second paramètre pris en compte est la densité des sols. Chaque horizon possède une surface  $S$  définie de 2  $\text{m}^2$  ainsi qu'une épaisseur variable de 5, 10 ou 20 cm. Ainsi, il est possible de calculer la masse présente par unité de volume (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) :

$$\rho_{f<2\text{mm}} = \frac{m_{f<2\text{mm}}}{V_{\text{horizon}}} = \frac{m_{f<2\text{mm}}}{S \times e}$$

On retrouve la masse volumique dite réelle car rapportée au volume de solide, par opposition à la masse volumique apparente qui prend en compte l'importance relative des pores vides dans les sols. Cette masse volumique est ensuite utilisée pour déterminer les stocks disponibles sur un hectare complet (10 000  $\text{m}^2$ ). Pour cela, on utilise un horizon d'épaisseur  $e$  mais de surface 1 ha et on calcule la concentration en éléments dans cet horizon :

$$C_{f<2\text{mm}}(\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}) = X_{f<2\text{mm}} \times 10000 \times e \times \rho_{f<2\text{mm}}$$

La concentration ainsi calculée est exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  et représente la masse présente dans un horizon de surface un hectare.  $X$  représente la concentration mesurée en kg d'élément par kg de sol, et désigne soit la concentration élémentaire totale du sol, soit la concentration élémentaire de la phase échangeable du sol. Ce calcul est réalisé pour chaque élément et pour chaque horizon des deux parcelles.

Le calcul à l'échelle de l'ensemble du profil de sol, et donc à l'échelle de la parcelle, correspond à la somme des concentrations obtenue pour chaque horizon :

$$C_{\text{global}} = \sum C_i$$

Les stocks dans le sol total et dans la phase échangeable pour les principaux nutriments sont présentés dans le Tableau 23 et dans le Tableau 24.

Tableau 23: Concentration dans le sol total en Ca, Mg, K et Na pour les deux parcelles étudiées en fonction de la profondeur.

Profondeur	Ca	Mg	K	Na
cm			kg·ha <sup>-1</sup>	
<b>HP</b>				
<b>00-05</b>	362	391	7017	2375
<b>05-10</b>	284	575	12615	4246
<b>10-20</b>	550	1277	26886	8672
<b>20-40</b>	1285	3029	64112	21187
<b>40-60</b>	1013	2423	51389	16183
<b>60-80</b>	1226	2793	44682	16313
<b>Total</b>	4721	10487	206701	68976
<b>VP</b>				
<b>00-05</b>	170	381	4050	450
<b>05-10</b>	70	601	6719	691
<b>10-20</b>	156	1178	14740	1395
<b>20-40</b>	341	4220	47760	5253
<b>40-60</b>	423	4494	54937	6065
<b>60-80</b>	429	3604	43982	4886
<b>Total</b>	1589	14478	172188	18741

Tableau 24: Concentration dans la phase échangeable en Ca, Mg, K et Na pour les deux parcelles étudiées en fonction de la profondeur.

Profondeur	Ca	Mg	K	Na
cm			kg·ha <sup>-1</sup>	
<b>HP</b>				
<b>00-05</b>	199	34	92	5
<b>05-10</b>	20	6	23	2
<b>10-20</b>	13	6	30	3
<b>20-40</b>	22	8	53	9
<b>40-60</b>	12	3	22	7
<b>60-80</b>	6	1	13	6
<b>Total</b>	272	58	233	33
<b>VP</b>				
<b>00-05</b>	142	27	65	5
<b>05-10</b>	30	6	18	2
<b>10-20</b>	17	5	19	3
<b>20-40</b>	39	7	46	6
<b>40-60</b>	24	5	49	7
<b>60-80</b>	15	3	41	4
<b>Total</b>	267	54	237	26

### 3. Prélèvement de la végétation, décomposition de la litière et apports atmosphériques

#### 3.1. Prélèvement de la végétation

Les flux de prélèvement et de décomposition de la litière sont calculés par le modèle Lund-Potsdam-Jena (LPJ) (Beaulieu et al. 2020) qui utilise des données climatiques moyennes mensuelles (précipitations, température de l'air, couverture nuageuse, nombre de jours humides, pression de CO<sub>2</sub> et la productivité de la végétation NPP) mesurées au niveau du bassin versant de Strengbach (pour les années 1986-2011 ; base de données OHGE). Une description complète du modèle LPJ est disponible dans (Sitch et al. 2003).

Le NPP, pour Net Primary Production, représente l'énergie accumulée par les plantes pour leur croissance. Pour les forêts équatoriales, il se situe généralement aux alentours de 2000 g/m<sup>2</sup>/an. Pour les forêts boréales, la moyenne est plus basse (700 g/m<sup>2</sup>/an, (Scurlock and Olson 2012). Le NPP permet de déterminer le flux de carbone. Ensuite, le flux de prélèvement pour chaque élément est calculé avec la formule suivante (Drever 1988):

$$Flux_{Prélèvement} = Flux_{prélèvement\ LPJ} \times \frac{Element}{Carbone\ (NPP)}$$

Le flux de prélèvement obtenu est un flux global, à l'échelle de la parcelle. Il est donc ensuite réparti entre les différents horizons proportionnellement à la densité racinaire. La densité racinaire a été obtenue sur les deux parcelles en pesant la masse de racines extraite *in situ* sur chaque horizon (Figure 69, Tableau 25 et Tableau 26).

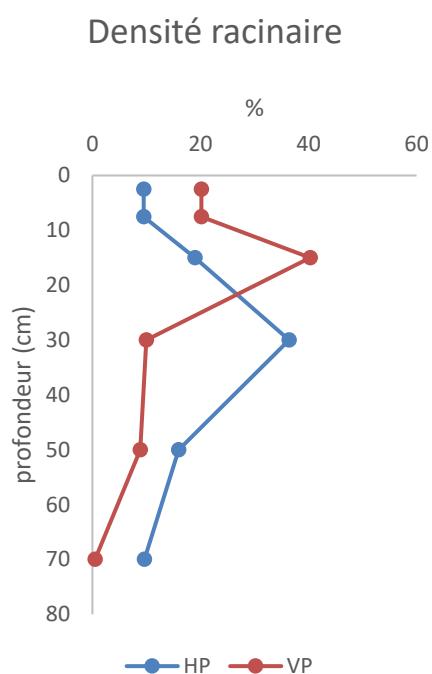


Figure 69: Evolution de la densité racinaire avec la profondeur. VP : site sous épicéas et HP : site sous hêtres.

La densité racinaire maximale pour la parcelle des hêtres est à 20-40 cm. Les épicéas, eux, possèdent une plus grande densité de racines en surface (environ 40%) et pratiquement plus aucune racine en-

dessous de 60 cm. Ces arbres sont de type enracinement traçant, c'est-à-dire qu'ils possèdent des racines peu profondes.

Tableau 25: Prélèvement par la végétation en fonction de la profondeur pour le site HP, site sous hêtre

Profondeur	Densité Racine	Ca	Mg	K	Na
cm	%		kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>		
<b>00-05</b>	9,49	1,28	0,18	0,60	0,17
<b>05-10</b>	9,49	1,28	0,18	0,60	0,17
<b>10-20</b>	18,99	2,56	0,36	1,20	0,34
<b>20-40</b>	36,41	4,92	0,69	2,29	0,66
<b>40-60</b>	15,97	2,16	0,30	1,01	0,29
<b>60-80</b>	9,65	1,30	0,18	0,61	0,17
<b>Global</b>	100	13,5	1,9	6,3	1,8

Tableau 26: Prélèvement par la végétation en fonction de la profondeur pour le site VP, site sous épicéa

Profondeur	Densité Racine	Ca	Mg	K	Na
cm	%		kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>		
<b>00-05</b>	20,16	5,28	0,38	1,27	0,77
<b>05-10</b>	20,16	5,28	0,38	1,27	0,77
<b>10-20</b>	40,32	10,56	0,77	2,54	1,53
<b>20-40</b>	9,99	2,62	0,19	0,63	0,38
<b>40-60</b>	8,88	2,33	0,17	0,56	0,34
<b>60-80</b>	0,49	0,13	0,01	0,03	0,02
<b>Global</b>	100	26,20	1,9	6,3	3,80

### 3.2. Dégradation de la litière

Le flux de biodégradation des litières est également calculé par le modèle LPJ à partir du NPP. Comme pour le flux de prélèvement, il s'agit d'un flux calculé à l'échelle de la parcelle entière. Nous faisons l'hypothèse que le flux de biodégradation est réparti de manière homogène le long du profil, en fonction de la taille des horizons. Ainsi, l'horizon 60-80 reçoit 25% du flux total, alors que l'horizon 00-05 n'en reçoit que 6,25%. Ces flux sont résumés dans le Tableau 27. Le flux calculé par le modèle LPJ est ensuite réparti entre les différents éléments en fonction du ratio carbone/cation :

$$Flux_{décomposition\ litière} = Flux\ décomposition\ (issu\ de\ LPJ) \times \frac{Element}{Carbone\ (NPP)}$$

Tableau 27: Flux de biodégradation des litières pour le site HP et pour le site VP, en kg/ha/an

Profondeur	Ca	Mg	K	Na
cm		kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>		
<b>HP</b>				
<b>00-05</b>	0.41	0.06	0.20	0.06
<b>05-10</b>	0.41	0.06	0.20	0.06
<b>10-20</b>	0.81	0.13	0.40	0.11
<b>20-40</b>	1.63	0.25	0.80	0.23
<b>40-60</b>	1.63	0.25	0.80	0.23
<b>60-80</b>	1.63	0.25	0.80	0.23
<b>Global</b>	6.50	1.00	3.20	0.90
<b>VP</b>				
<b>00-05</b>	0.71	0.11	0.35	0.10
<b>05-10</b>	0.71	0.11	0.35	0.10
<b>10-20</b>	1.43	0.21	0.70	0.20
<b>20-40</b>	2.85	0.43	1.40	0.40
<b>40-60</b>	2.85	0.43	1.40	0.40
<b>60-80</b>	2.85	0.43	1.40	0.40
<b>total</b>	11.40	1.70	5.60	1.60

### 3.1. Pluviolessivat

Les flux en éléments issus des pluviolessivats sont estimés à partir des mesures et prélèvements *in situ* effectués sur les deux parcelles du Strengbach (Pierret et al. 2019). Comme pour les flux issus de la dégradation de la litière, ces flux sont répartis de manière homogène sur les 80 cm de profondeur de chaque fosse. Ces flux sont résumés dans le Tableau 28.

Tableau 28: Pluviolessivat sur les deux parcelles (hêtre et épicéa), en fonction de la profondeur. Le flux global correspond au flux moyen annuel mesuré sur le site entre 1987 et 2011.

Profondeur	Ca	Mg	K	Na
cm	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
<b>HP</b>				
<b>00-05</b>	0.30	0.09	1.98	0.43
<b>05-10</b>	0.30	0.09	1.98	0.43
<b>10-20</b>	0.60	0.19	3.95	0.85
<b>20-40</b>	1.20	0.38	7.90	1.70
<b>40-60</b>	1.20	0.38	7.90	1.70
<b>60-80</b>	1.20	0.38	7.90	1.70
<b>Global</b>	4.80	1.50	31.60	6.80
<b>VP</b>				
<b>00-05</b>	0.72	0.16	1.40	0.61
<b>05-10</b>	0.72	0.16	1.40	0.61
<b>10-20</b>	1.44	0.31	2.80	1.21
<b>20-40</b>	2.88	0.63	5.60	2.43
<b>40-60</b>	2.88	0.63	5.60	2.43
<b>60-80</b>	2.88	0.63	5.60	2.43
<b>Global</b>	11.50	2.50	22.40	9.70

## 4. Calcul du flux de lessivage

L'objectif ici est de pouvoir faire un lien entre les expérimentations en laboratoire et le terrain. L'idée est de transposer au sol *in situ* le flux de lessivage obtenu via les expérimentations.

Le flux de lessivage terrain est calculé à partir du résultat des expériences de lessivage, pour chaque parcelle et pour chaque horizon. Les expériences de lessivage ont été réalisées avec 5 grammes de sol, et avec des volumes d'extractants successifs qui mimiquaient le lessivage d'un sol pour les eaux météoritiques gravitaires. Il faut donc extrapoler ces valeurs aux conditions de terrain et donc en termes de pluie (soit de quantité, soit de durée). Pour cela, deux méthodes ont été utilisées et comparées.

La première méthode consiste à réaliser une proportionnalité entre le volume de solution extractante utilisée lors des expériences et la quantité de pluie annuelle sur le site du Strengbach. La seconde méthode utilise une proportionnalité entre le nombre de jours de durée des expériences (150 jours) et le nombre de jours de pluie sur le Strengbach.

### 4.1. Méthode 1 : Volume d'eau équivalent

Pour calculer les flux annuels équivalents de matière lessivée lors des expériences de lessivage, on utilise la pluviométrie du Strengbach. Il tombe en moyenne 1400 mm d'eau par an sur le bassin versant du Strengbach ; 1 mm d'eau correspondant à  $1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ . On considère un prélèvement de 300 mm par la végétation, ce qui donne une arrivée d'eau effective sur sol de 1100 mm par an, ce qui est cohérent avec les flux de drainage enregistrés sur site.

Lors des lessivages, un volume  $V_{\text{expérience}}$  de 440 mL de solution et une masse  $m_{\text{expérience}}$  de 5 g ont été utilisés. Donc pour une fosse de masse  $m$ , la quantité de pluie, notée  $V_{\text{équivalent}}$  nécessaire pour pouvoir lessiver dans les mêmes proportions est :

$$V_{\text{équivalent}}(L \cdot m^{-2}) = m_{f<2mm}(kg) \times \frac{V_{\text{expérience}}(L)}{m_{\text{expérience}}(kg)} \times \frac{1}{S(m^2)}$$

Avec  $m_{f<2mm}(kg)$  la masse de l'horizon étudié. Le temps de l'expérimentation est traduit en année hydrologique sur le terrain selon  $t_{\text{équivalent}}$  (an) en divisant le volume équivalent par le volume de pluie moyen d'une année hydrologique (1100 mm/an) soit :

$$t_{\text{équivalent}} = \frac{V_{\text{équivalent}}}{V_{\text{pluie}} \times \frac{e}{80}} \times 100$$

Le volume de pluie utilisé est adapté à l'épaisseur de l'horizon étudié, c'est-à-dire que l'horizon 00-05 cm reçoit seulement 5/80<sup>ème</sup> du volume de pluie total, tandis que l'horizon 40-60 reçoit 20/80<sup>ème</sup> du volume de pluie total, comme illustré dans la Figure 70 à gauche. L'hypothèse ici est de répartir le volume total annuel de pluie entre les différents horizons, un peu comme des boîtes indépendantes qui recevraient une portion du volume relatif à leur épaisseur.

Une autre hypothèse aurait été de prendre en compte le fait que le système n'est pas additionnel mais intégratif, c'est-à-dire que les horizons étant les uns au-dessus des autres. Dans ce cas, un volume de pluie identique percolerait à travers l'ensemble des horizons (Figure 70 à droite).

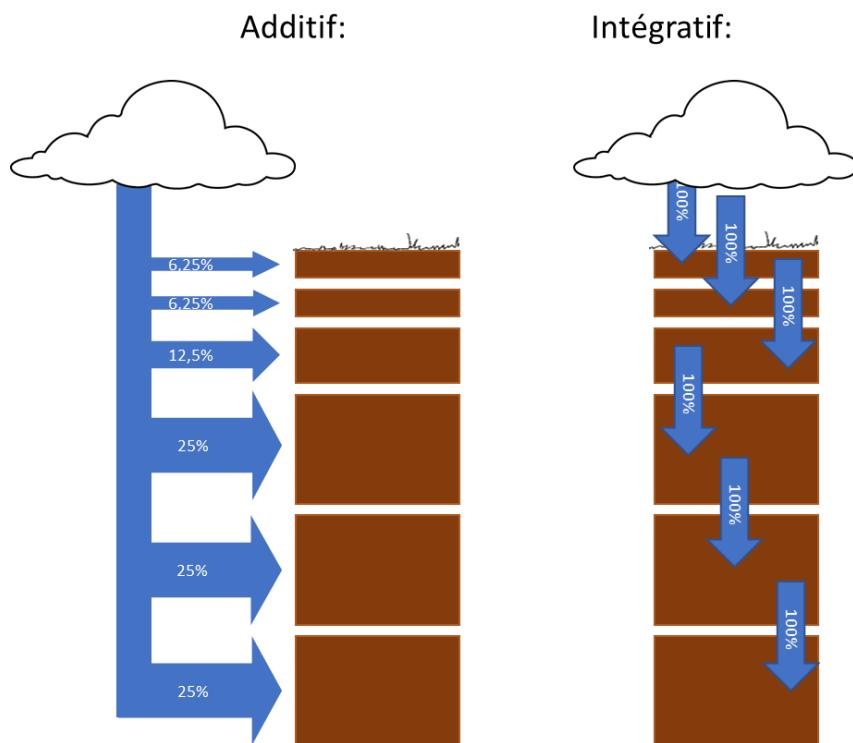


Figure 70: Illustrations des deux hypothèses de répartition de la pluie dans les horizons de sols. A droite, chaque horizon reçoit une quantité d'eau relative à son volume. A gauche, chaque horizon reçoit exactement la même quantité d'eau, qui percolé à travers les sols.

Avec la première hypothèse de travail, les flux de lessivage calculés pour chaque horizon sont additifs. Pour obtenir le flux global entre 00 et 80 cm, on peut faire la somme des flux obtenus pour chaque horizon entre 00 et 80 cm. Cela implique aussi que chaque horizon est 100% indépendant et qu'il n'y a pas de flux échangé entre eux, ce qui n'est pas le cas dans la réalité.

Avec la deuxième hypothèse de travail, le flux de lessivage calculé devient dépendant de l'épaisseur de l'horizon choisi. Par exemple, le flux calculé pour l'horizon 00-80 cm (soit l'ensemble de la fosse) n'est pas égal à la somme des flux de chaque horizon. Par la suite, c'est la première hypothèse de travail qui sera utilisée.

#### 4.2. Méthode 2 : temps équivalent

Au lieu de passer par un volume de pluie équivalent au volume utilisé par les lessivages, on utilise l'équivalence de durée entre le temps d'expérimentation (151 jours) et le nombre de jour de pluie sur le site du Strengbach qui est en moyenne de 156 (moyenne sur la période 1987-2014). On fait l'hypothèse que les jours de pluie, les sols sont saturés en eau ( $\theta = 1$ ) et que les autres jours, les sols sont secs ( $\theta = 0$ ). Ainsi, nos expérimentations correspondent à  $151/156$  soit 0,96 % d'une année sur site.

$$t_{équivalent} = \frac{\text{nombre de jour d'expérience}}{\text{nombre de jour de pluie par an}} = \frac{151}{156} = 0,96 \text{ an}$$

#### 4.3. Calcul du flux de lessivage

Ces temps équivalents vont nous permettre de transposer les quantités lessivées durant les expérimentations en approximation de flux *in situ* annuels. La première étape consiste à évaluer la concentration issue des lessivages expérimentaux en kg·ha<sup>-1</sup>:

$$C_{lessivée}(kg \cdot ha^{-1}) = C_{lessivé}(kg \cdot kg_{sol}^{-1}) \times 10000 \times e \times \rho_{f<2mm}$$

Ici,  $C_{lessivée}(kg \cdot kg_{sol}^{-1})$  représente la concentration cumulée lessivée au cours des expériences (sommes des quantités obtenues au cours des 11 temps d'analyse). La concentration obtenue est exprimée à l'échelle de l'hectare et prend en compte la densité des sols. Les concentrations exprimées en kg par hectare sont résumées dans le Tableau 29.

Tableau 29: Concentrations cumulées lessivées entre T01 et T 11 lors des expérimentations de lessivage des sols exprimées en kg/Ha.

Profondeur	Ca	Mg	K	Na
cm	kg·ha <sup>-1</sup>			
<b>Sol de HP, lessivé avec HCl, cumulé de T1 à T11</b>				
<b>00-05</b>	52	45	232	17
<b>05-10</b>	15	43	233	38
<b>10-20</b>	13	68	395	72
<b>20-40</b>	22	40	499	141
<b>40-60</b>	14	20	331	94
<b>60-80</b>	10	16	291	72
<b>Total</b>	125	232	1981	434
<b>Sol de VP, lessivé avec HCl, cumulé de T1 à T11</b>				
<b>00-05</b>	16	27	181	8
<b>05-10</b>	14	36	234	11
<b>10-20</b>	12	47	390	24
<b>20-40</b>	25	25	529	50
<b>40-60</b>	23	24	624	55
<b>60-80</b>	18	18	528	48
<b>Total</b>	108	177	2486	196
<b>Sol de VP, lessivé avec l'acide oxalique, cumulé de T1 à T11</b>				
<b>00-05</b>	10	26	167	7
<b>05-10</b>	7	38	233	9
<b>10-20</b>	4	58	377	19
<b>20-40</b>	10	149	899	44
<b>40-60</b>	8	165	1029	47
<b>60-80</b>	6	129	842	39
<b>Total</b>	45	566	3546	165

Pour déterminer le flux de lessivage, il ne reste plus qu'à diviser la concentration lessivée entre T1 et T11 exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  (Tableau 29) par le temps équivalent, calculé par la méthode 1 ou 2 (cf paragraphe 4.1 et 4.2)

#### 4.4. Comparaison des méthodes

Pour la méthode 1, on obtient un temps de lessivage équivalent de 42 années pour les hêtres et 35 pour les épicéas.

Avec la seconde méthode, le temps équivalent est beaucoup plus court car il est de seulement 0,96 année (soit 350 jours). En effet, le temps d'expérimentation de 151 jours est presque identique au nombre de jours de pluie sur le site du Strengbach, soit 156 jours.

Tableau 30: Temps équivalent en années pour les deux méthodes de calcul des flux de lessivage.

	Hêtre (HP)	Épicéa (VP)
<b>Temps équivalent méthode 1 (an)</b>	42	35
<b>Temps équivalent méthode 2 (an)</b>	0,96	0,96

Les flux de lessivage sont calculés horizon par horizon, pour chaque élément et sur les deux sites (Tableau 31 et Tableau 32). Pour le site VP, les flux de lessivage sont également calculés pour le lessivage effectué avec de l'acide oxalique (Tableau 33). Ces flux pour un élément  $i$  ont été établis à partir des quantités de cet élément  $i$  extraites en totalité sur l'ensemble des 11 temps d'expérimentation, normalisé au nombre d'année équivalente (déterminé plus haut). Ces trois tableaux correspondent au flux de lessivage calculé avec la méthode 1, c'est-à-dire avec un volume d'eau équivalent (présenté dans la partie 4.1).

Dans les Tableau 34, Tableau 35 et Tableau 36, on retrouve les mêmes flux mais cette fois ci calculés avec la seconde hypothèse de travail, à savoir le temps équivalent, présenté dans la partie 4.2.

Tableau 31: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site de la hêtraie. Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique. Les flux sont calculés avec l'hypothèse du volume équivalent.

HP - HCl	Ca kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	Mg kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	K kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	Na kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>
<b>00-05 cm</b>	1,26	1,10	5,64	0,42
<b>05-10 cm</b>	0,35	1,04	5,67	0,93
<b>10-20 cm</b>	0,31	1,67	9,63	1,76
<b>20-40 cm</b>	0,45	0,81	10,14	2,86
<b>40-60 cm</b>	0,36	0,51	8,40	2,38
<b>60-80 cm</b>	0,29	0,46	8,28	2,06
<b>Global</b>	3,02	5,58	47,75	10,40

Tableau 32: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du volume équivalent.

VP - HCl	Ca kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	Mg kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	K kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	Na kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>
<b>00-05 cm</b>	0,58	1,00	6,61	0,29
<b>05-10 cm</b>	0,51	1,30	8,54	0,39
<b>10-20 cm</b>	0,42	1,70	14,20	0,88
<b>20-40 cm</b>	0,65	0,65	13,83	1,31
<b>40-60 cm</b>	0,55	0,57	14,84	1,31
<b>60-80 cm</b>	0,54	0,56	15,97	1,46
<b>Global</b>	3,26	5,78	74,00	5,63

Tableau 33: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide oxalique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du volume équivalent.

VP- Oxa	Ca kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	Mg kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	K kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>	Na kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>
<b>00-05 cm</b>	0,35	0,96	6,08	0,25
<b>05-10 cm</b>	0,25	1,40	8,50	0,33
<b>10-20 cm</b>	0,15	2,13	13,75	0,70
<b>20-40 cm</b>	0,26	3,89	23,53	1,15
<b>40-60 cm</b>	0,19	3,93	24,45	1,12
<b>60-80 cm</b>	0,19	3,90	25,43	1,19
<b>Global</b>	1,39	16,20	101,75	4,73

Tableau 34: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site de la hêtraie, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du temps équivalent.

HP - HCl	Ca	Mg	K	Na
	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
<b>00-05 cm</b>	53	47	239	18
<b>05-10 cm</b>	15	44	241	39
<b>10-20 cm</b>	13	71	408	75
<b>20-40 cm</b>	23	41	515	145
<b>40-60 cm</b>	14	21	342	97
<b>60-80 cm</b>	11	17	301	75
<b>Global</b>	129	240	2046	449

Tableau 35: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide chlorhydrique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du temps équivalent.

VP - HCl	Ca	Mg	K	Na
	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
<b>00-05 cm</b>	16	28	187	8
<b>05-10 cm</b>	15	37	242	11
<b>10-20 cm</b>	12	48	402	25
<b>20-40 cm</b>	26	26	546	52
<b>40-60 cm</b>	24	25	645	57
<b>60-80 cm</b>	18	19	546	50
<b>Global</b>	111	183	2569	203

Tableau 36: Flux annuels de lessivage des sols sur le Strengbach pour le site Epicéa, Calculé à partir des expériences de lessivage réalisées avec de l'acide oxalique, Les flux sont calculés avec l'hypothèse du temps équivalent.

VP- Oxa	Ca	Mg	K	Na
	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
<b>00-05 cm</b>	10	27	172	7
<b>05-10 cm</b>	7	40	241	9
<b>10-20 cm</b>	4	60	389	20
<b>20-40 cm</b>	10	154	929	45
<b>40-60 cm</b>	8	171	1063	49
<b>60-80 cm</b>	6	133	869	41
<b>Global</b>	46	584	3663	171

Les flux chimiques équivalents calculés par la méthode 2 sont plus élevés que ceux obtenus avec la méthode 1. En moyenne, les flux de HP obtenus avec la méthode 2 sont 30-40 fois plus élevés qu'avec la méthode 1.

La seconde méthode fait l'approximation qu'un jour de manipulation est égal à un jour de pluie. Elle ne prend donc pas en compte la quantité exacte d'eau qui tombe par an, ni la densité des sols en fonction de la profondeur. Par la suite, les flux seront calculés uniquement avec la méthode 1.

## 5. Bilan

### 5.1. Flux de lessivage

Les résultats des expérimentations sont détaillés plus longuement dans les chapitres 4 et 5.

Des observations globales peuvent être faites illustrant que :

- Des flux de Na significativement plus élevés sur HP comparé à VP.
- Des flux de K significativement plus faibles sur HP comparé à VP.
- Des flux plus élevés de Mg et plus faibles de Ca sur le site VP pour les sols supérieurs et inversement pour les échantillons provenant des niveaux plus profonds.
- Pour le Ca, le Mg et le K ; les horizons de surfaces sont plus riches et le flux de Ca diminue avec la profondeur
- Pour le Na, les horizons entre 10 et 40 cm possèdent les flux les plus importants

Les expérimentations avec l'acide oxalique (Tableau 33) permettent de fournir des informations supplémentaires sur le comportement des éléments lors des lessivages. Pour le sodium, on n'observe pas de différence significative entre les flux obtenus par lessivage avec l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique, ce qui peut s'expliquer par le fait que le Na n'est pas complexé par la matière organique. Pour le calcium, cependant, les flux de lessivage obtenus avec l'acide oxalique sont nettement plus faibles que ceux obtenus par acide chlorhydrique. Nous avons proposé que le Ca est plus fortement retenu que K ou Mg dans le CAH à cause des ponts cationiques et de la complexation avec la matière organique. Cette liaison est plus forte qu'une simple liaison ionique. On peut proposer qu'avec un acide faible comme l'acide oxalique, le Ca sera moins facilement libéré qu'avec HCl. Par ailleurs, il peut y avoir compétition entre l'acide oxalique et les acides des sols ce qui pourrait inhiber l'échange de ce cation. D'autant plus que le Ca-échangeable est une proportion importante du Ca total dans les sols.

Ceci est moins vrai pour Mg et K, surtout dans les horizons plus profonds. Or les flux obtenus avec l'acide oxalique pour le Mg et le K sont plus élevés en-dessous de 40 cm (Tableau 33). Dans ces horizons la proportion du Mg et K échangeable est faible (chapitre 4) et ces éléments proviennent alors majoritairement de la dissolution des minéraux. Une fois en solution Mg et K peuvent se complexer avec l'acide oxalique et ainsi déplacer l'équilibre, favorisant la dissolution.

## 5.2. Bilan à l'échelle de l'écosystème

### 5.2.1. Bilan

Dans le bilan à l'échelle de la parcelle de sol, les apports sont les dépôts atmosphériques  $F_{pluvioléssivat}$ , la dégradation de la litière  $F_{litière}$  et les éléments chimiques provenant de l'altération des minéraux (dissolution, échanges ...)  $F_{lessivage}$ . Ici ce flux est évalué à partir des résultats des expérimentations transposées au milieu naturel, soit rapportées à l'hectare et à l'année.

Les flux quittant le compartiment sol sont le prélèvement racinaire  $F_{prélèvement}$  (mais qui reste dans l'écosystème par stockage de la biomasse et via le recyclage biologique) et le drainage  $F_{drainage}$  ou  $F_{global}$  qui exportent les éléments chimiques.

La première étape consiste à vérifier si le flux de prélèvement est supérieur à la somme du flux atmosphérique et du flux de litière, afin d'évaluer les besoins du système pour prélever dans le flux d'altération. On calcule ainsi la différence ( $F_{pluvioléssivat} + F_{litière}$ ) -  $F_{prélèvement}$ .

Si cette différence est positive, cela signifie que les apports atmosphériques combinés avec le recyclage de la litière est suffisant pour subvenir au prélèvement par la végétation. Dans ce cas-ci, le flux extrait du sol correspond au flux de lessivage.

Si cette différence est négative, alors une partie du flux de lessivage va servir à "alimenter" la végétation. Le flux de drainage sera alors calculé de la manière suivante :  $F_{drain} = F_{lessivage} - F_{prélèvement} + (F_{pluvioléssivat} + F_{litière})$ .

Si la somme du recyclage biologique + dépôts atmosphériques + apports par lessivage est inférieure au prélèvement de la végétation, alors mathématiquement le flux de drainage est négatif et cela signifie que les besoins de la végétation sont supérieurs à ce que le système peut théoriquement fournir. Dans ces cas-là, le système est déficitaire et le risque de déprérissement est élevé.

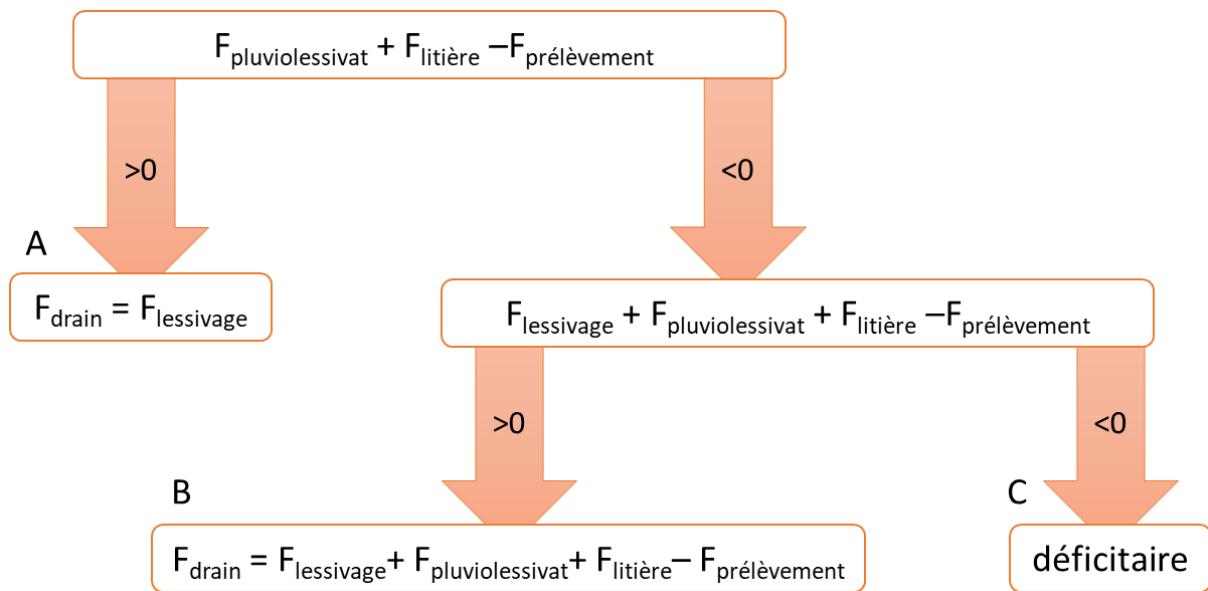


Figure 71: Illustration des différents cas permettant de calculer le bilan à l'échelle d'une parcelle.

Ces bilans permettent de discuter des éventuels déséquilibres entre les apports et les besoins de la végétation. Les résultats sont détaillés dans les Tableau 37, Tableau 38 et Tableau 39. Dans ces tableaux, les données inscrites en noir correspondent au cas numéro A sur la Figure 71 ; les données en bleu au cas numéro B et enfin les données DEF au cas C. Dans le cas des systèmes déficitaires, les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à la valeur du déficit. Enfin, le flux global indiqué sur la dernière ligne correspond au flux calculé pour l'intégralité de la fosse, c'est-à-dire entre 00 et 80 cm.

Tableau 37 : Bilan des flux entrant/sortant pour le site de la hétraie avec un flux de lessivage estimé à partir des expériences de lessivage avec l'acide chlorhydrique. Les données en bleu correspondent au cas où  $F_{pluviolessivat} + Flitière$  est inférieur à  $F_{prélèvement}$ . DEF indique un horizon déficitaire (i.e.  $F_{pluviolessivat} + Flitière + F_{lessivage} < F_{prélèvement}$ ).

HP - HCl	Ca	Mg	K	Na
	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
00-05 cm	0,68	1,07	5,64	0,42
05-10 cm	DEF (-0,22)	1,01	5,67	0,93
10-20 cm	DEF (-0,84)	1,62	9,63	1,76
20-40 cm	DEF (-1,65)	0,74	10,14	2,86
40-60 cm	0,36	0,51	8,40	2,38
60-80 cm	0,29	0,46	8,28	2,06
Global (00-80 cm)	0,82	5,58	47,75	10,40

Tableau 38 : Bilan des flux entrant/sortant pour le site Epicea avec un flux de lessivage estimé à partir des expériences avec l'acide chloridrique. Les données en bleu correspondent au cas où  $F_{pluviolessivat} + Flitière$  est inférieur à  $F_{prélèvement}$ . DEF indique un horizon déficitaire (i.e.  $F_{pluviolessivat} + Flitière + F_{lessivage} < F_{prélèvement}$ ).

VP - HCl	Ca	Mg	K	Na
	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
00-05 cm	DEF (-3,27)	0,88	6,61	0,23
05-10 cm	DEF (-3,34)	1,18	8,54	0,33
10-20 cm	DEF (-7,28)	1,46	14,20	0,76
20-40 cm	0,65	0,65	13,83	1,31
40-60 cm	0,55	0,57	14,84	1,31
60-80 cm	0,54	0,56	15,97	1,46
Global (00-80 cm)	DEF (-0,04)	5,78	74,00	5,63

Tableau 39 : Bilan des flux entrant/sortant pour le site Epicea avec un flux de lessivage estimé à partir des expériences avec l'acide oxalique. Les données en bleu correspondent au cas où  $F_{pluviolessivat} + Flitière$  est inférieur à  $F_{prélèvement}$ . DEF indique un horizon déficitaire (i.e.  $F_{pluviolessivat} + Flitière + F_{lessivage} < F_{prélèvement}$ ).

VP - Oxa	Ca	Mg	K	Na
	kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup>			
00-05 cm	DEF (-3,50)	0,84	6,08	0,19
05-10 cm	DEF (-3,60)	1,28	8,50	0,27
10-20 cm	DEF (-7,55)	1,89	13,75	0,58
20-40 cm	0,26	3,89	23,53	1,15
40-60 cm	0,19	3,93	24,45	1,12
60-80 cm	0,19	3,90	25,43	1,19
Global (00-80 cm)	DEF (-1,91)	16,20	101,75	4,73

Pour le calcium, le flux est déficitaire entre 05 et 40 cm pour HP et 00 et 20 cm pour VP, là où les prélèvements racinaires sont les plus importants. Cela s'explique par de très faibles quantités de calcium lessivées sur ces horizons (entre 0,5 et 0,2 kg/ha/an). Le prélèvement racinaire est également plus faible en profondeur, avec environ 10% pour VP et 20 % pour HP (voir Figure 69). Un système déficitaire entraîne une carence en calcium dans la végétation, ce qui conduit au dépérissement des peuplements. Le déficit est plus important pour les sols de VP que pour les sols de HP.

On voit ainsi très clairement la différence entre la quantité présente et celle qui est réellement disponible puisque pour le Ca le problème vient du fait que seule une faible proportion de l'élément est mis en solution. Le point crucial est ici de constater que les besoins théoriques nutritionnels des arbres, que ce soient les épicéas ou les hêtres ne sont pas satisfaits dans certains cas. Ceci explique aussi pourquoi les concentrations en Ca dans les solutions de sols diminuent depuis 30 ans et diminuent avec la profondeur. On est dans un système déficitaire qui se traduit bien par le fort dépérissement observé sur site.

Pour le magnésium, le flux global est identique sur les deux sites (5,5 kg/ha/an), avec des flux plus importants dans les horizons au-dessus de 20 cm, de l'ordre de 1,5 kg/ha/an. En dessous de 20 cm, les flux sont significativement plus faibles, soit environ de 0,5 kg/ha/an. Cette séparation entre les horizons de surfaces riches en Mg et les horizons profonds pauvres en Mg ne se retrouve pas avec l'utilisation de l'acide oxalique comme solution d'extraction. En effet, avec l'acide oxalique, les horizons en dessous de 20 cm fournissent des flux importants de Mg (environ 3,9 kg/ha/an), soit la même quantité que pour l'horizon 00-05 cm. Le bilan montre également qu'entre 00 et 40 cm, pour les deux sites, les apports atmosphériques et les apports de recyclage de la végétation ne sont pas suffisants pour compenser le prélèvement de la végétation.

Le potassium possède le flux global le plus élevé avec un total de 48 kg/ha/an pour HP et 74 pour VP. Comme pour le magnésium, l'utilisation de l'acide oxalique comme solution d'extraction permet d'obtenir des flux de lessivages plus importants, particulièrement pour les horizons en dessous de 20 cm, ce qui se traduit par un flux global plus important (101 kg/ha/an). Une hypothèse pour expliquer ce décalage serait la formation de complexe d'oxalate de magnésium et d'oxalate de potassium, ce qui faciliterait le lessivage (*cf chapitre 4*).

Pour le sodium, le flux global est deux fois plus élevé en moyenne sur le site de la hêtraie. Pour les deux sites, le flux est le plus élevé entre 05 et 40 cm. Pour le site de la hêtraie, les apports atmosphériques et le recyclage des nutriments sont suffisants pour couvrir le prélèvement de la végétation. Ce n'est pas le cas pour les horizons de surfaces du site des épicéas. En effet, la demande en sodium des épicéas est beaucoup plus substantielle : 0,29 kg/ha/an pour HP vs 3,80 kg/ha/an pour VP.

Il n'y a pas de différence significative entre le lessivage à l'acide oxalique et le lessivage à l'acide chlorhydrique.

### 5.2.2. Calcul des temps d'épuisement des sols

Pour calculer les temps d'épuisement des sols nous avons testé de nombreux scénarios possibles afin de prendre en compte les différents flux. Nous sommes arrivés à la conclusion que même si des éléments sont stockés dans la végétation et restent donc dans l'écosystème, ils quittent néanmoins le réservoir sol et l'épuisent. D'autre part, le flux issu de l'altération des sols sera soit prélevé par la végétation, soit drainé par les solutions gravitaires, mais dans les deux cas, ces flux retirent des éléments au sol.

C'est ainsi que plutôt que de raisonner à l'échelle de l'écosystème, nous choisissons d'utiliser directement les résultats des expériences de lessivage pour évaluer la vitesse d'épuisement des sols. Cette hypothèse donnera une fourchette basse. Cependant, nous avons vu précédemment que par exemple dans le cas du Ca, le flux de prélèvement est supérieur à la somme des apports (atmosphérique, biologique et altération), ce qui rend impossible un calcul par bilan de flux.

Nous avons cependant différencié deux réservoirs dans le sol : le réservoir échangeable (plus biodisponible que le reste du sol, mais minoritaire) et le sol global, ce qui donne ainsi deux temps d'épuisement.

$$t_{\text{résidence}} = \frac{\text{Stock}_{\text{global ou échangeable}}}{\text{flux}_{\text{lessivage}}}$$

Ces hypothèses fournissent des temps maximums puisque nous ne tenons pas compte d'éventuels phénomènes de stockage ou de redistribution.

Cependant, nous avons vu que lors de nos expérimentations, la nature du complexe d'échanges a été modifiée et des précipitations secondaires ou des complexations ont eu lieu (cf. chapitre 5), ce qui montre que ces phénomènes sont tout de même pris en compte, mais de manière approximative, dans nos expériences.

Ce temps est calculé à la fois pour le réservoir échangeable, c'est-à-dire le temps qu'il faudrait pour vider complètement le stock de nutriment disponible dans la phase échangeable, et pour le stock total, c'est-à-dire la quantité totale de nutriment contenu dans le sol. Dans le Tableau 40 sont regroupés les durées de vie avec lessivage uniquement, pour l'ensemble de la fosse en prenant en compte les flux de lessivage calculé à partir de l'hypothèse 1 (i.e. celle des volumes équivalents).

Tableau 40 : Durée en année pour vider complètement le stock de nutriment en considérant uniquement le flux de lessivage. Le tableau de gauche représente les temps en années pour le stock global disponible dans les sols. Le tableau de droite représente lui le stock pour l'échangeable. Pour ces temps, le flux est calculé en utilisant l'hypothèse1, i.e celle des volumes équivalents.

Profondeur	Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg	K	Na
<b>Sol de HP, lessivé avec HCl</b>								
cm	t <sub>résidence</sub> total (an)				t <sub>résidence</sub> échangeable (an)			
<b>00-05</b>	288	356	1245	5704	158	31	16	13
<b>05-10</b>	801	553	2223	4589	56	6	4	2
<b>10-20</b>	1784	767	2793	4928	43	4	3	2
<b>20-40</b>	2886	3756	6321	7405	50	10	5	3
<b>40-60</b>	2846	4711	6120	6804	33	5	3	3
<b>60-80</b>	4158	6135	5399	7922	22	3	2	3
<b>Global</b>	1565	1880	4329	6632	90	10	5	3
<b>Sol de VP, lessivé avec HCl</b>								
<b>00-05</b>	292	380	612	1556	244	27	10	18
<b>05-10</b>	137	462	787	1780	58	5	2	4
<b>10-20</b>	368	694	1038	1594	40	3	1	4
<b>20-40</b>	525	6461	3452	4022	60	11	3	4
<b>40-60</b>	766	7934	3701	4614	43	9	3	5
<b>60-80</b>	793	6489	2754	3346	27	6	3	3
<b>Global</b>	487	2506	2327	3327	82	9	3	5
<b>Sol de VP, lessivé avec l'acide oxalique</b>								
<b>00-05</b>	487	397	666	1794	407	28	11	21
<b>05-10</b>	286	430	791	2107	121	5	2	5
<b>10-20</b>	1010	553	1072	2006	111	2	1	4
<b>20-40</b>	1334	1085	2029	4578	153	2	2	5
<b>40-60</b>	2189	1144	2246	5412	124	1	2	6
<b>60-80</b>	2278	925	1729	4112	78	1	2	3
<b>Global</b>	1146	894	1692	3961	192	3	2	6

Pour le sodium, les temps de lessivage du stock total sont plus importants à HP car la quantité Na y est plus importante qu'à VP, principalement sous forme de minéraux. C'est également pour cette raison que le temps nécessaire pour vider l'échangeable est court : les deux sites ont de faibles quantités de Na échangeable (32 kg/ha pour HP et 26 kg/ha pour VP).

De même, les réserves en K sur le Strengbach sont également élevées, ce qui explique un temps de lessivage de plus de 4000 ans pour HP et 2300 pour VP.

Pour le calcium, les réserves globales sont rapidement épuisées sur le site VP (500 ans). Par contraste, il s'agit de l'élément qui possède le temps pour vider complètement le stock échangeable le plus long (90 pour HP et 82 ans pour VP). Cela s'explique par la combinaison d'un stock échangeable important et d'un flux de lessivage faible. Autrement dit, le calcium contenu dans la phase échangeable en sort difficilement.

Le magnésium possède également un comportement intéressant vis-à-vis de l'acide oxalique. Le flux de lessivage estimé à partir des expériences avec l'acide oxalique est plus important que celui avec l'acide chloridrique. Cela se traduit par un temps de lessivage beaucoup plus court au niveau du stock global (2506 vs 894 ans pour vider les stocks globaux avec l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique respectivement, Tableau 40). On retrouve le même résultat pour les stocks échangeables, où la durée nécessaire pour vider complètement le stock est divisé par 3 lors de l'utilisation de l'acide oxalique.

Le Tableau 40 montre que pour le Mg, K et Na, les stocks échangeables sont épuisés en moins de 10 ans et 100 ans pour le Ca. Or, la végétation récupère ces nutriments dans les solutions de sols, directement alimentées par la phase échangeable. Une pénurie dans le stock échangeable pourrait se traduire par une pénurie dans la végétation. Ce résultat est à mettre en parallèle avec le bilan effectué dans la partie 5.2, qui montrait que certains horizons avaient un bilan global déficitaire.

Les flux présentés dans ces parties sont une surestimation de la réalité. En effet, les expériences ont été menées dans des conditions plutôt agressives en termes d'acidité (pH de 3,5). De plus, les sols étaient saturés et donc en permanence en contact avec la solution. Les flux de lessivage sont donc probablement plus faibles. A titre de comparaison, le Tableau 41, présente les mêmes temps, mais cette fois si calculés avec les flux de lessivage estimés en prenant en compte l'hypothèse 2 (i.e. celle des temps équivalents).

Tableau 41: Durée en années pour vider complètement le stock de nutriments en considérant uniquement le flux de lessivage. Le tableau de gauche représente les temps en années pour le stock global disponible dans les sols. Le tableau de droite représente lui le stock échangeable.

Profondeur	Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg	K	Na
<b>Sol de HP, lessivé avec HCl</b>								
cm	t <sub>résidence</sub> total (an)				t <sub>résidence</sub> échangeable (an)			
<b>00-05</b>	7	8	29	134	3,7	0,7	0,4	0,3
<b>05-10</b>	19	13	52	108	1,3	0,1	0,1	0,1
<b>10-20</b>	42	18	66	116	1,0	0,1	0,1	0,0
<b>20-40</b>	57	74	124	146	1,0	0,2	0,1	0,1
<b>40-60</b>	70	116	150	167	0,8	0,1	0,1	0,1
<b>60-80</b>	114	169	148	218	0,6	0,1	0,0	0,1
<b>Global</b>	36	44	101	154	2,1	0,2	0,1	0,1
<b>Sol de VP, lessivé avec HCl</b>								
<b>00-05</b>	10	13	22	55	8,6	1,0	0,3	0,6
<b>05-10</b>	5	16	28	63	2,0	0,2	0,1	0,2
<b>10-20</b>	13	24	37	56	1,4	0,1	0,0	0,1
<b>20-40</b>	13	164	87	102	1,5	0,3	0,1	0,1
<b>40-60</b>	18	183	85	106	1,0	0,2	0,1	0,1
<b>60-80</b>	23	190	81	98	0,8	0,2	0,1	0,1
<b>Global</b>	14	79	67	93	2,4	0,3	0,1	0,1
<b>Sol de VP, lessivé avec l'acide oxalique</b>								
<b>00-05</b>	17	14	24	63	14,4	1,0	0,4	0,7
<b>05-10</b>	10	15	28	74	4,3	0,2	0,1	0,2
<b>10-20</b>	36	20	38	71	3,9	0,1	0,0	0,2
<b>20-40</b>	34	27	51	116	3,9	0,1	0,0	0,1
<b>40-60</b>	50	26	52	125	2,9	0,1	0,0	0,1
<b>60-80</b>	67	27	51	120	2,3	0,1	0,0	0,1
<b>Global</b>	34	25	47	110	5,8	0,1	0,1	0,2

## 6. Conclusion

Les sols du bassin versant du Strengbach sont particulièrement pauvres en réserve échangeable de Ca et de Mg. Cette étude montre que ce réservoir peut s'épuiser rapidement en quelques années ou décennies suivant les hypothèses utilisées.

L'évaluation classique qui consiste à calculer les taux de dissolution des minéraux pour estimer les flux d'altérations, et donc de lessivage des sols, ne prennent pas en compte le rôle de la phase échangeable et des phases secondaires. Par exemple, sur le site du Strengbach, les apports estimés en Ca par dissolution sont de 2 kg/ha/an (Dambrine et al. 1998; Fichter et al. 1998) alors qu'avec l'estimation faite via nos expérimentations, il est de 3 kg/ha/an. Cela indiquerait un flux issu de l'échangeable de 1 kg/ha/an, ce qui n'est pas négligeable au regard des 13 kg/ha/an et 26 kg/ha/an nécessaires pour la végétation, sur le site de HP et de VP respectivement (*cf* Tableau 26).

Le flux global réel est donc compris entre celui donné uniquement par dissolution des minéraux, qui représente la fourchette basse de l'encadrement, et le flux global calculé à partir de nos expérimentations, qui représente la fourchette haute. Or, le bilan calculé à partir du flux de lessivage issu de nos expériences (dans le cas du calcium) est déficitaire, donc même avec un flux de lessivage plus faible les sites du Strengbach sont en déficit.

## Bibliographie

Alvarado, Alfredo. 2014. *Tropical Forestry Handbook*. *Tropical Forestry Handbook*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-41554-8>.

Beaulieu, Emilie, Marie-Claire Pierret, Arnaud Legout, François Chabaux, Yves Goddériss, Daniel Viville, and Agnès Herrmann. 2020. "Response of a Forested Catchment over the Last 25 Years to Past Acid Deposition Assessed by Biogeochemical Cycle Modeling (Strengbach, France)." *Ecological Modelling* 430 (August): 109124. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2020.109124>.

Court, Mélanie, Gregory van der Heijden, Serge Didier, Claude Nys, Claudine Richter, Noémie Pousse, Laurent Saint-André, and Arnaud Legout. 2018. "Long-Term Effects of Forest Liming on Mineral Soil, Organic Layer and Foliage Chemistry: Insights from Multiple Beech Experimental Sites in Northern France." *Forest Ecology and Management* 409 (December 2017): 872–89. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.12.007>.

Dambrine, Etienne, Benoît Pollier, Anne Poszwa, Jacques Ranger, Anne Probst, Daniel Viville, Philippe Biron, and Andre Granier. 1998. "Evidence of Current Soil Acidification in Spruce Stands in the Vosges Mountains, North-Eastern France." *Water, Air, and Soil Pollution* 105 (1): 43–52. <https://doi.org/10.1023/A:1005030331423>.

Drever, James I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*. Vol. 437. Prentice hall Englewood Cliffs.

Fichter, Jörg, Marie Pierre Turpault, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1998. "Localization of Base Cations in Particle Size Fractions of Acid Forest Soils (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma* 82 (4): 295–314. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00106-7).

Moore, Jonathan R., Kai Zhu, Chris Huntingford, and Peter M. Cox. 2018. "Equilibrium Forest Demography Explains the Distribution of Tree Sizes across North America." *Environmental Research Letters* 13 (8). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aad6d1>.

Muller-Landau, Helene C., Richard S. Condit, Kyle E. Harms, Christian O. Marks, Sean C. Thomas, Sarayudh Bunyavejchewin, George Chuyong, et al. 2006. "Comparing Tropical Forest Tree Size Distributions with the Predictions of Metabolic Ecology and Equilibrium Models." *Ecology Letters* 9 (5): 589–602. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2006.00915.x>.

Pierret, Marie Claire, Daniel Viville, Etienne Dambrine, Solenn Cotel, and Anne Probst. 2019. "Twenty-Five Year Record of Chemicals in Open Field Precipitation and Throughfall from a Medium-Altitude Forest Catchment (Strengbach - NE France): An Obvious Response to Atmospheric Pollution Trends." *Atmospheric Environment* 202 (December 2018): 296–314. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.026>.

RENAUD, Jean-Pierre, Jean-François PICARD, Claudine RICHTER, Arnaud LEGOUT, and Claude NYS. 2009. "Amendements Calco-Magnésiens et Fonctionnement Écologique: Bilan Des Expériences Conductes Dans l'Est de La France (Massif Vosgien et Ardennes)." *Revue Forestière Française*.

Scurlock, J M O, and R J Olson. 2012. "NPP Multi-Biome: Grassland, Boreal Forest, and Tropical Forest Sites, 1939-1996, R1." ORNL Distributed Active Archive Center. <https://doi.org/10.3334/ORNLDAC/653>.

Sitch, S., B. Smith, I. C. Prentice, A. Arneth, A. Bondeau, W. Cramer, J. O. Kaplan, et al. 2003. "Evaluation of Ecosystem Dynamics, Plant Geography and Terrestrial Carbon Cycling in the LPJ Dynamic Global Vegetation Model." *Global Change Biology* 9 (2): 161–85. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00569.x>.





---

Chapitre 8 :  
Evolution des concentrations en terres  
rares dans les solutions de lessivage des  
sols du Strengbach

---



## Table des matières

1.	Comportement des terres rares .....	266
1.1.	Introduction .....	266
1.1.1.	Comportement des REE dans les sols .....	266
1.1.2.	Anomalie du cérium et de leuropium .....	267
2.	Présentation des données .....	269
2.1.	Sols initiaux .....	269
2.2.	Distribution des terres rares dans les argiles normalisées par rapport à HTP .....	271
2.3.	Concentration en terres rares dans les différents pôles étudiés .....	273
2.4.	Normalisation des concentrations et choix de la référence .....	280
2.5.	Distribution des terres rares dans les litières .....	280
2.6.	Distribution des terres rares dans l'échangeable .....	281
2.7.	Concentrations en terres rares dans le sol après lessivage .....	282
2.8.	Évolution temporelle des terres rares dans les solutions de lessivage .....	284
2.9.	Comparaison des différents pôles .....	286
2.10.	Evolution de l'anomalie en europium en fonction du rapport MREE/LREE .....	288
3.	Conclusion .....	292
	Bibliographie .....	293

# 1. Comportement des terres rares

## 1.1. Introduction

Les terres rares sont des éléments (REE pour Rare Earth Element) qui font partie d'un ensemble de dix-sept éléments chimiques du tableau périodique, plus précisément les quinze lanthanides, ainsi que le scandium et l'yttrium. Le scandium et l'yttrium sont considérés comme des éléments des terres rares car ils se trouvent généralement dans les mêmes gisements que les lanthanides et présentent des propriétés chimiques similaires, mais des propriétés électroniques et magnétiques différentes.

Malgré leur nom, les éléments des terres rares sont - à l'exception du prométhium radioactif - relativement abondants dans la croûte terrestre, le cérium étant le 25ème élément le plus abondant avec 68 parties par million, plus abondant que le cuivre. Cependant, en raison de leurs propriétés géochimiques, les éléments des terres rares sont généralement dispersés et on ne les trouve pas souvent concentrés dans les compartiments terrestres, hormis dans certains éléments comme les zircons ou les phosphates tels que monazite ou apatite. C'est d'ailleurs une des raisons qui explique leurs fortes concentrations dans les engrains phosphatés.

En géochimie, les éléments des terres rares sont généralement représentés dans des diagrammes de spectres horizons, avec en abscisse les 14 terres rares et en ordonnée leurs concentrations. Cependant, les abondances des terres rares varient fortement entre les numéros atomiques pairs et impairs. Ainsi pour lisser les diagrammes en zigzag on présente les diagrammes sous forme de spectres normalisés, dans lesquels la concentration de chacune des terres rares est normalisée par rapport à une référence correspondante. Il existe des références classiquement utilisées comme les PAAS, NASC, chondrite etc. Pour certaines études il peut être plus judicieux de choisir une référence interne au système étudié.

### 1.1.1. Comportement des REE dans les sols

La dissolution et la mobilisation des terres rares lors des processus physico-chimiques qui participent à la formation des sols ont été largement étudiées dans la littérature (Nesbitt 1979; Braun et al. 1990; Nesbitt et al., 1990; Condie 1991; Braun et al. 1993; Boulangé and Colin 1994; Condie et al. 1995; Koppi et al. 1996; Nesbitt and Markovics 1997; Steinmann and Stille 1997; Braun et al. 1998; Aubert, et al., 2004; Stille et al. 2006; 2009; Gangloff et al. 2014, 2017).

Selon (Aubert 2001; Aubert et al. 2002; Laveuf and Cornu 2009; Stille et al. 2009) le zircon et les minéraux phosphatés sont des phases importantes qui contrôlent les concentrations en terres rares dans le sol. Le zircon est enrichi en terres rares lourdes (HREE : Er, Tm, Yb, Lu) et est relativement stable pendant l'altération car peu ou pas altérable (Balan et al. 2001; Taboada et al. 2006; Nardi et al. 2013).

Les minéraux phosphatés (apatite, monazite) sont enrichis en éléments légers (LREE : La, Ce, Pr, Nd) (Laveuf and Cornu 2009) ou en éléments moyens (MREE : Gd, Tb, Dy, Ho) (Aubert 2001; Hannigan and Sholkovitz 2001). Ces minéraux sont plus solubles que le zircon et libèrent davantage de terres rares avec du phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dans la solution du sol. Les minéraux silicatés, comme le feldspath, sont particulièrement enrichis en Europium (Eu). Leur dissolution libère une forte teneur en Eu dans la solution du sol et des anomalies en cet élément par rapport aux autres lanthanides (cf 1.1.2).

Une fois libérées, les REE sont transportées par les solutions du sol et migrent le long du profil du sol. Pendant leur transport, ils peuvent précipiter en phases secondaires immobilisant les REE en fonction de leur solubilité et de la composition des solutions du sol. Le carbone organique dissous (COD) qui chélate les REE permet leur mobilisation (Goyne et al. 2010; Marsac et al. 2010; Pédrot et al. 2010; Marsac et al. 2013; Gangloff, et al. 2014) et inhibe d'autres processus comme l'adsorption/coprécipitation avec des oxydes de Mn ou de Fe (Dia et al. 2000; Davranche et al. 2005; 2008).

### 1.1.2. Anomalie du cérium et de leuropium

Les 14 lanthanides sont caractérisés par un état redox stable en +III, c'est-à-dire que les ions sont généralement présents sous forme de  $X^{3+}$ . Cependant deux éléments de la famille des lanthanides peuvent avoir d'autres degrés d'oxydation à cause de leur structure électronique : Ce et Eu.

Cette propriété peut alors entraîner un fractionnement au sein de la série des terres rares entre le reste des lanthanides et le Ce et/ou l'Eu. Il est possible de calculer des anomalies de ces éléments entre leur comportement théorique qui correspondait à celui de l'ensemble des autres lanthanides et la concentration réelle de l'élément.

#### - Cerium

L'anomalie du cérium est le phénomène par lequel la concentration de cérium (Ce) est soit appauvrie soit enrichie dans une roche par rapport aux autres éléments des terres rares. Une anomalie de Ce est dite négative si le Ce est appauvri par rapport aux autres REE et positive si le Ce est enrichi par rapport aux autres REE.

Le cérium est caractérisé par deux états redox différents : III et IV. Contrairement aux autres éléments lanthanides, qui ne sont que trivalents (à l'exception notable de l'Eu<sup>2+</sup>), le Ce<sup>3+</sup> peut être oxydé par l'oxygène atmosphérique (O<sub>2</sub>) en Ce<sup>4+</sup> dans des conditions alcalines. L'anomalie du cérium est liée à la diminution de la solubilité qui accompagne l'oxydation du Ce (III) en Ce (IV). Dans des conditions réductrices, le Ce<sup>3+</sup> est relativement soluble, tandis que dans des conditions oxydantes, le CeO<sub>2</sub> précipite. Par exemple, les sédiments déposés dans des conditions oxydantes ou anoxiques peuvent préserver à long terme la signature géochimique du Ce<sup>3+</sup> ou du Ce<sup>4+</sup>.

#### - Europium

L'anomalie en europium est le phénomène par lequel la concentration deuropium (Eu) dans un minéral où dans un compartiment est soit enrichie, soit appauvrie par rapport aux autres lanthanides. Une anomalie de leuropium est dite positive si la concentration d'Eu dans le matériel est enrichie par rapport aux autres éléments des terres rares, et est dite négative si l'Eu est appauvri par rapport aux autres REE.

Alors que tous les lanthanides forment des ions trivalents (3+) relativement importants, leuropium a des valences supplémentaires, il forme des ions 2+ ce qui entraîne des différences de réaction chimique dans la manière dont ces ions peuvent se répartir par rapport aux éléments des terres rares 3+. Dans le cas de l'Eu, ses cations divalents réduits (2+) sont de taille similaire et portent la même charge que le Ca<sup>2+</sup>, ce qui peut entraîner une substitution dans certains cas, par exemple les plagioclases.

L'anomalie en europium est calculée de la manière suivante :

$$\frac{[Eu]}{[Eu^*]} = \frac{[Eu]}{\sqrt{([Sm] \times [Gd])}}$$

L'enrichissement ou l'appauvrissement est généralement attribué à la tendance de leuropium à être incorporé dans le plagioclase de préférence aux autres minéraux. Si un magma cristallise un plagioclase stable, la majeure partie de l'Eu sera incorporée dans ce minéral, ce qui entraînera une concentration plus élevée dans le minéral par rapport aux autres REE (une anomalie positive). Le reste du magma sera alors relativement appauvri en Eu avec une concentration d'Eu plus faible que prévu par rapport aux concentrations d'autres REE dans ce magma. Si le magma appauvri en Eu est ensuite séparé de ses cristaux de plagioclase et se solidifie ensuite, sa composition chimique présentera une anomalie négative en Eu (parce que l'Eu est enfermé dans le plagioclase laissé dans la chambre magmatique). Inversement, si un magma accumule des cristaux de plagioclase avant de se solidifier, sa composition rocheuse présentera une anomalie Eu relativement positive. Ainsi, la nature des minéraux d'une roche mère, notamment un granite comme c'est le cas du bassin versant du Strengbach, va impacter la signature des terres rares dans les sols. Ceux-ci proviennent aussi de la matière organique des litières, et de la réactivité des minéraux secondaires comme les argiles.

## 2. Présentation des données

### 2.1. Sols initiaux

Les concentrations en REE dans les sols avant lessivage ont été mesurées par ICP-MS. Pour pouvoir étudier la répartition des REE dans les sols, il faut dans un premier temps normaliser les REE par rapport à une référence. Dans le cadre du Strengbach, la référence utilisée est le granite HTP (Tableau 44), analysé par (Aubert, 2001). Il s'agit du granite le moins altéré, ce qui se rapproche le plus de la composition chimique de la roche mère. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 72.

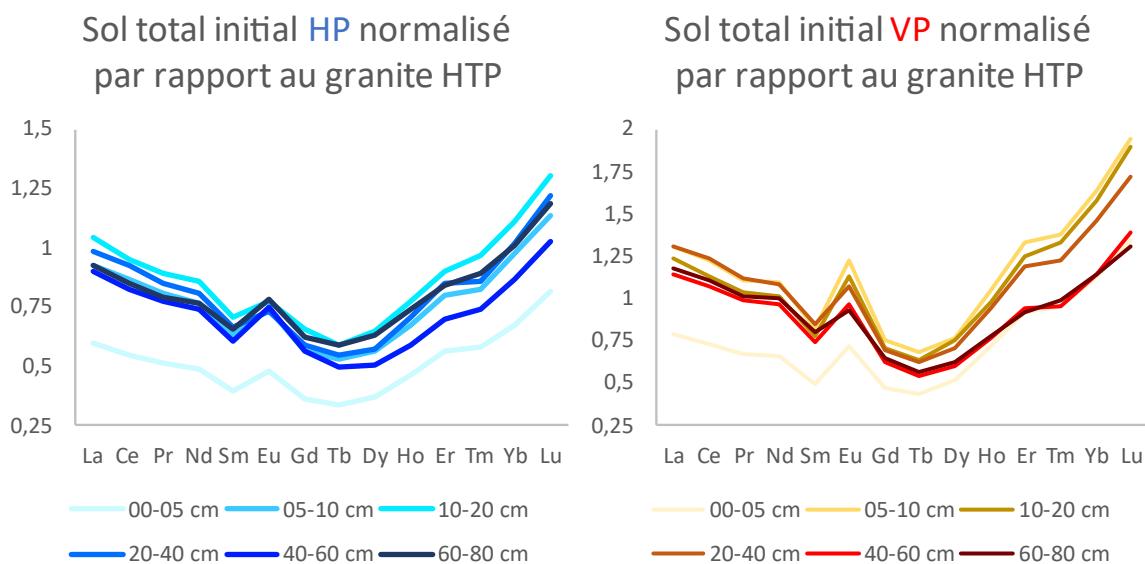


Figure 72: Spectres de terre rare des sols brutes (fractions < 2mm) des profils de sols HP et VP pour 6 profondeurs différentes. Les concentrations ont été normalisées par rapport au granite HPT (issu de Aubert, 2001).

#### - Site de la hêtraie :

Le granite HPT, qui sert à la normalisation, est un granite composé principalement de quartz et de plagioclases principalement sodique (albite) et orthose. Les micas, en majorité la biotite, représentent seulement 9% des minéraux du granite. Il a été prélevé sur un affleurement, au-dessus du site HP durant les travaux de thèse d'El Gh'Mari (El Gh'Mari 1995). Les minéraux du sol de la hêtraie sont ainsi soit des minéraux primaires, soit des phases secondaires formées directement par l'altération de ce granite. La répartition des teneurs en REE entre les différentes terres rares entre le granite et le sol est différente. Cela peut indiquer que la formation du sol à partir du granite n'est pas homogène, avec certains minéraux plus facilement altérés ou précipités que d'autres, entraînant des fractionnements dans les terres rares. Cela peut également s'expliquer par d'autres sources/processus qui participent à la formation du sol, comme le recyclage de la biosphère, les apports atmosphériques, etc. Globalement, le sol est moins concentré en REE que le granite HPT qui sert à la normalisation (ratio inférieur à 1), principalement pour les MREE qui pour l'horizon 00-05 cm sont deux fois moins concentrées. On observe également une anomalie en Eu, avec une concentration normalisée plus importante que ces voisins Sm et Gd, quelle que soit la profondeur (Figure 72).

Globalement, les spectres de REE de HP ont des allures similaires, quelle que soit la profondeur, excepté pour l'horizon 00-05 cm. On peut également observer une séparation pour les HREE, alors que les concentrations normalisées pour les LREE sont plutôt homogènes. L'horizon 00-05 cm, enrichi en matière organique, se distingue des autres avec des concentrations normalisées en REE significativement plus faibles que le reste du profil.

- Site des épiceas :

Pour la parcelle d'épicéas, les sols ont globalement des spectres assez comparables entre eux, qui se distinguent des sols HP par une anomalie en Eu plus prononcée et un fractionnement HREE/LREE plus fort. Les sols de VP sont significativement enrichis en HREE par rapport à la référence (granite HPT) (Figure 72). Ceci peut s'expliquer aussi par le fait que le granite HPT est la seule référence de granite « frais » du bassin versant du Strengbach. Or celui-ci est localisé sur le versant Sud, le moins hydrothermalisé, alors que la parcelle VP est localisée sur le versant Nord, fortement hydrothermalisé (cf. chapitre 1). Pour être plus rigoureux il aurait été préférable de disposer d'une analyse de granite du versant Nord, mais il n'y a pas d'affleurement. Cependant, utiliser une référence commune pour l'étude des profils VP et HP permet de plus facilement comparer les sols entre eux.

Les teneurs en REE sont plus élevées sous VP que sous HP (Tableau 42). Cependant, on peut distinguer plus précisément trois familles : l'horizon 00-05cm avec les teneurs les plus faibles et l'enrichissement en terres lourdes le plus important pour les deux profils. Les sols entre 5 et 40 cm de profondeur présentent dans les deux cas les teneurs en REE les plus élevées, avec des terres rares lourdes similaires à l'horizon 00-05cm et des terres rares légères similaires aux horizons plus profonds. Les sols entre 40 et 80 cm de profondeurs montrent le plus fort enrichissement en terres rares lourdes (Tableau 42).

Tous les spectres de VP présentent une anomalie significative en Eu par rapport au granite de référence qui pourrait s'expliquer par un enrichissement relatif en feldspath potassique durant la pédogénèse.

Tableau 42: Concentration en REE dans le sol total (pour HP et VP) et pour le granite HPT, d'après (Aubert,2001) en fonction de la profondeur moyenne de chaque horizon. Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$ .

Prof. Moy.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{REE}$
cm	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$														
<b>Site de la hêtraie (HP)</b>															
<b>2,5</b>	9,7	20,5	2,4	8,5	1,6	0,2	1,1	0,2	0,9	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	53,8
<b>7,5</b>	15,1	32,6	3,8	13,3	2,6	0,3	1,7	0,3	1,4	0,2	0,7	0,1	0,7	0,1	84,0
<b>15</b>	17,0	35,6	4,1	14,8	2,9	0,3	2,0	0,3	1,6	0,3	0,7	0,1	0,8	0,1	92,5
<b>30</b>	16,0	34,6	4,0	14,0	2,8	0,3	1,8	0,3	1,4	0,3	0,7	0,1	0,7	0,1	88,5
<b>50</b>	14,6	30,9	3,6	12,8	2,5	0,3	1,7	0,2	1,2	0,2	0,6	0,1	0,6	0,1	79,2
<b>70</b>	15,0	31,9	3,7	13,2	2,7	0,3	1,9	0,3	1,6	0,3	0,7	0,1	0,7	0,1	84,7
<b>Site des épiceas (VP)</b>															
<b>2,5</b>	12,8	27,1	3,1	11,3	2,0	0,2	1,4	0,2	1,3	0,3	0,8	0,1	0,8	0,1	72,9
<b>7,5</b>	21,3	46,0	5,2	18,9	3,4	0,4	2,3	0,3	1,9	0,4	1,1	0,2	1,1	0,2	119,8
<b>15</b>	20,2	42,3	4,8	17,5	3,2	0,4	2,2	0,3	1,8	0,4	1,0	0,2	1,1	0,2	111,1
<b>30</b>	21,4	46,2	5,2	18,8	3,5	0,4	2,1	0,3	1,7	0,3	1,0	0,1	1,0	0,2	118,2
<b>50</b>	18,6	40,4	4,6	16,6	3,1	0,3	1,9	0,3	1,5	0,3	0,8	0,1	0,8	0,1	102,6
<b>70</b>	19,1	41,7	4,7	17,2	3,3	0,3	2,0	0,3	1,5	0,3	0,8	0,1	0,8	0,1	106,1
<b>Granite HPT</b>															
-	16,3	37,5	4,7	17,3	4,1	0,4	3,1	0,5	2,5	0,4	0,8	0,1	0,7	0,1	88,4

## 2.2. Distribution des terres rares dans les argiles normalisées par rapport à HTP

Les argiles peuvent être une source importante de REE dans les sols. Leurs teneurs en terres rares sont similaires à celle des sols bruts (Tableau 42 et Tableau 43). Les dépôts d'argile à adsorption ionique en sont un bon exemple. Elles sont le résultat de l'altération *in situ* de roches hôtes riches en terres rares (granitiques ou ignées), qui conduisent à la formation d'argiles alumino-silicatées. Ces très fines particules minérales possèdent une forte capacité d'adsorption des REE libérées ou solubilisées lors de l'altération (Coppin et al. 2002; Stille et al. 2009; Yang et al. 2019; Alshameri et al. 2019). Les climats subtropicaux présentent des conditions idéales pour que ce processus se produise. Le meilleur exemple de ce processus de formation se trouve dans le sud de la Chine où de nombreux gisements de ce type sont exploités (Bao and Zhao 2008).

Pour pouvoir comparer les REE contenus dans les argiles avec le sol total, les argiles sont normalisées avec le granite HPT (Figure 73).

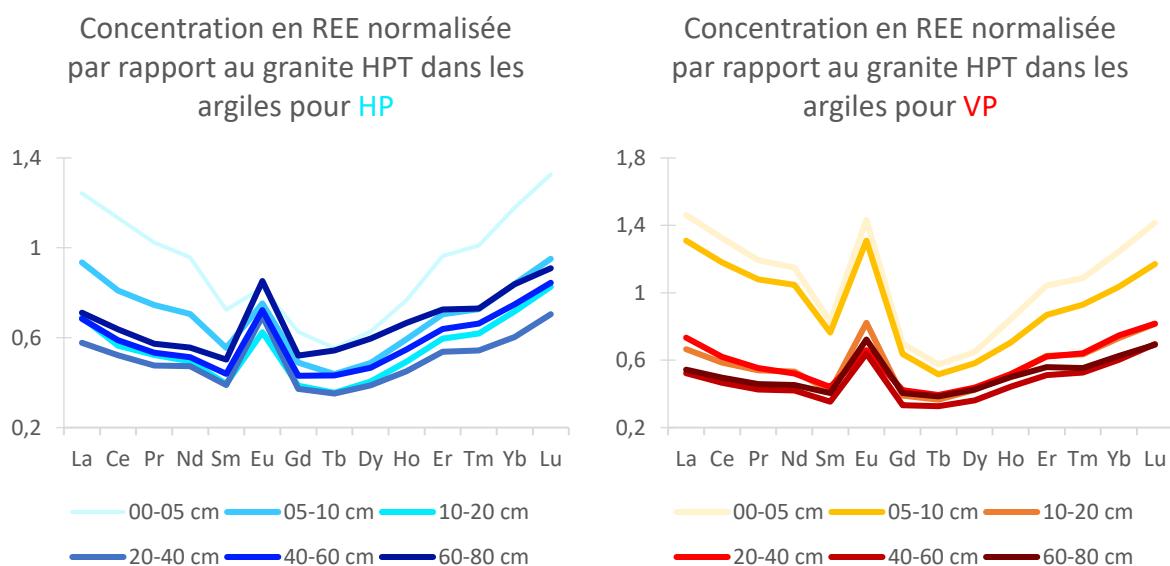


Figure 73: Spectres de terre rare des argiles séparées des profils de sols HP et VP pour 6 profondeurs différentes. Les concentrations en argiles, exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  d'argiles sont normalisées par rapport aux concentrations mesurées dans le granite HPT (issu de Aubert, 2001).

Sur les deux profils de sol on peut noter que les argiles les plus riches en lanthanides proviennent des horizons de surface et se caractérisent par un enrichissement en LREE par rapport aux horizons plus profonds, à l'inverse de ce qui est observé dans les sols totaux (Figure 73). Par rapport au granite HPT on observe une anomalie positive en Eu et un enrichissement à la fois en LREE et HREE par rapport aux terres rares médianes. Ces enrichissements sont les plus importants dans les sols superficiels (Figure 73). Ceci souligne que les terres rares dans les phases argileuses sont totalement différentes du granite initial.

### - Pour le site HP

L'évolution au sein du profil des concentrations normalisées dans les argiles est plutôt hétérogène, avec une nette démarcation pour l'horizon de surface 00-05 cm. Pour chaque horizon, on observe une anomalie en Eu positive. Le rapport Eu/Eu\* varie entre 1,22 pour l'horizon 00-05 cm et 1,82 à 20-40 cm. Au-dessus de 10 cm, les HREE et les LREE sont répartis de manière égale, avec un ratio HREE/LREE de 1. En-dessous de 10 cm, le ratio passe à 1,3.

- Pour le site VP :

Les deux niveaux superficiels (00-05cm et 05-10cm) ont un spectre de terre rare qui se distingue du reste du profil, avec comme pour HP des teneurs en terres rares totale plus élevées et un enrichissement en terres rares lourdes et en légères (Figure 73).

L'anomalie en europium est présente quelle que soit la profondeur, avec des valeurs plus élevées qu'à HP, comprises entre +1,52 et + 2,03. Contrairement au site HP, les terres rares légères et lourdes se comportent de manières différentes en fonction de la profondeur. Entre 00 et 20 cm, le ratio HREE/LREE est de 0,9 en moyenne, ce qui montre que les terres rares sont enrichies en LREE par rapport au sol total du site VP. En-dessous, de 40 à 80 cm de profondeur, le ratio est de 1,3. Pour ces horizons, les HREE sont plus concentrées par rapport au sol total de VP.

Pour les deux sites, on a donc en surface des concentrations en REE plus importantes (Figure 74 et Tableau 43) et des rapports HREE/LREE proches de 1. A l'inverse, en-dessous de 10 cm, les concentrations en REE plus faibles.

Dans les sols du Strengbach, les argiles sont un mélange d'argiles primaires et d'argiles pédogénétiques (Fichter, Bonnaud, et al. 1998; Fichter, Turpault, et al. 1998). En surface, on retrouve une plus grande concentration d'argiles pédogénétiques issues de la pédogenèse, alors qu'en profondeur on retrouve une proportion d'argiles primaires plus importante. Nous proposons donc que le pôle des argiles pédogénétiques se caractériserait par une plus faible anomalie en Eu et des concentrations en REE plus importantes.

Tableau 43: Concentration en REE dans les argiles (fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$ ) exprimée en  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ argile pour le site HP et le site VP.

Prof. Moy.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
cm	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ argile														
<b>Site de la hêtraie (HP)</b>															
<b>2,5</b>	20,2	42,5	4,8	16,6	3,0	0,3	1,9	0,3	1,5	0,3	0,8	0,1	0,8	0,1	93,2
<b>7,5</b>	15,2	30,3	3,5	12,2	2,3	0,3	1,5	0,2	1,2	0,2	0,6	0,1	0,6	0,1	68,3
<b>15</b>	11,3	21,2	2,4	8,5	1,6	0,2	1,2	0,2	1,0	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	48,9
<b>30</b>	9,4	19,5	2,2	8,2	1,6	0,2	1,2	0,2	1,0	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	44,7
<b>50</b>	11,2	22,1	2,5	8,9	1,8	0,3	1,3	0,2	1,1	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	50,7
<b>70</b>	11,6	23,9	2,7	9,6	2,1	0,3	1,6	0,3	1,5	0,2	0,6	0,1	0,6	0,1	55,0
<b>Site des épicéas (VP)</b>															
<b>2,5</b>	23,8	49,6	5,6	19,9	3,4	0,5	2,2	0,3	1,6	0,3	0,9	0,1	0,9	0,1	109,1
<b>7,5</b>	21,3	44,3	5,0	18,1	3,2	0,5	2,0	0,3	1,4	0,3	0,7	0,1	0,7	0,1	97,9
<b>15</b>	10,9	21,9	2,5	9,2	1,7	0,3	1,2	0,2	1,0	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	50,3
<b>30</b>	12,0	23,3	2,6	9,0	1,8	0,2	1,3	0,2	1,1	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	52,8
<b>50</b>	8,5	17,5	2,0	7,3	1,5	0,2	1,0	0,2	0,9	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	40,1
<b>70</b>	8,9	18,6	2,1	7,8	1,7	0,3	1,2	0,2	1,0	0,2	0,5	0,1	0,4	0,1	43,0

### 2.3. Concentration en terres rares dans les différents pôles étudiés

Nous avons analysé les teneurs en terres rares dans plusieurs compartiments du sol : les sols totaux initiaux, les sols totaux après expérimentation, les argiles, les phases échangeables et les lessivats d'expérimentation (cumulés jusqu'à T11, fin de l'expérimentation). En calculant la somme des concentrations des terres rares, on peut représenter la variation de la SREE le long du profil et les comparer (Figure 74). Ici, toutes les concentrations sont ramenées à un gramme de sol (sauf pour les litières). Pour les argiles, cela revient à multiplier les concentrations en REE (Tableau 43) par le pourcentage d'argile dans les sols.

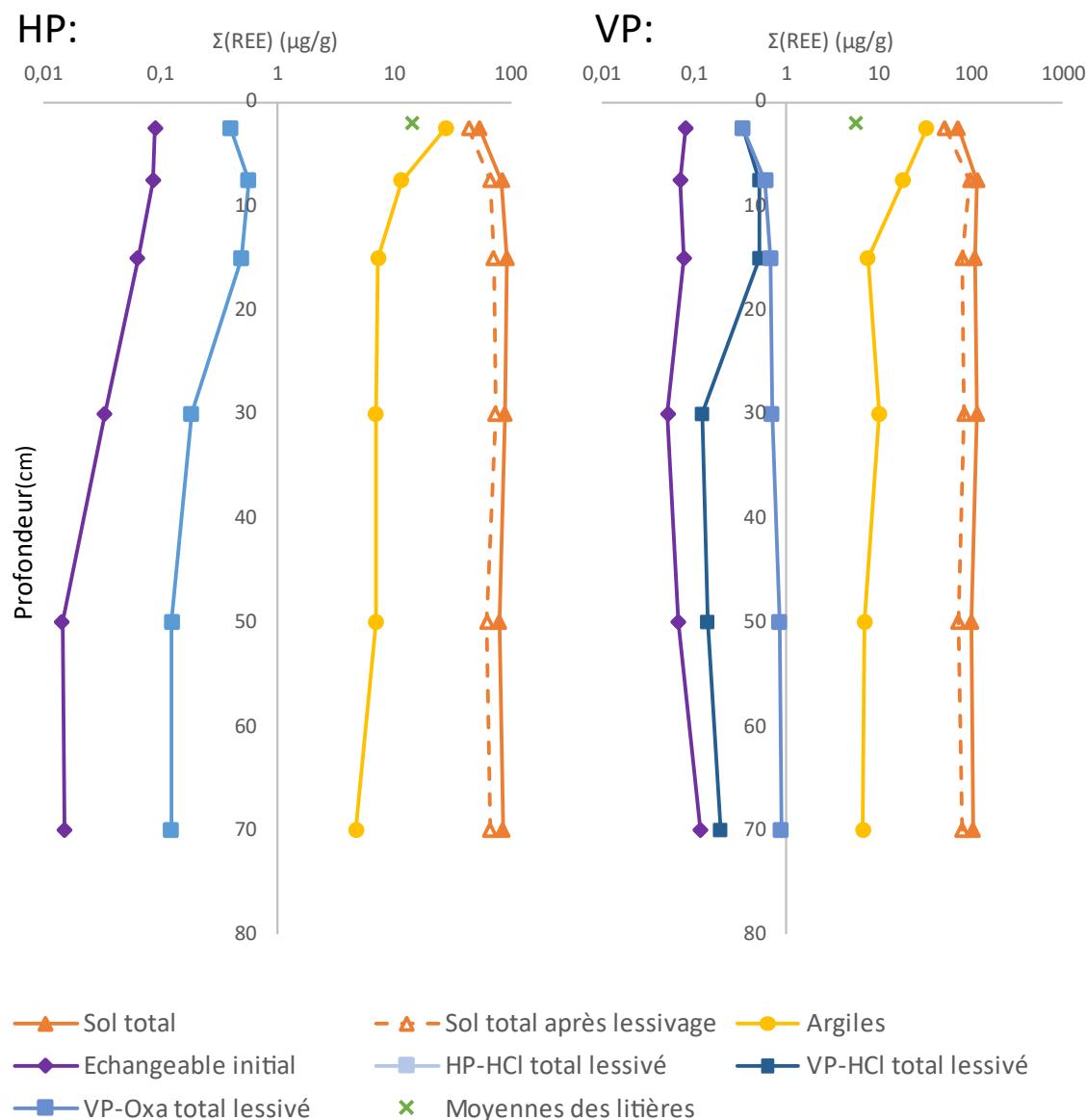


Figure 74: Variations en fonction de la profondeur dans les profils de sol de la somme des concentrations en terres rares des sols bruts avant lessivage, après lessivage, des argiles avant lessivages des sols, de la phase échangeable, des solutions de lessivage et des litières (composées de la moyenne des terres rares mesurées sur l'horizon OL et sur l'horizon OF-OH). Toutes les concentrations sont rapportées à un gramme de sol excepté pour les litières qui sont données en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  végétation.

- Sol total

La concentration dans le sol total en REE suit le même profil de concentration que pour les concentrations des éléments majeurs, c'est-à-dire une concentration globalement constante le long du profil avec en moyenne  $\Sigma$ REE de 80  $\mu\text{g/g}$  de sol pour HP et 105  $\mu\text{g/g}$  de sol pour VP (Tableau 42). En surface, la concentration en REE est moins importante du fait du taux important de matière organique en surface. Si on compare les sols initiaux avec les sols finaux, on observe qu'au cours du lessivage, le sol perd des REE, de manière homogène le long du profil (26  $\mu\text{g/g}$  de sol pour VP en perte moyenne et 16  $\mu\text{g/g}$  de perte moyenne pour HP, ce qui correspond à un lessivage de 20 % et 17 % respectivement en moyenne sur tout le profil pour VP et HP, Tableau 45 I et J). On observe donc systématiquement un lessivage préférentiel significatif des terres rares au cours de l'expérimentation. Ceci pourrait s'expliquer par une dissolution préférentielle de phases porteuses de terres rares plus facilement ou plus rapidement altérables.

- Argiles

Les concentrations en REE dans les argiles sont en moyenne de 10  $\mu\text{g}$  par gramme de sol, excepté en surface où la concentration monte à 30  $\mu\text{g}$  par gramme d'argile. Pour l'horizon 00-05, le pourcentage d'argiles (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) pour HP et VP est de l'ordre de 30%, puis diminue rapidement vers 17% entre 10 et 80 cm (Tableau 45).

- Minéraux

Les concentrations en REE dans les minéraux sont décrites dans le Tableau 44. Deux granites ont été étudiés, un granite sain (HPT) et un granite altéré par hydrothermalisme (CA). Dans les minéraux présents, le minéral le plus concentré en REE est l'apatite avec une somme des REE de 1100  $\mu\text{g/g}$  de roche. A l'inverse, la muscovite et l'orthose sont les moins concentrés.

Tableau 44: Concentration dans les minéraux en REE en ppm, issu de Aubert, 2001.

Minéraux	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
-														
	ppm													
<b>Granite HPT</b>	16,3	37,51	4,66	17,28	4,14	0,35	3,09	0,49	2,45	0,37	0,82	0,12	0,69	0,09
<b>Granite CA</b>	20,75	67,08	4,7	17	3,74	0,36	2,77	0,42	1,92	0,29	0,62	0,09	0,5	0,06
<b>Plagioclase</b>	7,74	17,19	2,03	7,4	1,58	0,33	1,03	0,48	0,59	0,08	0,33	0,03	0,2	0,03
<b>Orthose</b>	3,97	8,94	1,01	3,71	0,83	0,48	0,59	0,08	0,33	0,05	0,11	0,014	0,09	0,01
<b>Apatite</b>	103,28298,05	51,21	276,8	132,83	9,99	109,1	16,8	71,36	9,37	16,93	2,33	11,87	1,45	
<b>Muscovite</b>	3,15	7,93	0,95	3,49	0,89	0,04	0,66	0,11	0,56	0,09	0,18	0,03	0,15	0,02
<b>Biotite</b>	60,72	147,08	17,73	66,22	14,05	0,24	9,8	1,36	5,9	0,86	1,86	0,26	1,37	0,19

- Fraction échangeable

Nous avons essayé de mesurer les teneurs en terres rares dans les fractions échangeables, c'est-à-dire les solutions de cobalti-hexamine qui ont été utilisées pour extraire la phase échangeable des sols (cf. chapitre 2), par ICP-MS.

Malheureusement, plusieurs éléments (notamment l'Eu) n'ont pas pu être analysés car en-deçà de la limite de détection de l'appareil (Tableau 45 ; A et B). Sur la Figure 74, la somme des REE ne prend donc pas en compte les éléments non analysés et est donc légèrement sous-estimée. La courbe pour l'échangeable est donc donnée à titre indicatif. Pour la suite de cette étude, des concentrations de solutions échangeables réalisées dans des conditions similaires sur un autre profil de sol provenant de

VP et analysés précédemment seront utilisées. Les concentrations en REE dans la phase échangeable sont récapitulées dans le Tableau 45 C.

- Litières

Les litières de la hêtraie (HP) contiennent des concentrations en moyenne 3 fois plus importantes en REE que celles issues de la parcelle épicea ;  $14,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Litière}}$  sous HP et  $5,7 \text{ } 14,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Litière}}$  sous VP (Tableau 45, D et E). Ceci semble paradoxale avec le fait que les sols et les argiles du profil HP sont moins riches en REE que ceux de VP. Ainsi les feuilles de hêtres sont plus concentrées en terres rares que les aiguilles d'épicéas.

Dans l'horizon OL (débris végétaux frais, bruts et peu dégradés), les concentrations en REE sont plus faibles que dans l'horizon OF-OH (matière organique plus dégradée). L'hypothèse pourrait être que d'autres éléments chimiques sont plus rapidement lessivés ce qui entraîne un enrichissement relatif en terres rares, celles-ci étant présentes dans des phases plus résistantes. Ou alors une fois libérées par dégradation, les terres rares se recomplexent sur la matière organique restante.

Tableau 45: Concentration en REE dans différentes phases, exprimée en  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$ . Les tableaux A et B correspondent à la concentration en REE dans la phase échangeable pour respectivement le site de la hêtraie et le site des épiceas, analysé à partir des échantillons de sol utilisé pour les expérimentations de lessivage. <L.D. indique que la concentration n'a pas pu être déterminée car en dessous des limites de détection. Le tableau C correspond à la concentration en REE dans la phase échangeable pour le site VP, issu de sol prélevé en 2015 lors d'une précédente campagne. Les tableaux D et E correspondent à la concentration en REE dans les litières prélevées sur respectivement le site de la hêtraie et le site des épiceas. Ces concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{litière}}$ . Les tableaux F, G et H correspondent à la concentration totale lessivée entre T1 et T11 lors des expérimentations de lessivage, respectivement pour les sols de HP lessivés avec HCl, les sols de VP lessivés avec HCl, et les sols de VP lessivés avec l'acide oxalique. Les tableaux I, J et K donnent les concentrations en REE dans le sol après lessivage pour respectivement le site HP, VP et VP lessivé avec de l'acide oxalique. Les tableaux L et M indiquent les concentrations dans les argiles en REE, ramené à un g de sol.

Prof. moy.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{REE}$
<i>cm</i>															
$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$															
<b>A</b>															
Phase échangeable pour le site <b>HP</b> , en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$															
2,5	0,0338	0,0348	0,0030	0,0108	0,0014	<L.D	0,0022	0,0002	0,0016	0,0003	0,0010	<L.D	0,0008	<L.D	0,089
7,5	0,0314	0,0344	0,0026	0,0096	0,0016	<L.D	0,0022	0,0002	0,0020	0,0003	0,0010	<L.D	0,0007	<L.D	0,086
15	0,0240	0,0242	0,0018	0,0068	0,0012	<L.D	0,0018	0,0002	0,0016	0,0002	0,0008	<L.D	0,0005	<L.D	0,063
30	0,0120	0,0126	0,0010	0,0034	0,0006	0,0002	0,0010	0,0002	0,0010	0,0002	0,0004	<L.D	0,0003	<L.D	0,032
50	0,0048	0,0058	0,0004	0,0020	0,0002	<L.D	0,0006	<L.D	0,0004	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	0,014
70	0,0054	0,0056	0,0004	0,0020	0,0004	<L.D	0,0006	<L.D	0,0006	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	0,015
<b>B</b>															
Phase échangeable pour le site <b>VP</b> (2017), en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$															
2,5	0,0304	0,0318	0,0028	0,0098	0,0016	<L.D	0,0020	0,0002	0,0016	0,0003	0,0008	<L.D	0,0006	<L.D	0,081
7,5	0,0250	0,0290	0,0024	0,0088	0,0014	<L.D	0,0020	0,0002	0,0018	0,0003	0,0008	<L.D	0,0005	<L.D	0,072
15	0,0252	0,0324	0,0024	0,0090	0,0016	0,0002	0,0028	0,0004	0,0026	0,0004	0,0012	<L.D	0,0006	<L.D	0,078
30	0,0178	0,0230	0,0014	0,0050	0,0008	<L.D	0,0018	0,0002	0,0018	0,0002	0,0006	<L.D	0,0003	<L.D	0,052
50	0,0206	0,0290	0,0022	0,0074	0,0016	0,0004	0,0026	0,0006	0,0022	0,0004	0,0008	<L.D	0,0005	<L.D	0,068
70	0,0340	0,0490	0,0038	0,0144	0,0030	0,0004	0,0052	0,0008	0,0046	0,0007	0,0016	<L.D	0,0008	<L.D	0,118
<b>C</b>															
Phase échangeable pour le site <b>VP</b> (2015), en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sol}}$															
5	0,0108	0,0275	0,0024	0,0109	0,0034	0,0009	0,0044	0,0006	0,0035	0,0006	0,0013	0,0001	0,0008	0,0001	0,067
15	0,0093	0,0239	0,0023	0,0114	0,0036	0,0009	0,0048	0,0007	0,0038	0,0006	0,0014	0,0002	0,0009	0,0001	0,063
35	0,0082	0,0190	0,0017	0,0090	0,0024	0,0006	0,0031	0,0005	0,0026	0,0004	0,0010	0,0001	0,0006	0,0001	0,0492
55	0,0134	0,0396	0,0036	0,0170	0,0052	0,0014	0,0062	0,0009	0,0046	0,0007	0,0016	0,0002	0,0010	0,0001	0,0954
75	0,0145	0,0476	0,0049	0,0244	0,0091	0,0022	0,0117	0,0018	0,0092	0,0013	0,0029	0,0003	0,0017	0,0002	0,1320

Prof. moy.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
<b>D</b>															
	Litières du site <b>HP</b> (en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ litière)														
<b>OF-OH</b>	5,165	10,126	1,231	4,401	0,812	0,086	0,590	0,082	0,474	0,090	0,250	0,037	0,256	0,038	23,637
<b>OL</b>	1,034	2,054	0,252	0,915	0,170	0,016	0,132	0,019	0,107	0,021	0,058	0,008	0,054	0,007	4,846
<b>Moy. HP</b>	3,099	6,090	0,742	2,658	0,491	0,051	0,361	0,050	0,290	0,055	0,154	0,022	0,155	0,023	14,241
<b>E</b>															
	Litières du site <b>VP</b> (en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ litière)														
<b>OF-OH</b>	2,062	3,482	0,388	1,412	0,256	0,034	0,170	0,024	0,141	0,026	0,074	0,011	0,071	0,010	8,161
<b>OL</b>	0,766	1,384	0,162	0,606	0,111	0,016	0,082	0,011	0,061	0,011	0,030	0,004	0,029	0,005	3,275
<b>Moy. VP</b>	1,414	2,433	0,275	1,009	0,183	0,025	0,126	0,017	0,101	0,019	0,052	0,008	0,050	0,007	5,718
<b>F</b>															
	Solutions de lessivage des sols de <b>HP</b> , lessivées avec HCl ; cumulé entre T1 et T11, en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ sol														
<b>2,5</b>	0,093	0,152	0,018	0,065	0,014	0,004	0,016	0,003	0,011	0,003	0,007	0,002	0,007	0,002	0,396
<b>7,5</b>	0,132	0,227	0,025	0,092	0,019	0,004	0,022	0,003	0,015	0,003	0,009	0,001	0,008	0,001	0,561
<b>15</b>	0,113	0,193	0,023	0,079	0,017	0,004	0,019	0,004	0,014	0,003	0,008	0,002	0,008	0,002	0,489
<b>30</b>	0,038	0,072	0,008	0,032	0,007	0,002	0,008	0,001	0,006	0,001	0,003	0,000	0,003	0,000	0,182
<b>50</b>	0,022	0,046	0,006	0,022	0,006	0,002	0,007	0,001	0,005	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,125
<b>70</b>	0,022	0,046	0,005	0,021	0,006	0,001	0,007	0,001	0,006	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000	0,122
<b>G</b>															
	Solutions de lessivage des sols de <b>VP</b> , lessivées avec HCl ; cumulé entre T1 et T11, en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ sol														
<b>2,5</b>	0,070	0,130	0,016	0,058	0,013	0,004	0,016	0,003	0,012	0,002	0,006	0,001	0,006	0,001	0,337
<b>7,5</b>	0,106	0,207	0,023	0,089	0,019	0,005	0,024	0,004	0,017	0,003	0,009	0,001	0,009	0,001	0,517
<b>15</b>	0,101	0,208	0,024	0,090	0,020	0,005	0,022	0,004	0,016	0,003	0,009	0,002	0,008	0,002	0,515
<b>30</b>	0,019	0,049	0,005	0,022	0,006	0,001	0,007	0,001	0,005	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000	0,123
<b>50</b>	0,020	0,052	0,007	0,026	0,008	0,002	0,009	0,002	0,006	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,141
<b>70</b>	0,029	0,074	0,009	0,037	0,011	0,002	0,013	0,002	0,009	0,001	0,004	0,001	0,003	0,000	0,194
<b>H</b>															
	Solutions de lessivage des sols de <b>VP</b> , lessivées avec l'acide oxalique ; cumulé entre T1 et T11, en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ sol														
<b>2,5</b>	0,071	0,130	0,016	0,058	0,013	0,004	0,016	0,003	0,012	0,003	0,007	0,001	0,006	0,001	0,339
<b>7,5</b>	0,123	0,243	0,027	0,103	0,022	0,006	0,028	0,004	0,019	0,003	0,010	0,001	0,010	0,001	0,601
<b>15</b>	0,134	0,277	0,032	0,119	0,027	0,007	0,030	0,005	0,021	0,004	0,011	0,002	0,010	0,002	0,680
<b>30</b>	0,126	0,285	0,031	0,123	0,030	0,007	0,036	0,006	0,024	0,004	0,011	0,001	0,010	0,001	0,697
<b>50</b>	0,139	0,348	0,037	0,150	0,039	0,009	0,047	0,007	0,030	0,005	0,013	0,002	0,011	0,002	0,840
<b>70</b>	0,141	0,353	0,040	0,163	0,044	0,010	0,053	0,008	0,034	0,005	0,013	0,002	0,011	0,002	0,878

Prof. moy.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
I	Sol total après lessivage avec HCl pour le site <b>HP</b> , en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sol}}$														
2,5	9,38	19,19	2,24	8,01	1,54	0,17	1,09	0,16	0,88	0,16	0,41	0,06	0,41	0,06	43,76
7,5	14,24	29,53	3,43	12,11	2,40	0,23	1,60	0,23	1,22	0,22	0,58	0,09	0,62	0,09	66,60
15	14,87	31,06	3,59	12,85	2,58	0,25	1,79	0,26	1,43	0,26	0,67	0,11	0,69	0,10	70,51
30	15,64	32,68	3,81	13,33	2,68	0,25	1,80	0,25	1,37	0,24	0,61	0,10	0,64	0,09	73,49
50	13,12	27,47	3,20	11,59	2,30	0,25	1,61	0,23	1,26	0,22	0,58	0,09	0,61	0,09	62,62
70	13,54	29,11	3,37	12,19	2,46	0,26	1,78	0,27	1,49	0,26	0,65	0,10	0,65	0,10	66,24
J	Sol total après lessivage avec HCl pour le site <b>VP</b> , en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sol}}$														
2,5	11,12	22,95	2,69	9,77	1,77	0,25	1,24	0,18	1,07	0,22	0,61	0,09	0,64	0,10	52,70
7,5	20,99	43,69	5,02	18,29	3,33	0,42	2,24	0,32	1,89	0,39	1,11	0,18	1,19	0,18	99,26
15	17,24	36,21	4,19	15,19	2,75	0,35	1,80	0,25	1,48	0,29	0,82	0,13	0,88	0,13	81,71
30	17,98	38,12	4,41	15,85	2,96	0,33	1,89	0,27	1,56	0,30	0,85	0,13	0,92	0,14	85,71
50	15,05	31,99	3,72	13,49	2,61	0,30	1,77	0,28	1,76	0,38	1,06	0,16	1,05	0,15	73,77
70	16,98	35,98	4,19	15,23	2,89	0,32	1,86	0,27	1,53	0,29	0,80	0,12	0,83	0,13	81,43
K	Sol total après lessivage avec l'acide <b>oxalique</b> pour le site <b>VP</b> , en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sol}}$														
2,5	12,23	25,08	2,93	10,64	1,92	0,26	1,32	0,19	1,16	0,24	0,66	0,10	0,72	0,11	57,57
7,5	20,64	43,09	4,97	17,95	3,32	0,43	2,22	0,31	1,83	0,38	1,06	0,16	1,13	0,17	97,66
15	20,40	42,84	4,90	17,82	3,24	0,41	2,20	0,31	1,86	0,38	1,09	0,17	1,18	0,18	97,00
30	18,99	40,78	4,69	16,98	3,15	0,35	1,95	0,27	1,54	0,30	0,83	0,13	0,87	0,13	90,97
50	17,80	37,64	4,35	15,69	2,94	0,32	1,85	0,25	1,40	0,27	0,72	0,11	0,76	0,11	84,21
70	16,92	36,14	4,22	15,27	2,93	0,31	1,87	0,25	1,37	0,25	0,67	0,10	0,70	0,10	81,11

Prof. moy.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
<b>L</b>	Argiles pour le site <b>HP</b> , en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sub>sol</sub>														
<b>2,5</b>	6,05	12,70	1,43	4,95	0,90	0,09	0,58	0,08	0,46	0,08	0,24	0,04	0,24	0,04	27,87
<b>7,5</b>	2,56	5,10	0,58	2,05	0,39	0,04	0,25	0,04	0,20	0,04	0,10	0,01	0,10	0,01	11,47
<b>15</b>	1,69	3,18	0,37	1,28	0,25	0,03	0,18	0,03	0,15	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	7,34
<b>30</b>	1,46	3,03	0,34	1,27	0,25	0,04	0,18	0,03	0,15	0,03	0,07	0,01	0,06	0,01	6,92
<b>50</b>	1,54	3,04	0,34	1,22	0,25	0,03	0,18	0,03	0,16	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	7,00
<b>70</b>	1,00	2,05	0,23	0,83	0,18	0,03	0,14	0,02	0,13	0,02	0,05	0,01	0,05	0,01	4,73
<b>M</b>	Argiles pour le site <b>VP</b> , en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sub>sol</sub>														
<b>2,5</b>	7,24	15,09	1,69	6,04	1,04	0,15	0,65	0,09	0,48	0,09	0,26	0,04	0,26	0,04	33,18
<b>7,5</b>	4,03	8,37	0,95	3,42	0,60	0,09	0,37	0,05	0,27	0,05	0,13	0,02	0,14	0,02	18,50
<b>15</b>	1,65	3,34	0,38	1,40	0,26	0,04	0,18	0,03	0,16	0,03	0,08	0,01	0,08	0,01	7,65
<b>30</b>	2,33	4,54	0,50	1,76	0,36	0,04	0,25	0,04	0,21	0,04	0,10	0,01	0,10	0,01	10,30
<b>50</b>	1,52	3,11	0,35	1,29	0,26	0,04	0,18	0,03	0,16	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	7,14
<b>70</b>	1,42	2,98	0,34	1,25	0,27	0,04	0,20	0,03	0,17	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	6,88

## 2.4. Normalisation des concentrations et choix de la référence

Les concentrations en terres rares dans les échantillons de solutions de lessivage et dans les différents compartiments du sol étudiés doivent être normalisées par rapport à une référence pour lisser le spectre mais aussi pour pouvoir comparer et discuter les données entre elles. Dans notre cas, nous avons choisi de normaliser les concentrations par les sols totaux initiaux de la même profondeur. Ainsi, les échantillons de lessivages, d'argiles, de la phase échangeable, des litières et des sols finaux de l'horizon 00-05 cm sont normalisés par rapport au sol total initial de l'horizon 00-05 cm.

## 2.5. Distribution des terres rares dans les litières

Les concentrations en REE dans les litières sont normalisées par rapport aux concentrations mesurées dans le sol total pour l'horizon 00-05 cm, pour chacune des parcelles étudiées. La Figure 75 présente les concentrations normalisées pour les litières OF-OH et les litières OL des profils VP et HP.

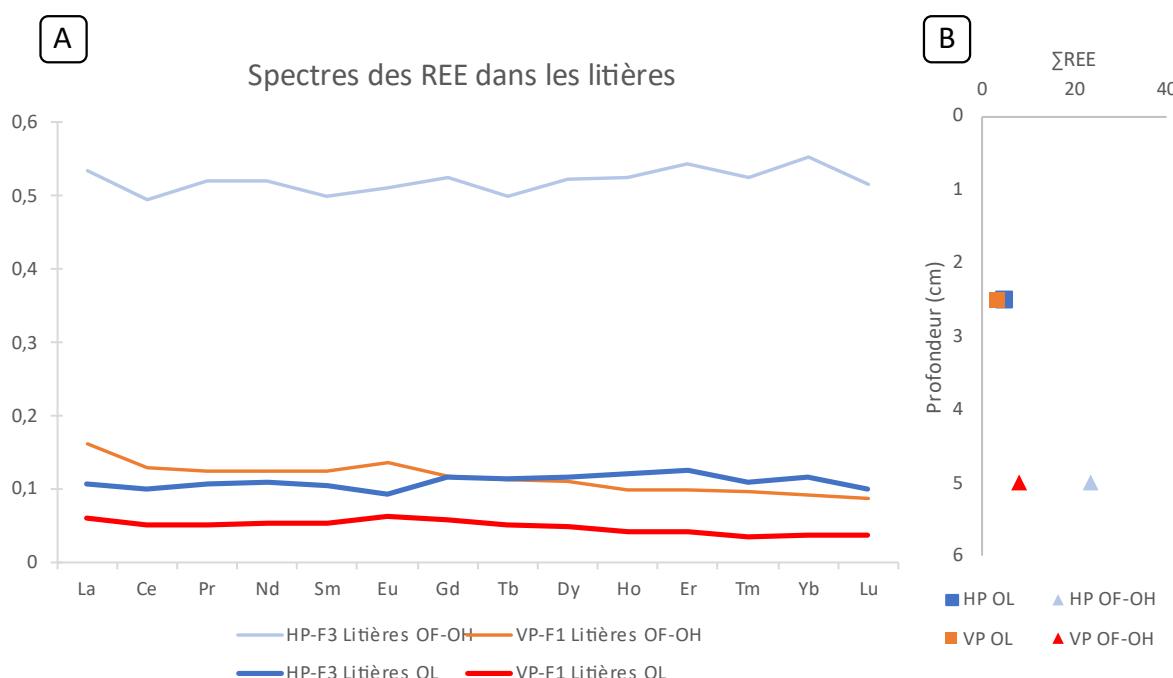


Figure 75: Spectres des terres rares dans les litières de VP et de HP. A) Spectres des REE. Les concentrations sont normalisées par rapport aux concentrations en REE dans le sol pour l'horizon 00-05 cm. B) Sommes des REE dans les litières de HP et VP, exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  litière.

Les litières présentent des spectres similaires, très plats donc très peu fractionnés par rapport au matériel de référence qui sont les sols de surface de la parcelle correspondante. Les litières sont normalisées avec le sol de l'horizon 00-05 cm, ce qui indique que les litières et les sols de surface (0-5cm) ont des spectres de REE très proches. Deux hypothèses sont possibles :

- Soit les végétaux prennent les terres rares des sols des horizons 0-5cm et les terres rares ne sont pas fractionnées durant la circulation de la sève brute (depuis les racines vers les feuilles). Cependant, nous savons que les profondeurs de plus grande densité racinaire correspondent à 30-50cm, dont les sols ont des spectres différents.
- Soit les sols impriment les terres rares provenant des litières, c'est-à-dire que les terres rares des sols de surface proviennent majoritairement de la dégradation de l'humus. Ce qui est en accord avec la forte teneur en MO de ces horizons.

Ainsi, les sols des horizons de surface, riches en matière organique, sont fortement influencés par les litières, en particulier leur distribution des terres rares. Cela montre que les phases porteuses des REE

dans l'horizon 00-05 cm sont majoritairement des acides organiques provenant de la dégradation de la litière ou les terres rares dissoutes de l'humus qui se seraient réadsorbées sur les surfaces des argiles et des oxyhydroxydes.

On peut faire l'hypothèse que les terres rares provenant de la dégradation de l'humus vont s'accumuler dans l'horizon superficiel soit en se complexant avec la matière organique ou les oxyhydroxydes de Fe, soit en étant intégrées dans les argiles pédogénétiques soit en s'adsorbant sur le complexe argilo-humique.

Par ailleurs, ces horizons sont très riches en matière organique (environ 40%), issues de la décomposition de la végétation, on peut donc supposer que la dégradation de la végétation impose la composition des terres rares dans les horizons de surface.

## 2.6. Distribution des terres rares dans l'échangeable

Pour les solutions échangeables, les REE analysées étaient en-dessous des seuils de détection. Pour tout de même avoir une idée des spectres de terres rares de cette fraction, nous avons pris en compte d'anciens échantillons d'une fosse issus du même site VP. Ces échantillons datent de 2004, et leurs fractions échangeables ont été analysés en 2015 par l'INRA (pour extraire les solutions) et le LHYGES (pour les analyses ICP-MS). Chaque échantillon a été normalisé par rapport à la concentration du sol total à la profondeur correspondante Figure 76. La similitude des sommes des terres rares entre les analyses de 2015 et 2017 confirme le bien-fondé de cette approximation (Figure 76).

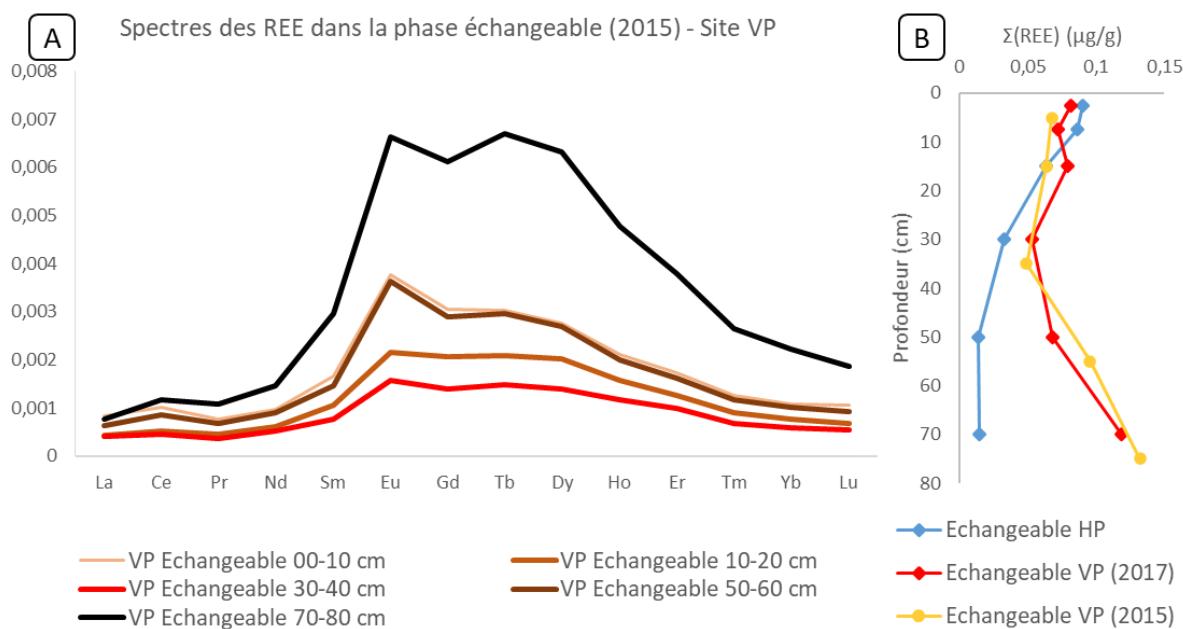


Figure 76: (A) Spectres des terres rares normalisés par rapport au sol total à la profondeur correspondante dans la phase échangeable en fonction de la profondeur pour le site VP. (B) Sommes des REE en fonction de la profondeur pour le site HP et le site VP (échantillon de 2015 et 2017).

La répartition des terres rares dans la phase échangeable évolue avec la profondeur. On observe une diminution progressive des teneurs avec la profondeur le long du profil HP, alors que les teneurs sont assez stables sur les 35 premiers cm dans le profil sous VP puis les concentrations augmentent (Figure 76).

On observe un enrichissement assez systématique en terres rares moyennes, ainsi qu'une anomalie légère en Eu par rapport au sol correspondant. De plus, le rapport HREE/LREE varie entre 1,3 à 00-05 cm et 2,2 à 60-80 cm, suggérant un lessivage préférentiel des terres rares lourdes en profondeur plus prononcé qu'en surface sur le site VP.

### 2.7. Concentrations en terres rares dans le sol après lessivage

Nous avons observé un lessivage préférentiel systématique des terres rares au cours de l'expérimentation (Figure 74). La Figure 77 montre les spectres de terres rares des sols, obtenus après la fin des expérimentations, normalisés par les sols initiaux aux mêmes profondeurs. On observe une forte variabilité en fonction des profondeurs mais aussi de l'agent d'extraction (acide chloridrique ou oxalique). Il ne s'agit donc pas d'une simple dissolution congruente du sol initial puisque les spectres ne sont pas plats. Étant donné les grandes différences de spectres on voit aussi que les processus de fractionnement ou les sources ne sont pas les mêmes, ou en tous les cas, ne contribuent pas de la même manière dans les différents horizons. Ces variations peuvent sans doute s'expliquer principalement par la variation de la nature des différents horizons de sols avec des caractéristiques et des teneurs différentes en matière organique, minéraux primaires et argiles.

Nous avons vu par exemple que même les signatures en terres rares des argiles au sein d'un même profil montraient des différences importantes en termes de sommes des terres rares, mais aussi de spectres (Figure 73).

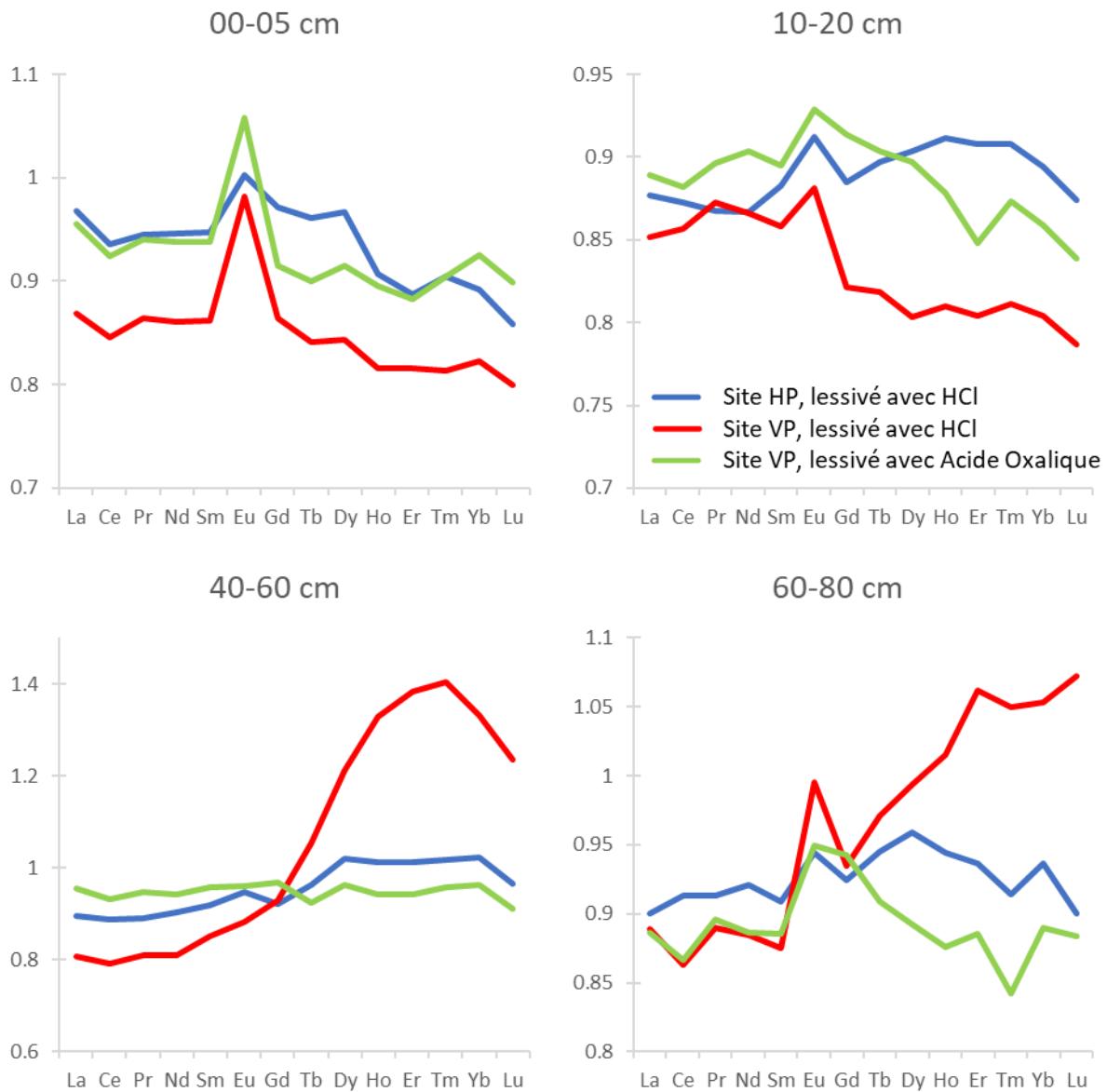


Figure 77: Répartition des terres rares dans les sols après lessivage, normalisée par rapport à l'échantillon de sol total initial de même profondeur. En bleu, le sol de HP lessivé avec HCl, en rouge le sol de VP lessivé avec HCl et en vert le sol de VP lessivé avec l'acide oxalique.

La Figure 77 montre que le lessivage des terres rares des sols (des deux sites et avec les deux acides) n'a pas été homogène quels que soient les sols étudiés et que par ailleurs il y a plusieurs types de fractionnement entre sols initiaux et sols finaux.

Tous les horizons montrent une anomalie positive en Eu dans les sols finaux par rapport aux sols initiaux que nous proposons d'interpréter comme un enrichissement relatif en feldspath potassique par rapport aux autres minéraux. Cependant cette anomalie diminue avec la profondeur, en même temps que la proportion de minéraux primaires augmente.

Pour les sols d'HP les spectres sont les plus plats, sauf pour l'échantillon 0-5cm de profondeur où le spectre est appauvri en HREE, signifiant un lessivage préférentiel de celles-ci. Les variations mesurées sont faibles.

Pour les sols de VP on observe des différences importantes entre les spectres des sols finaux ayant été lessivés avec HCl et ceux ayant été lessivés avec l'acide oxalique, et ces différences s'amplifient avec la profondeur (Figure 77).

Pour les sols de surface (00-05cm et 05-10cm) les sols lessivés avec l'acide oxalique ont perdu moins de terres rares et celles-ci présentent des spectres assez similaires à ceux des mêmes sols lessivés avec HCl. Nous avons vu que la source principale en terres rares des sols superficiels semble être l'humus. Nous pouvons donc proposer que le lessivage des terres rares de la matière organique est globalement homogène d'un sol à l'autre et que l'agent d'extraction (acide minéral vs organique) influence peu ces processus. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle, dans les sols superficiels, la source des REE est similaire sous épicéas et sous hêtres, c'est-à-dire la matière organique.

Pour les sols inférieurs à 40cm, les différences entre les sols soumis aux deux acides sont importantes avec un très net et important enrichissement en terres rares lourdes dans les sols VP-HCl par rapport aux sols VP-Oxalique (Figure 77). L'étude des solutions de lessivage peut aider à interpréter ces différences.

## 2.8. Évolution temporelle des terres rares dans les solutions de lessivage

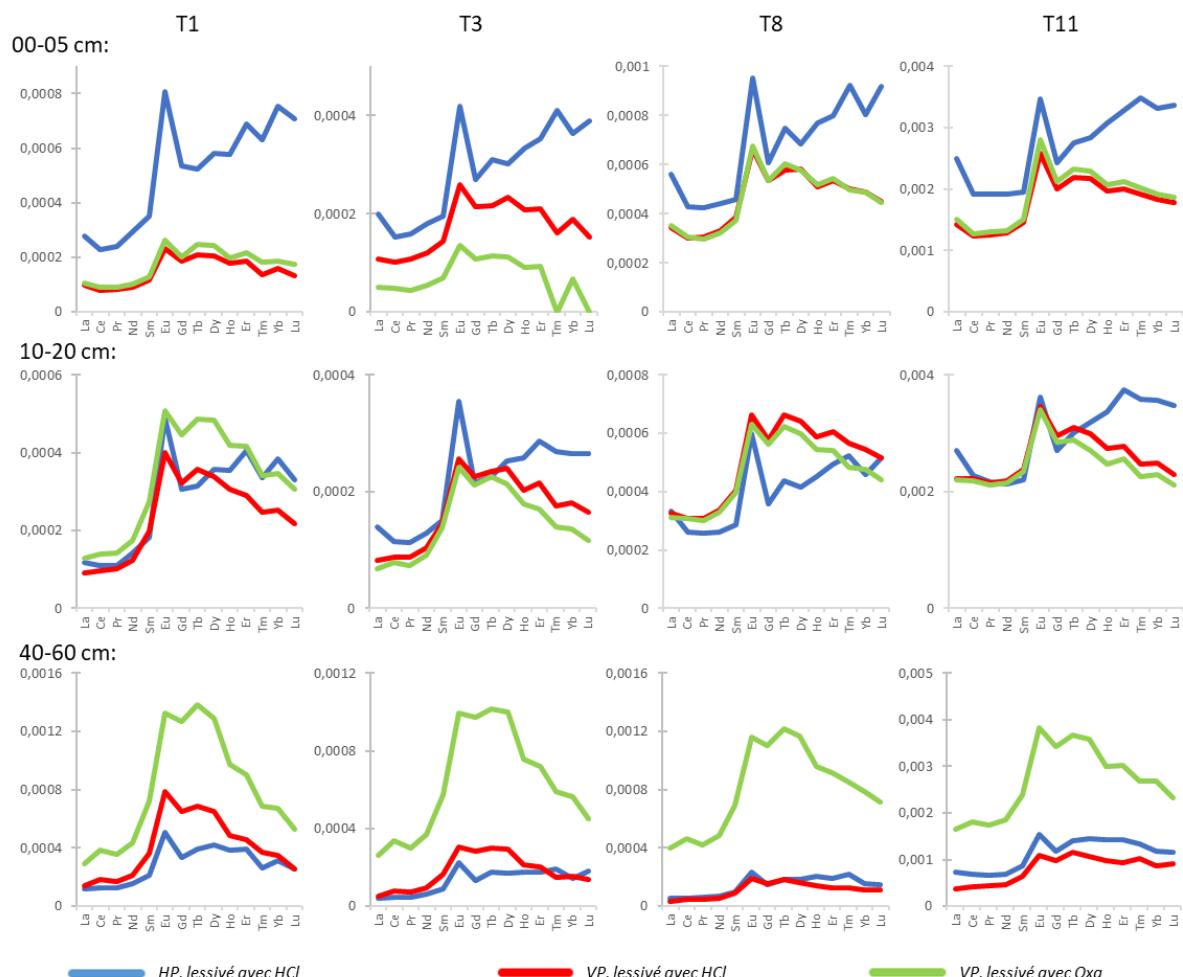


Figure 78: Spectres en REE des solutions de lessivage analysées à différents temps (T1: 13 heures, T3: 3 jours, T8 : 28 jours et T11 : 150 jours). Les concentrations en REE sont normalisées par rapport à la concentration du sol total de l'horizon correspondant.

Les concentrations en terres rares ont été mesurées sur les solutions issues des expérimentations à chacune des 11 étapes de l'expérience. Pour simplifier la lecture nous avons représenté les spectres des solutions lors de 4 temps représentatifs et à 3 profondeurs différentes, pour les expériences avec l'acide chlorhydrique (VP et HP) et oxalique (VP ; Figure 78).

On observe des différences entre les lessivats issus des deux sites, le type d'acide utilisé pour le lessivage, le temps de lessivage et la profondeur du sol lessivé.

- Site de la hétraie HP :

Pour le site de la hétraie, on observe une plus faible variation dans le temps des allures des spectres de lessivage entre le début et la fin de l'expérience que pour VP. Les spectres sont caractérisés par des anomalies très importantes en Eu, un appauvrissement en LREE et un enrichissement en HREE par rapport au sol initial. Les valeurs de Eu/Eu\* et HREE/LREE sont globalement nettement plus élevées que pour VP (HREE/LREE en moyenne 2,3 pour HP et 1,6 pour VP).

Le fait que ces spectres soient relativement homogènes au cours du temps semble signifier une source de terre rare assez stable dans le temps, c'est-à-dire que la source des terres rares, même si elle change d'un horizon à l'autre, ne semble pas beaucoup varier entre le début et la fin de l'expérience. Ceci pourrait s'expliquer par une source principale, riche en REE qui contrôlerait le lessivage des REE en solution. Cette source présente donc une anomalie positive en Eu et un enrichissement en HREE par rapport au sol brut.

- Site sous épicéas VP :

Les spectres des solutions d'acide chlorhydrique et oxalique sont nettement différents pour les expériences avec les sols à 40-60 cm alors qu'ils sont assez similaires pour les sols de surface (00-05 cm et 10-20 cm), et ceci dès le début de l'expérience.

Avec les sols de surface (entre 0 et 10 cm de profondeur) les acides lessivent des terres rares présentant une anomalie positive en Eu (mais plus faible que sous HP, Figure 59) et un appauvrissement en LREE comme avec les sols correspondant d'HP. Mais contrairement à HP, il y a un appauvrissement en HREE par rapport aux MREE. Ainsi la source des terres rares lessivées sous VP n'est pas la même que sous HP. Les spectres des litières sont relativement plats quand les REE sont normalisées aux sols de surface. Les terres rares dans les solutions d'extraction ne peuvent pas provenir principalement de la matière organique. Les sommes en REE cumulées sur les 11 temps montrent des valeurs équivalentes avec HCl ou l'acide oxalique (Tableau 45, G et H) pour les sols superficiels.

Dans les sols plus profonds, les spectres des solutions sont différents pour l'acide chlorhydrique et oxalique (Figure 78), avec notamment des teneurs bien plus importantes de terre rares lessivées avec l'acide oxalique ( $\Sigma\text{REE} = 0,697$  à  $8,878 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{sol}$ ).

D'un point de vue global les spectres des lessivats avec les sols de VP se caractérisent par un net enrichissement en terres rares moyennes (MREE) à partir de 10 cm de profondeur et cet enrichissement est bien plus prononcé avec l'acide oxalique qu'avec l'acide chlorhydrique dans les sols plus profonds (Figure 78).

Ces allures de spectres enrichis en MREE ne ressemblent ni à ceux des argiles, ni à ceux de l'humus, mais se rapprochent des spectres des fractions échangeables des sols (protocole avec la cobaltihexamine ; Figure 76). On peut donc émettre l'hypothèse que les terres rares des lessivats proviendraient, au moins en partie, de la fraction échangeable des sols. Ainsi les terres rares lessivées des sols au cours de nos expériences sont probablement désorbées des surfaces du complexe argilo-humique des sols.

Cependant, les anomalies positives en Eu et les enrichissements observés en LREE et HREE pour certains spectres pourraient provenir des argiles qui présentent aussi ces caractéristiques (Figure 73).

Ainsi les terres rares obtenues dans les solutions d'expérimentation, sous VP ou sous HP, pourraient s'expliquer par un mélange entre la phase échangeable et les argiles.

### 2.9. Comparaison des différents pôles

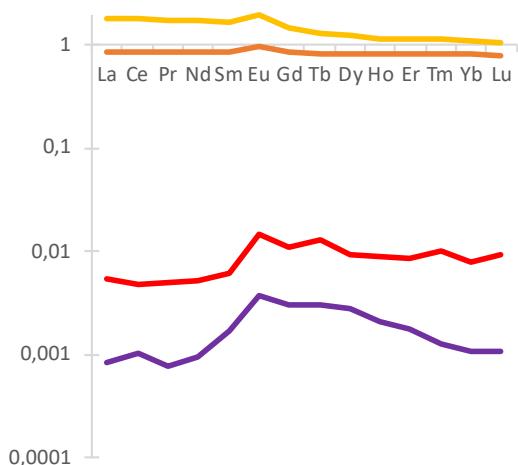
Pour vérifier l'hypothèse précédente et essayer d'identifier/confirmer les pôles responsables de la signature en terres rares des solutions expérimentales, nous avons représenté sur un même graphe (Figure 79) :

- Le sol total après lessivage
- Les argiles
- Les concentrations lessivées cumulées sur les 11 temps de prélèvement réalisés lors des expériences de lessivage avec HCl et l'acide oxalique
- La phase échangeable.

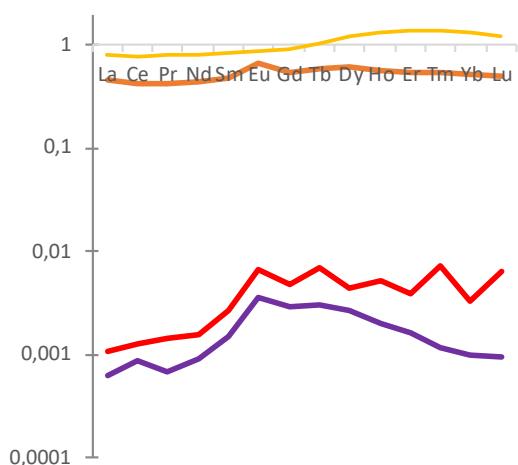
Chaque pôle est normalisé par rapport à la concentration en REE du sol total à la profondeur correspondante. Il n'a été possible de faire cette figure que pour les sols de VP car c'est le seul cas où nous avons les teneurs en terres rares complètes dans la phase échangeable (cf. plus haut). Les différents pôles sont représentés dans la Figure 79.

### A: Lessivage des sols à l'acide chlorhydrique

00-05 cm

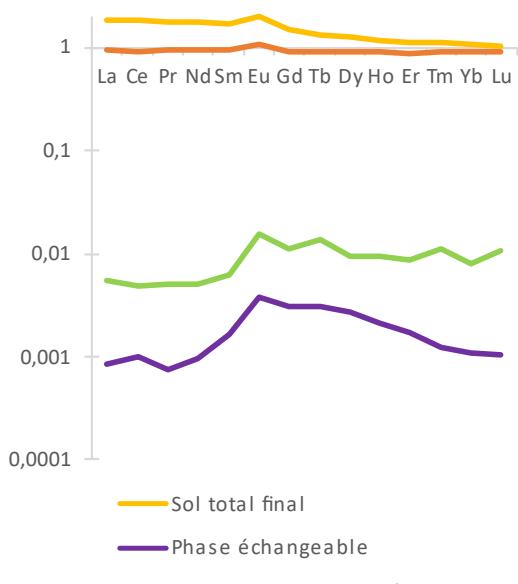


40-60 cm



### B: Lessivage des sols à l'acide oxalique

00-05 cm



40-60 cm

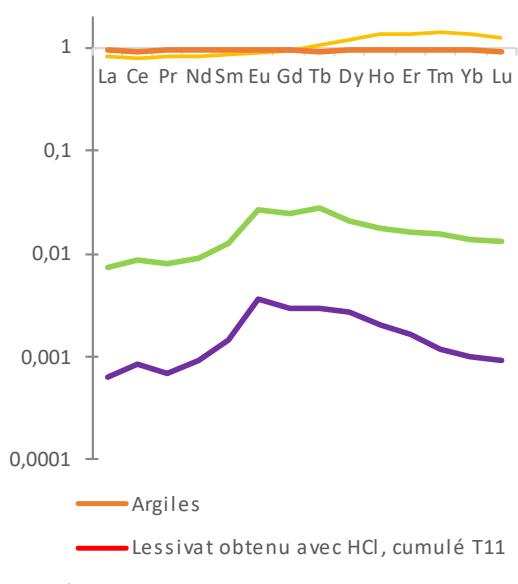


Figure 79: Spectres en REE pour le sol total après lessivage, les argiles, l'échangeable et les concentrations lessivées (cumulées T11), normalisées par rapport à la concentration dans le sol total initial pour le site VP. Les ratios sont présentés en échelle log. A) représente les sols de VP lessivés avec de l'acide chlorhydrique et B) représente les sols de VP lessivés avec de l'acide oxalique.

Pour chacune des figures on constate que le spectre des solutions lessivées cumulées se situe entre celui de la fraction échangeable et des argiles, avec une influence plus grande de la fraction échangeable, confirmant ce qui a été proposé plus haut. Tous les spectres des lessivats présentent une anomalie positive significative en Eu.

Celle-ci peut s'expliquer par deux hypothèses. La première est qu'il existe lors du lessivage un processus qui favorise la dissolution de l'Eu. Dans ce cas-là, le sol total final devrait enregistrer ce

processus en montrant un déficit en Eu par rapport au sol initial, ce qui n'est pas le cas (Figure 77 et Figure 79).

La seconde hypothèse est que les terres rares extraites proviennent des phases portant cette anomalie positive en Eu. On retrouve la signature de la phase échangeable dans le spectre de lessivage, que ce soit pour les expériences réalisées avec l'acide oxalique ou avec l'acide chlorhydrique, notamment au niveau de l'anomalie en Eu, ce qui confirmerait cette hypothèse.

Dans ce cas-là, les spectres des sols après lessivage devraient être complémentaires des sols initiaux moins celui des lessivats. Mais comme les concentrations lessivées en REE sont beaucoup plus faibles que celles mesurées dans le réservoir initial (sol initial), leurs impacts sont négligeables sur le spectre des sols après lessivage.

Par ailleurs, les sols finaux sont tout de même moins concentrés en terres rares que les sols initiaux, illustrant qu'une part de ces terres rares est bien partie en solution. Comme certaines phases ont été dissoutes préférentiellement, les spectres des terres rares des sols finaux peuvent être différents des sols initiaux.

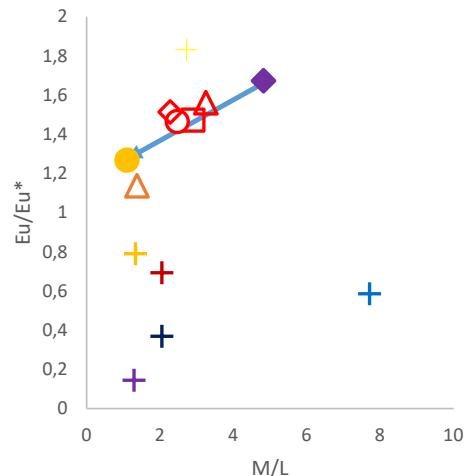
## 2.10. Evolution de l'anomalie en europium en fonction du rapport MREE/LREE

Deux sources principales pour les terres rares en solutions ont été identifiées, la phase échangeable et les argiles, notamment grâce aux caractéristiques suivantes :

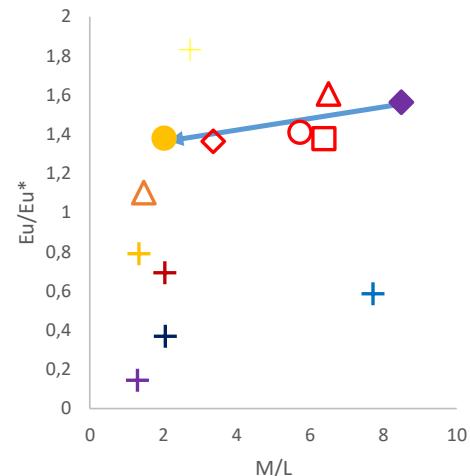
- L'anomalie en europium
- L'enrichissement en terres rares moyennes que l'on peut représenter par le rapport MREE/LREE

Ceci s'observe très bien si l'on représente les différents compartiments du sol avec les solutions expérimentales dans un graphe Eu/Eu\* vs MREE/LREE (Figure 80, uniquement faisable pour les expérimentations avec VP puisque pour HP les solutions échangeables étaient sous la limite de détection analytique, cf. plus haut). En effet on voit que les solutions de lessivage des sols aux différents temps d'expérimentation s'alignent relativement bien entre les pôles des fractions échangeables et des argiles (Figure 80).

### Eu/Eu\* vs M/L pour VP 00-05 cm



### Eu/Eu\* vs M/L pour VP pour 60-80 cm



- VP-F1 Argiles
- ▲ VP-HCl T1
- VP-HCl T3
- VP-HCl T8
- ◆ VP-HCl T11
- △ VP-HCl Sol total final
- ◆ VP Echangeable
- + Granite HPT
- + Granite CA
- + VP Plagioclase
- + VP Apatite
- + VP Muscovite
- + VP Biotite

Figure 80: Evolution du rapport Eu/Eu\* en fonction du rapport MREE/LREE pour le site des épicéas à différentes profondeurs. La flèche bleue représente l'évolution temporelle. Les minéraux sont issus de (Aubert, 2001). VP CA désigne un autre granite plus hydrothermalisé que le granite HPT.

Ni l'apatite, ni aucun autre minéral, ni aucun des deux granites ne semblent représenter un pôle de mélange. Par ailleurs, si on regarde l'évolution au cours du temps, on observe un déplacement des solutions de lessivage (de T1, T3, T8 puis T11, représenté par une flèche bleue dans la Figure 80) du pôle échangeable vers le pôle argile quand le temps de lessivage augmente.

On peut alors proposer que les lanthanides des solutions de lessivage résultent principalement de la fraction échangeable et des argiles dont les proportions évoluent au cours du temps avec une augmentation de la contribution des argiles au fur et à mesure.

Pour quantifier une contribution théorique extrapolée des deux pôles (argiles et échangeable) pour chacune des solutions de lessivage aux différents temps, on calcule la projection orthogonale du point de mesure correspondant aux concentrations de lessivage sur la droite reliant le pôle argile et le pôle échangeable. Plus cette projection est proche d'un pôle, plus la participation de ce pôle est importante lors du lessivage. L'originalité de cette approche est que pour chaque horizon nous avons la phase échangeable et les argiles correspondants, ce qui contraint mieux le modèle et le rend plus précis.

Le taux de participation du pôle échangeable est calculé avec la formule suivante :

$$\tau_{échangeable}(\%) = \frac{a^2 - b^2 + c^2}{2a} \times \frac{100}{a}$$

Avec :

$$a = \sqrt{(Eu/Eu_{argile}^* - Eu/Eu_{échangeable}^*)^2 + (M/L_{argile} - M/L_{échangeable})^2}$$

$$b = \sqrt{(Eu/Eu_{lessivage}^* - Eu/Eu_{échangeable}^*)^2 + (M/L_{lessivage} - M/L_{échangeable})^2}$$

$$c = \sqrt{(Eu/Eu_{argile}^* - Eu/Eu_{lessivage}^*)^2 + (M/L_{argile} - M/L_{lessivage})^2}$$

Eu/Eu\*

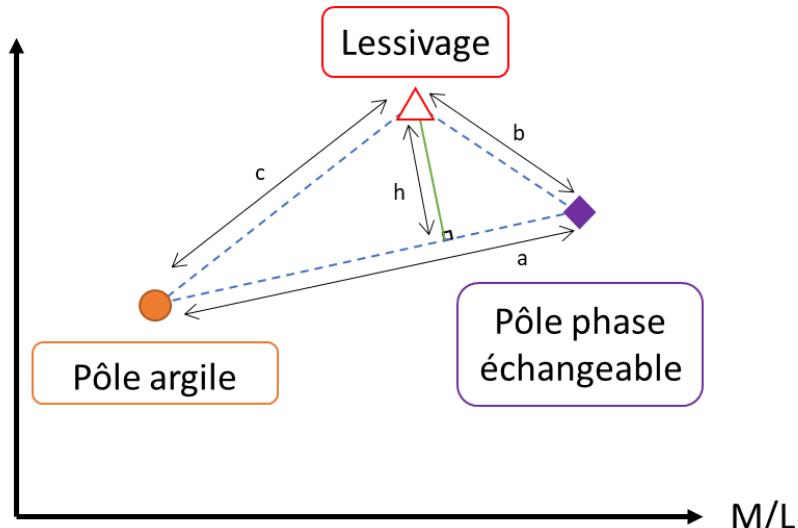


Figure 81: Illustration des différents pôles et des valeurs de  $a$ ,  $b$  et  $c$  détaillées dans l'équation ci-dessus. Le point lessivage est projeté orthogonalement sur la droite reliant le pôle argile avec le pôle échangeable.

Ce calcul est réalisé en partant de l'hypothèse que le mélange théorique entre ces deux pôles est linéaire, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Les résultats pour le site VP sont donnés dans le Tableau 46 pour les solutions de lessivage dans les expérimentations avec l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique.

Tableau 46: Taux de contribution du pôle échangeable à la composition des solutions de lessivage pour les sols de VP en fonction de l'anomalie en Eu et du rapport M/L.

Profondeur	T1	T3	T8	T11
<b><math>\tau</math> (%) échangeable pour les solutions de VP lessivé avec HCl</b>				
<b>00-05</b>	58	48	37	31
<b>05-10</b>	83	54	39	28
<b>10-20</b>	76	49	26	8
<b>20-40</b>	117	123	102	43
<b>40-60</b>	98	104	89	43
<b>60-80</b>	69	67	57	20
<b><math>\tau</math> (%) échangeable pour les solutions de VP lessivé avec l'acide Oxalique</b>				
<b>00-05</b>	59	58	37	33
<b>05-10</b>	80	61	38	26
<b>10-20</b>	71	57	24	6
<b>20-40</b>	103	91	51	29
<b>40-60</b>	85	67	45	24
<b>60-80</b>	61	42	29	14

On observe une diminution systématique de la part de l'échangeable dans les solutions de lessivage au cours du temps de l'expérimentation, ce qui pourrait s'expliquer par l'épuisement progressif de ce réservoir et la mobilisation des argiles qui s'altèrent de plus en plus au cours du temps. Ceci est en accord avec les hypothèses proposées à partir des études isotopiques en Sr. Cependant, la part de l'échangeable reste significative même au temps final T11.

Cette diminution est plus prononcée pour les horizons les plus profonds (58 à 31 % pour l'horizon 00-05 cm contre 70 à 20 % seulement pour l'horizon 60-80 cm). En effet, la CEC étant plus importante en surface cela peut suggérer un réservoir plus grand qui s'épuise moins vite.

On remarque également que pour certains horizons, entre 20 et 60 cm, les pourcentages sont supérieurs à 100%. En effet, ces solutions de lessivage possèdent un rapport M/L légèrement plus élevé que le pôle échangeable de cet horizon, cela donne donc des coordonnées au-dessus du point de référence du pôle échangeable et donc mathématiquement une projection supérieure à 1, soit plus de 100%. Cela n'a évidemment pas de sens et doit être interprété plutôt comme une contribution très forte du pôle échangeable.

On observe qu'avec l'acide oxalique la contribution du pôle échangeable s'épuise plus vite qu'avec HCl, surtout en dessous de 20 cm de profondeur. Cela peut s'expliquer par une extraction plus importante des lanthanides avec l'acide oxalique (*cf* chapitre 4) et des SREE plus élevées dans les lessivats avec l'acide oxalique, là aussi surtout significatif au-dessous de 20 cm (Figure 78).

Dans un premier temps, la phase échangeable influence beaucoup la composition des solutions de lessivage. Avec le temps, la phase échangeable s'épuise et l'altération des minéraux, processus plus lent, prend progressivement plus d'importance. Ces phases minérales semblent être principalement des argiles, possédant une concentration importante en REE (Figure 74). C'est pourquoi on observe une décroissance de l'importance du pôle échangeable avec le temps dans le Tableau 46. Cela rejoint le scénario proposé à partir des signatures des isotopes du Sr et discuté dans le chapitre 5.

### 3. Conclusion

Les terres rares se sont avérées être un traceur pertinent pour l'étude de la réactivité des sols. Nous avons pu identifier deux principaux pôles contributeurs (fraction échangeable et argiles) et leur cinétique de mobilisation et d'épuisement.

Nous avons constaté que la signature en terres rares des sols des horizons de surface était fortement influencée par la végétation. Les terres rares contenues dans les litières s'accumulent dans les sols organiques.

Durant les expériences de lessivages en laboratoire nous avons observé un lessivage préférentiel des terres rares puisque les sols finaux ont des teneurs plus faibles que les sols initiaux.

Les signatures des solutions de lessivage montrent une grande hétérogénéité entre les profils (VP vs HP), mais aussi en fonction de la profondeur et des acides utilisés. En surface les teneurs et REE sont plus importantes à HP alors que sous 20 cm  $\Sigma$ REE est plus élevée pour les sols de VP. Ceci peut s'expliquer par des teneurs en argiles plus importantes à VP qu'à HP et donc un réservoir échangeable aussi plus grand.

Lors du lessivage par l'acide oxalique, les REE ont un comportement similaire à d'autres éléments comme le Fe, ce qui indique que les REE sont sensibles au déplacement d'équilibre par complexation. Ce mécanisme est plus important en-dessous de 40 cm, ce qui correspond à la zone de plus grande densité racinaire pour les deux peuplements.

Les fractionnements des terres rares sont très variables. Les solutions de HP ont des anomalies en Eu et des fractionnements HREE/LREE plus importants qu'à VP.

On peut voir que les anomalies fortes en Eu sont présentes dans la phase échangeable de VP et expliquent les anomalies des solutions d'expérimentations. Nous n'avons pas les teneurs en REE dans les fractions échangeables de HP, donc nous pouvons uniquement faire l'hypothèse qu'elles pourraient être là aussi l'origine de ces anomalies dans le système HP.

Grâce au diagramme Eu/Eu\* en fonction de MREE/LREE (Figure 80), nous avons pu identifier deux principaux pôles pour expliquer les spectres en REE des solutions d'expérimentation : la fraction échangeable et les argiles. Nous avons pu ensuite calculer la contribution de chaque pôle et l'évolution de cette contribution au cours du temps. Dans un premier temps, la phase échangeable est mobilisée rapidement et fournit des terres rares. Avec le temps, le réservoir échangeable s'épuise et des processus plus lents se mettent en place, comme l'altération des argiles. Ce scénario confirme donc celui proposé avec l'isotopie du strontium.

L'utilisation des REE comme traceurs est donc pertinente. Les résultats obtenus sont analogues à l'étude des isotopes du strontium menée dans le chapitre 5. De plus, la mise en place d'analyse de REE dans les différents compartiments du sol est moins contraignante et moins chronophage que l'isotopie du Sr, ce qui en fait une bonne alternative.

## Bibliographie

Alshameri, Aref, Hongping He, Chen Xin, Jianxi Zhu, Wei Xinghu, Runliang Zhu, and Hailong Wang. 2019. "Understanding the Role of Natural Clay Minerals as Effective Adsorbents and Alternative Source of Rare Earth Elements: Adsorption Operative Parameters." *Hydrometallurgy* 185 (May): 149–61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>.

Aubert, Dominique. 2001. "Contribution de l'Altération et Des Apports Atmosphériques Aux Transferts de Matières En Milieu Silicaté : Traçage Par Le Strontium et Les Terres Rares . Cas Du Bassin Versant Du Strengbach (Vosges, France) Par." <https://doi.org/10.1080/01972240701575635>.

Aubert, Dominique, Anne Probst, and Peter Stille. 2004. "Distribution and Origin of Major and Trace Elements (Particularly REE, U and Th) into Labile and Residual Phases in an Acid Soil Profile (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 19 (6): 899–916. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.005>.

Aubert, Dominique, Peter Stille, Anne Probst, François Gauthier-lafaye, Laurent Pourcelot, and Mireille Del Nero. 2002. "Characterization and Migration of Atmospheric REE in Soils and Surface Waters." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (19): 3339–50. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00913-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00913-4).

Balan, Etienne, Daniel R. Neuville, Patrick Trocellier, Emmanuel Fritsch, Jean-Pierre Muller, and Georges Calas. 2001. "Metamictization and Chemical Durability of Detrital Zircon." *American Mineralogist* 86 (9): 1025–33. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-909>.

Bao, Zhiwei, and Zhenhua Zhao. 2008. "Geochemistry of Mineralization with Exchangeable REY in the Weathering Crusts of Granitic Rocks in South China." *Ore Geology Reviews* 33 (3–4): 519–35. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>.

Boulangé, B., and F. Colin. 1994. "Rare Earth Element Mobility during Conversion of Nepheline Syenite into Lateritic Bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil." *Applied Geochemistry* 9 (6): 701–11. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90029-9).

Braun, Jean-Jacques Jacques, Maurice Pagel, Jean-Pierre Pierre Muller, Paul Bilong, Annie Michard, and Bernard Guillet. 1990. "Cerium Anomalies in Lateritic Profiles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (3): 781–95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S).

Braun, Jean-Jacques, Mauric Pagel, Adrie Herbillin, and Christophe Rosin. 1993. "Mobilization and Redistribution of REEs and Thorium in a Syenitic Lateritic Profile: A Mass Balance Study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (18): 4419–34. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90492-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90492-F).

Braun, Jean-Jacques, Jérôme Viers, Bernard Dupré, Mireille Polve, Jules Ndam, and Jean Pierre Muller. 1998. "Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (2): 273–99. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00344-X).

Condie, Kent C. 1991. "Another Look at Rare Earth Elements in Shales." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (9): 2527–31. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90370-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90370-K).

Condie, Kent C., Jessie Dengate, and Robert L. Cullers. 1995. "Behavior of Rare Earth Elements in a Paleoweathering Profile on Granodiorite in the Front Range, Colorado, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (2): 279–94. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00280-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00280-Y).

Coppin, Frédéric, Gilles Berger, Andreas Bauer, Sylvie Castet, and Michel Loubet. 2002. "Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite." *Chemical Geology* 182 (1): 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2).

Davranche, Mélanie, Olivier Pourret, Gérard Gruau, Aline Dia, and Martine Le Coz-Bouhnik. 2005. "Adsorption of REE(III)-Humate Complexes onto MnO<sub>2</sub>: Experimental Evidence for Cerium Anomaly and Lanthanide Tetrad Effect Suppression." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (20): 4825–35. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.005>.

Davranche, Mélanie, Olivier Pourret, Gérard Gruau, Aline Dia, Dan Jin, and Dominique Gaertner. 2008. "Competitive Binding of REE to Humic Acid and Manganese Oxide: Impact of Reaction Kinetics on Development of Cerium Anomaly and REE Adsorption." *Chemical Geology* 247 (1–2): 154–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.010>.

Dia, Aline, Gérard Gruau, Gwenaëlle Olivié-Lauquet, Christine Riou, Jérôme Molénat, and Pierre Curmi. 2000. "The Distribution of Rare Earth Elements in Groundwaters: Assessing the Role of Source-Rock Composition, Redox Changes and Colloidal Particles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (24): 4131–51. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00494-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00494-4).

Fichter, Jörg, Pascal Bonnaud, Marie-Pierre Turpault, and Jacques Ranger. 1998. "Quantitative Determination of Minerals in Acid Forest Soils of Granite." *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde* 161 (2): 129–39. <https://doi.org/10.1002/jpln.1998.3581610208>.

Fichter, Jörg, Marie Pierre Turpault, Etienne Dambrine, and Jacques Ranger. 1998. "Localization of Base Cations in Particle Size Fractions of Acid Forest Soils (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma* 82 (4): 295–314. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00106-7).

Gangloff, Sophie, Stille Peter, Anne Désirée Schmitt, and François Chabaux. 2014. "Impact of Bacterial Activity on Sr and Ca Isotopic Compositions ( $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  and  $\Delta 44/40\text{Ca}$ ) in Soil Solutions (the StrengbachCZO)." *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 109–13. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.038>.

Gangloff, Sophie, Peter Stille, and François Chabaux. 2017. "Weathering Behavior of REE-Y in a Granitic Soil Profile (Case of Strengbach Watershed)." In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 12790.

Gangloff, Sophie, Peter Stille, Marie Claire Pierret, Tiphaine Weber, and François Chabaux. 2014. "Characterization and Evolution of Dissolved Organic Matter in Acidic Forest Soil and Its Impact on the Mobility of Major and Trace Elements (Case of the Strengbach Watershed)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130 (April): 21–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.033>.

Gh'Mari, Abderrahmene El. 1995. "Etude Minéralogique, Pétrophysique et Géochimique de Dynamique d'altération d'un Granite Soumis Aux Dépôts Atmosphériques Acides (Bassin Versant Du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, Bilans et Modélisation."

Goyne, Keith W., Susan L. Brantley, and Jon Chorover. 2010. "Rare Earth Element Release from Phosphate Minerals in the Presence of Organic Acids." *Chemical Geology* 278 (1–2): 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.011>.

Hannigan, Robyn E., and Edward R. Sholkovitz. 2001. "The Development of Middle Rare Earth Element Enrichments in Freshwaters: Weathering of Phosphate Minerals." *Chemical Geology* 175 (3–4): 495–508. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00355-7).

Koppi, Anthony J., Robert Edis, Damien J. Field, Harold R. Geering, David A. Klessa, and David J.H. Cockayne. 1996. "Rare Earth Element Trends and Cerium-Uranium-Manganese Associations in Weathered Rock from Koongarra, Northern Territory, Australia." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (10): 1695–1707. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00047-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00047-6).

Laveuf, C., and S. Cornu. 2009. "A Review on the Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenetic Processes." *Geoderma*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>.

Marsac, Rémi, Mélanie Davranche, Gérard Gruau, and Aline Dia. 2010. "Metal Loading Effect on Rare Earth Element Binding to Humic Acid: Experimental and Modelling Evidence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (6): 1749–61. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.006>.

Marsac, Rémi, Mélanie Davranche, Gérard Gruau, Aline Dia, Mathieu Pédrot, Martine Le Coz-Bouhnik, and Nicolas Briant. 2013. "Effects of Fe Competition on REE Binding to Humic Acid: Origin of REE Pattern Variability in Organic Waters." *Chemical Geology* 342 (March): 119–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.020>.

Nardi, L. V.S., M. L.L. Formoso, I. F. Müller, E. Fontana, K. Jarvis, and C. Lamarão. 2013. "Zircon/Rock Partition Coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb, and Ta in Granitic Rocks: Uses for Provenance and Mineral Exploration Purposes." *Chemical Geology* 335 (January): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.043>.

Nesbitt, H. Wayne. 1979. "Mobility and Fractionation of Rare Earth Elements during Weathering of a Granodiorite." *Nature* 279 (5710): 206–10. <https://doi.org/10.1038/279206a0>.

Nesbitt, H. Wayne, and G. Markovics. 1997. "Weathering of Granodioritic Crust, Long-Term Storage of Elements in Weathering Profiles, and Petrogenesis of Siliciclastic Sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (8): 1653–70. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00031-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00031-8).

Nesbitt, H.W., N.D. MacRae, and B.I. Kronberg. 1990. "Amazon Deep-Sea Fan Muds: Light REE Enriched Products of Extreme Chemical Weathering." *Earth and Planetary Science Letters* 100 (1–3): 118–23. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90180-6).

Pédrot, Mathieu, Aline Dia, and Mélanie Davranche. 2010. "Dynamic Structure of Humic Substances: Rare Earth Elements as a Fingerprint." *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2): 206–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.069>.

Steinmann, Marc, and Peter Stille. 1997. "Rare Earth Element Behavior and Pb, Sr, Nd Isotope Systematics in a Heavy Metal Contaminated Soil." *Applied Geochemistry* 12 (5): 607–23. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00017-6).

Stille, Peter, Marie Claire Pierret, Marc Steinmann, François Chabaux, R. Boutin, D. Aubert, L. Pourcelot, and G. Morvan. 2009. "Impact of Atmospheric Deposition, Biogeochemical Cycling and Water–Mineral Interaction on REE Fractionation in Acidic Surface Soils and Soil Water (the Strengbach Case)." *Chemical Geology* 264 (1–4): 173–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.005>.

Stille, Peter, Marc Steinmann, Marie Claire M-C Pierret, François Gauthier-Lafaye, François Chabaux, Daniel Viville, L. Pourcelot, Virginie Matera, Georges Aouad, and Dominique Aubert. 2006. "The Impact of Vegetation on REE Fractionation in Stream Waters of a Small Forested Catchment (the Strengbach Case)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (13): 3217–30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.028>.

Taboada, Teresa, Antonio Martínez Cortizas, Carlota García, and Eduardo García-Rodeja. 2006. "Particle-Size Fractionation of Titanium and Zirconium during Weathering and Pedogenesis of Granitic Rocks in NW Spain." *Geoderma* 131 (1–2): 218–36. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.03.025>.

Yang, Meijun, Xiaoliang Liang, Lingya Ma, Jian Huang, Hongping He, and Jianxi Zhu. 2019. "Adsorption of REEs on Kaolinite and Halloysite: A Link to the REE Distribution on Clays in the Weathering Crust of Granite." *Chemical Geology* 525 (October): 210–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024>.





---

---

## Conclusion et perspectives

---

---



L'objectif de cette thèse était d'identifier, caractériser et quantifier les différentes sources de nutriment dans des sols du bassin versant du Strengbach. Ces sols sont naturellement appauvris en certains nutriments comme Ca et Mg en relation avec la nature géologique du site, et ont été fortement impactés par les pluies acides dans les années 1980 ce qui a intensifié le lessivage des sols et entraîné un déclin forestier sur le bassin versant.

Pour cela, une approche d'expérimentation en laboratoire a été mise en place afin de reproduire le lessivage des sols naturels, en imitant les processus ayant lieu dans la nature, mais avec des paramètres contrôlés et déterminés. Des expériences en batch discontinu ont ainsi été réalisées, à partir de sols de deux parcelles du bassin versant du Strengbach : sous épicéas et sous hêtres. Il s'agissait de faire interagir les sols avec des solutions acides (pH=3) pendant 6 mois suivant 11 étapes successives permettant de suivre la variation de composition chimique et isotopique des solutions. Les caractéristiques pédologiques, isotopiques, chimiques des sols après expérimentation ont été comparées avec les sols initiaux.

L'étude des solutions de lessivage au cours des 6 mois a permis de proposer des scénarios différents selon les éléments chimiques, dont les comportements ont été identifiés notamment via des approches statistiques et en composantes principales.

La libération de Na en solution est principalement contrôlée par la dissolution de l'albite, avec des différences entre les deux sites liés à l'histoire géologique contrastée des matériaux parents : le granite du versant Nord a subi une altération hydrothermale intense qui a réduit les teneurs en albite de 50%. L'analyse minéralogique du profil de sol du versant Nord, sous épicéas montre effectivement des teneurs trois fois moins importantes.

La mobilité du Mg semble être contrôlée par les échanges cationiques (particulièrement en début d'expérience), la dissolution des minéraux (principalement la smectite) et la minéralisation de la matière organique (notamment dans les sols superficiels).

La libération de K en solution est élevée et systématiquement sous-estimée dans les modélisations numériques ce qui peut être attribué à une source inconnue de K dans les sols. Une des hypothèses serait le K provenant des flux importants de recyclage biologique par les pluviolessivats.

La proportion de Ca échangeable dans les sols superficiels du Strengbach varie entre 40% et 85%, ce qui en fait le réservoir principal. Cependant, nos expérimentations montrent que ce Ca échangeable est moins disponible que les autres cations échangeables comme Mg ou K. Le Ca échangeable est plus fortement retenu au sein du complexe argilo-humique et sa mobilité est plus faible car il est plus fortement lié à la matière organique et il forme des ponts calciques entre les argiles et les molécules organiques. Ces ponts calciques permettent une meilleure stabilité du CAH dans les sols mais rendent le Ca moins disponible. Cette observation doit être prise en compte dans les diagnostics de fertilité des sols. En effet, celle-ci est souvent évaluée à partir de la teneur en Ca échangeable déterminée avec des molécules extractantes fortes. Nos expérimentations ont montré que la biodisponibilité du Ca par échanges de protons est significativement bien inférieure à celle déterminée avec les molécules extractantes habituelles en pédologie (cobaltihexamine, acétate d'ammonium...).

L'approche isotopique du Sr, utilisée traceurs de source de Ca et suivre sa dynamique temporelle lors du lessivage montre que le complexe échangeable fournit d'abord et rapidement des nutriments à la solution, suivi par le compartiment argileux. La contribution des minéraux primaires est négligeable. Ce scénario est également confirmé par l'étude des terres rares qui montre une contribution plus importante du pôle échangeable en début de manipulation.

Enfin, l'utilisation d'un acide organique tel que l'acide oxalique pour lessiver les sols modifie les mécanismes de lessivage. Le mécanisme proposé est celui d'un déplacement d'équilibre par formation de complexe de type  $[(Oxalate)_3X]^{3-}$ . Ces complexes sont particulièrement stables et accélèrent le processus de dissolution. Ces résultats sont également confirmés avec le logiciel de spéciation de JCHESS. Le lessivage à l'acide acétique permet également de confirmer indirectement la présence de complexe d'oxalate pour expliquer les quantités importantes d'éléments lessivés.

Nous avons également étudié les évolutions du réservoir échangeable en termes de CEC globale et de cations échangeables et nous avons pu observer que la nature de celui-ci a évolué entre le début et la fin de l'expérimentation, avec un lessivage préférentiel de Ca et Mg et un enrichissement en K. Ainsi la recharge de complexe d'échange a vu sa composition modifiée.

Ce travail de recherche avait également pour objectif d'étudier et de quantifier les stocks disponibles en nutriments dans les sols du Strengbach et leurs évolutions dans les années à venir.

Ces expérimentations couplées à la caractérisation des sols et des autres compartiments de l'écosystème (litière, dépôts atmosphériques) et à la modélisation numérique ont permis d'évaluer les stocks actuels en nutriments disponibles et les transferts au sein de l'écosystème (prélèvement, recyclage, altération, drainage).

L'estimation des temps d'épuisement des réserves en nutriments calculé dans le chapitre 6 est probablement une surestimation de la réalité, mais celle-ci permet de donner une première approche quant à la durabilité des stocks disponibles. Ainsi, en ne considérant que le flux de lessivage estimé à partir des expériences de lessivage ramené à l'échelle de la parcelle, il faudrait 36 ans pour lessiver l'intégralité du calcium présent sur le site de la hêtraie et 14 pour celui des épicéas.

La fertilité des sols de forêt est un enjeu sociétal important pour les années à venir, que ce soit pour le développement durable des forêts sur le long terme, l'utilisation du bois comme source d'énergie ou encore pour les équilibres écologiques. Mieux comprendre le lessivage des sols permet d'anticiper les stocks futurs disponibles pour la croissance des forêts et la santé des arbres.

La gestion durable doit donc prendre en compte le fait que le Ca échangeable, déterminé de manière conventionnelle, ne donne pas nécessairement une représentation précise de la biodisponibilité réelle du Ca et donc de la fertilité des sols, avec un risque de surestimation des réservoirs de nutriments pour les arbres.

Ces résultats sont particulièrement importants dans les sols dont la teneur en Ca est naturellement faible, comme c'est le cas pour les sols du Strengbach. Dans ces écosystèmes, le recyclage biologique des litières est d'une importance capitale pour maintenir les nutriments dans le système plante-sol. La récolte et l'exportation de biomasse peuvent alors avoir un impact rapide sur le cycle biologique et menacer la durabilité de ces écosystèmes puisque ces opérations stoppent justement ces processus de recyclage.

Par ailleurs, les forêts du bassin versant du Strengbach, en plus des carences nutritives et des faibles fertilités des sols, doivent faire face à de nombreux autres stress : canicules, stress hydrique, gibier, parasites, tempêtes. Cela souligne la fragilité de ces écosystèmes.

L'approche expérimentale choisie, qui consiste à étudier en laboratoire à échelle réduite et dans des conditions simplifiées et contrôlées les phénomènes ayant lieu dans la nature possède des limites. Dans l'ensemble des expériences réalisées, l'impact des micro-organismes sur le lessivage des sols n'a pas été étudié directement. Or, les bactéries et les champignons naturellement présents dans les sols jouent un rôle majeur dans le recyclage de la litière ou lors du prélèvements racinaire. Il reste donc à mieux comprendre les processus pouvant se mettre en place en présence de ces micro-organismes et comment ils influent sur le lessivage des sols. Pour répondre à cette question, une étude plus approfondie des bactéries et champignons présents dans les sols du Strengbach est nécessaire.

De même, le choix de réaliser des lessivages de sol pour des profondeurs données occulte l'interaction possible entre les différents horizons du sol : les solutions de lessivage de l'horizon 00-05 cm n'influent pas sur la composition des solutions de lessivage de l'horizon en dessous. Ce problème pourrait être contourné en réalisant des expériences de lessivage de sol en colonne, ce qui permettrait d'avoir un flux continu de lessivage et d'étudier l'interaction entre les différents horizons.



---

## Annexes

---



## Table des matières

Appendix A-Supplementary material.....	308
Appendix B. Supplementary material .....	312
Appendix C. Supplementary material .....	316
Appendix D. Supplementary material: Evaluation and calculation of stocks available and leaching flux in Strengbach soils.....	318
Appendix E. Supplementary material .....	320
Annexe 1 : Description des profils de sol réalisés en 2017 .....	321
Annexe 2 : Perte en masse des expériences .....	325
Annexe 3 : Tests de filtration .....	327
Annexe 4 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11 lessivés avec HCl.....	329
Annexe 5 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T7, lessivés avec l'acide acétique .....	332
Annexe 6 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl.....	333
Annexe 7 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique .....	336
Annexe 8 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec HCl.....	339
Annexe 9 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl .....	345
Annexe 10 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique .....	351
Annexe 11 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec HCl.....	357
Annexe 12 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide acétique .....	360
Annexe 13 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl .....	361
Annexe 14 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique .....	364
Résumé .....	371
Summary.....	371

## Appendix A-Supplementary material

Chemical compositions (expressed in  $\mu\text{g/g}$  of soil) for initial and final (after experimentation) bulk soils, compared with the contribution of different reservoirs as clay minerals, initial and final exchangeable pool, organic matter as total cumulated experimental leachate calculated for 1 g of soil

	Depth	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	err (2 $\sigma$ )
	$\mu\text{g/g}$									
<b>Bulk soil initial</b>										
Beech Plot (BP)	0-5	167484.2	21760.4	7403.8	21874.5	1218.1	1129.2	31.3	0.789114	0.000014
	5-10	290935.4	36936.8	13234.8	39324.3	1791.0	886.2	45.5	0.806601	0.000016
	10-20	297900.2	39125.3	13516.7	41906.0	1990.0	857.6	46.7	0.809622	0.000012
	20-40	303322.6	40615.2	13791.2	41731.7	1971.9	836.2	48.3	0.806266	0.000012
	40-60	303649.8	40628.4	13131.0	41698.5	1965.9	821.9	43.7	0.811786	0.00001
	60-80	295843.5	44960.4	14829.8	40619.3	2538.8	1114.9	43.1	0.809955	0.000026
Spruce Plot (SP)	0-5	182302.0	20087.9	2099.5	18902.5	1779.0	793.3	35.4	0.757335	0.000014
	5-10	292945.4	33353.8	3227.1	31363.1	2804.1	328.8	53.9	0.764484	0.000012
	10-20	332911.6	33925.4	3256.8	34401.5	2749.9	364.5	51.2	0.764455	0.00001
	20-40	310427.7	43293.2	4399.2	39996.7	3533.8	285.9	76.2	0.764404	0.000014
	40-60	314681.4	43306.4	4614.4	41798.1	3419.2	321.6	72.4	0.768632	0.000016
	60-80	315429.3	44015.7	4725.7	42537.0	3485.6	414.5	73.8	0.768716	0.000012

		<b>Depth</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b>err (2<math>\sigma</math>)</b>
		<u>cm</u>	<u><math>\mu\text{g/g}</math></u>								
<b>Clays</b>											
<b>Beech Plot (BP)</b>	0-5	56465,0	11010.9	2477.7	8228.3	867.3	286.4	15.7	0.771566	0.000004	
	5-10	40678.6	11351.4	1081.8	7076.5	1032.4	103.3	7.2	0.83199	0.000003	
	10-20	28663.5	8674.4	682.1	5035.7	809.6	59,0	4.3	0.845975	0.000004	
	20-40	32285.2	10833.9	205.8	7032,0	1213.3	33.2	5,0	0.848006	0.000006	
	40-60	24590,0	8604.9	617.3	4211.3	727.3	46.4	3.9	0.8329	0.000004	
	60-80	14431.8	5515,0	376.4	2375.2	457.9	33.2	2.2	0.825962	0.000004	
<b>Spruce Plot (SP)</b>	0-5	52236.7	12950.4	753.3	9612.6	1354.8	210.7	21.9	0.751935	0.000004	
	5-10	43272.1	12578.7	399.6	9236.6	1367.7	72.9	12.7	0.745304	0.000007	
	10-20	30225.1	9755.4	189.4	6771,0	1100.9	32.6	5,0	0.836336	0.000003	
	20-40	37618,0	12071.4	866.5	6565.8	1116,0	78,0	5.9	0.84285	0.000003	
	40-60	36385.3	12162.2	216.6	7837.6	1378.3	38.2	5.2	0.857096	0.000003	
	60-80	33453.8	11263.9	198.2	7269.5	1277.5	36.6	4.8	0.862445	0.000003	
<b>Exch Initial</b>											
<b>Beech Plot (BP)</b>	0-5	12.4	505.45	16.81	286.59	104.88	619.21	2.64	0.723266	0.000004	
	5-10	6.6	558.52	6.16	73.11	19.57	62.12	0.29	nd	nd	
	10-20	5.4	633.17	4.9	46.14	9.31	20.44	0.14	0.726888	0.000003	
	20-40	14,00	803.15	6.16	34.41	5.27	14.35	0.09	nd	nd	
	40-60	17.8	422.71	5.77	17.83	2.27	9.56	0.06	0.728579	0.000002	
	60-80	25,00	241.04	5.03	12.04	1.26	5.77	0.08	nd	nd	
<b>Spruce Plot (SP)</b>	0-5	13.6	496.46	24.6	301.45	127.6	663.29	2.74	0.724128	0.0000069	
	5-10	7.6	587.3	7.77	84.84	30.26	138.67	0.57	nd	nd	
	10-20	2.8	688.93	7.26	44.18	10.89	40.08	0.26	0.72737087	0.00002	
	20-40	8.4	803.15	4.69	38.2	6.03	32.86	0.12	nd	nd	
	40-60	9.2	774.37	5.13	37.42	3.71	18.22	0.1	0.736045	0.00002	
	60-80	10.2	702.42	3.91	39.49	3.17	14.11	0.09	nd	nd	

	Depth	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	err (2 $\sigma$ )
		cm	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$		
<b>Exch Final</b>										
Beech Plot (BP)	0-5	5.82	449.69	11.36	95.79	62.46	444.87	3.35	0.726558	0.00002
	5-10	3.98	453.29	22.00	130.98	11.39	35.27	0.77		
	10-20	4.66	513.55	17.86	108.3	8.12	16.63	0.56	0.778818	0.00004
	20-40	5.98	429.01	13.27	98.53	5.27	8.82	0.49		
	40-60	9.38	254.53	9.26	66.47	2.78	6.39	0.43	0.7446	0.00002
	60-80	11.18	154.69	9.08	60.6	2.78	6.67	0.35		
Spruce Plot (SP)	0-5	6.36	572.01	5.89	141.54	109.62	569.11	4.71	0.726483	0.000003
	5-10	4.58	657.45	10.12	176.72	33.66	112.22	1.62		
	10-20	4.54	570.21	9.47	191.58	19.32	18.64	1.16	0.753777	0.00002
	20-40	6.6	671.84	6.87	190.41	14.22	13.15	0.79		
	40-60	8.56	603.49	7.22	201.36	16.28	8.62	0.84	0.762804	0.00004
	60-80	10.3	517.15	9.68	248.27	21.27	10.04	0.97		
<b>Bulk soil Final</b>										
Beech Plot (BP)	0-5	180619.3	23888.0	7774.7	25078.9	1266.4	1107.8	29.6	0.797721	0.000012
	5-10	301873.5	36952.7	13442.5	40652.5	1670.4	886.2	42.8	0.807514	0.000012
	10-20	305379.3	38934.8	13049.4	41308.3	1917.7	814.8	44.0	0.812608	0.000008
	20-40	309679.8	41276.7	13405.5	41789.8	2086.5	850.5	44.8	0.81377	0.000014
	40-60	302855.1	41917.1	12849.1	40445.0	2195.1	829.0	41.6	0.814216	0.000008
	60-80	300424.4	43817.2	14221.5	40395.2	2382.0	1000.6	42.7	0.816388	0.000012
Spruce Plot (SP)	0-5	190716.0	21850.4	2255.3	19575.0	1917.7	807.6	33.6	0.764611	0.000038
	5-10	290234.2	34195.3	3368.1	32093.6	2846.4	307.3	54.6	0.765714	0.00001
	10-20	323375.8	35931.3	3115.8	35098.8	3015.2	214.4	51.5	0.771332	0.000004
	20-40	303883.5	44148.0	4236.0	40420.1	3678.6	250.1	65.0	0.772802	0.00001
	40-60	308651.4	43703.4	4109.9	41922.6	3576.0	271.6	59.1	0.778583	0.000026

	60-80	307295.8	44457.6	4658.9	42296.2	3612.2	364.5	66.8	0.774415	0.00001
<b>Cumul Leach</b>										
<b>Beech Plot (BP)</b>	0-5	2734.9	1318.61	53.42	721.6	139.91	161.08	0.8	0.764283	0.00002
	5-10	3802.07	1882.27	118.32	727.25	133.31	45.38	0.48	nd	nd
	10-20	3097.11	1571.13	112.29	612.38	105.63	19.75	0.37	0.826984	0.00004
	20-40	970.15	431.98	91.77	326.99	26.18	14.26	0.23	nd	nd
	40-60	582.85	315.81	75.95	267.1	16.38	11.41	0.19	0.85638	0.00003
	60-80	491.69	305.42	66.36	268.29	15.22	9.46	0.21	nd	nd
<b>Spruce Plot (SP)</b>	0-5	3393.17	1647.26	36.92	843.55	128.01	74.26	0.52	0.763848	0.00004
	5-10	4627.06	2444.36	50.04	1099.15	167.92	66.02	0.68	nd	nd
	10-20	3406.41	1640.92	56.59	918.21	110.49	27.02	0.62	0.760167	0.00002
	20-40	769.93	184.3	41.67	441.7	20.91	20.75	0.34	nd	nd
	40-60	749.09	148.82	41.95	475.91	18.21	17.63	0.34	0.779635	0.00004
	60-80	796.28	146.34	46.77	509.44	17.74	17.33	0.36	nd	nd
<b>Organic matter</b>										
<b>Beech Plot (BP)</b>	0-5	21673.19	3270.9	938.6	2789.02	300.5	937.63	7.51		
	5-10	3975.0	599.9	172.15	511.52	55.11	171.97	1.38		
	10-20	4164.28	628.47	180.34	535.88	57.74	180.16	1.44		
	20-40	2460.71	371.37	106.57	316.66	34.12	106.46	0.85		
	40-60	2176.78	328.52	94.27	280.12	30.18	94.17	0.75		
	60-80	1514.28	228.53	65.58	194.87	21.0	65.51	0.52		
<b>Spruce Plot (SP)</b>	0-5	6123.89	777.49	83.37	826.94	208.02	1346.29	3.57		
	5-10	2175.59	276.21	29.62	293.78	73.9	478.29	1.27		
	10-20	590.9	75.02	8.04	79.79	20.07	129.91	0.34		
	20-40	349.17	44.33	4.75	47.15	11.86	76.76	0.2		
	40-60	214.87	27.28	2.93	29.02	7.3	47.24	0.13		
	60-80	161.15	20.46	2.19	21.76	5.47	35.43	0.09		

## Appendix B. Supplementary material

Mean chemical composition and standard deviation (SD) of the leaching solution from each experiment at the eleven time steps from the three triplicates. Chemical compositions are expressed in  $\mu\text{g/g}$  of soil

Depth cm	time -	Mg	Ca	Na	K	Sr	Mg	Ca	Na	K	Sr	
							μg/gsol	BP plot	SP Plot			
T1	00-05 cm	mean	17.18	37.97	12.12	122.17	0.168	3.08	4.20	9.13	59.3	0.018
		SD	0.2	0.3	0.2	1.9	0.005	0.1	0.1	0.1	1.3	0.001
	05-10 cm	mean	7.82	11.54	6.1	27.42	0.055	6.97	12.39	7.16	40.56	0.058
		SD	0.1	0.1	0.1	0.3	0.001	0.5	0.5	0.1	2.4	0.004
	10-20 cm	mean	5.16	4.78	5.63	18.98	0.029	4.35	5.59	4.43	25.05	0.035
		SD	0.1	0.1	0.1	0.6	0.001	0.2	0.1	0.3	1.3	0.001
	20-40 cm	mean	2.58	3.19	4.20	10.41	0.018	2.64	5.87	4.91	16.5	0.037
		SD	0.1	0.1	0.1	0.4	0.001	0.1	0.1	0.1	0.2	0.001
	40-60 cm	mean	1.81	2.74	5.36	8.60	0.019	2.28	5.66	4.65	19.49	0.035
		SD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001	0.1	0.1	0.1	0.4	0.001
T2	60-80 cm	mean	0.95	2.27	4.65	6.34	0.017	1.98	5.93	3.90	22.74	0.034
		SD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001	0.1	0.2	0.1	0.2	0.001
	00-05 cm	mean	9.59	21.89	5.67	80.8	0.088	2.67	2.51	5.38	48.23	0.013
		SD	0.2	0.6	0.1	2.1	0.002	0.2	0.1	0.1	1.6	0.001
	05-10 cm	mean	4.45	5.72	2.03	20.08	0.028	4.56	6.51	2.11	29.52	0.035
		SD	0.3	0.1	0.1	1.3	0.001	0.1	0.1	0.1	1.2	0.001
	10-20 cm	mean	3.21	2.63	1.97	15.52	0.018	3.43	3.52	1.21	21.96	0.027
		SD	0.3	0.1	0.1	1.4	0.001	0.5	0.1	0.1	3.5	0.001
	20-40 cm	mean	1.33	2.24	1.66	8.90	0.014	1.65	3.77	1.16	13.57	0.026
		SD	0.1	0.1	0.1	0.4	0.001	0.1	0.1	0.1	0.4	0.001
T3	40-60 cm	mean	0.65	1.76	1.73	7.07	0.014	1.37	3.56	1.07	15.4	0.028
		SD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001
	60-80 cm	mean	0.3	1.35	1.46	5.34	0.011	1.25	3.64	0.92	16.42	0.025
		SD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001	0.1	0.1	0.1	0.4	0.001
	00-05 cm	mean	8.09	13.48	3.01	58.24	0.042	4.67	2.61	3.54	49.2	0.015
		SD	0.4	0.6	0.1	2.9	0.031	0.3	0.1	0.1	2.2	0.001
	05-10 cm	mean	5.38	4.74	2.81	26.28	0.028	7.45	5.69	1.45	45.41	0.032
		SD	0.2	0.1	0.1	1.1	0.001	0.6	0.1	0.1	3.7	0.001
	10-20 cm	mean	3.97	2.08	2.83	21.93	0.017	5.31	3.13	1.54	38.79	0.024
		SD	0.5	0.1	0.1	2.1	0.001	1.0	0.1	0.1	5.6	0.001
T4	20-40 cm	mean	0.84	1.64	2.38	11.17	0.012	1.31	2.88	1.25	19.39	0.021
		SD	0.1	0.1	0.1	0.6	0.001	0.1	0.1	0.1	0.5	0.001
	40-60 cm	mean	0.43	1.25	1.99	8.72	0.006	0.97	2.42	1.13	21.18	0.022
		SD	0.1	0.1	0.1	0.5	0.006	0.1	0.2	0.1	0.6	0.002
T5	60-80 cm	mean	0.31	0.96	1.67	8.75	0.009	0.91	2.17	1.20	24.47	0.020
		SD	0.1	0.1	0.1	0.2	0.001	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001

	Depth cm	time	Mg	Ca	Na	K	Sr	Mg	Ca	Na	K	Sr
			-	-	μg/gsol							
			BP plot						SP Plot			
T4	00-05 cm	mean	7.22	9.82	2.11	46.21	0.041	5.99	3.56	2.86	54.49	0.019
		SD	0.8	0.5	0.1	3.1	0.017	0.5	0.1	0.1	2.8	0.001
	05-10 cm	mean	5.82	3.89	3.68	32.12	0.026	8.61	5.06	1.57	55.3	0.033
		SD	0.5	0.1	0.1	2.5	0.001	0.9	0.1	0.1	4.6	0.001
	10-20 cm	mean	3.7	1.68	3.60	24.34	0.017	5.93	2.53	1.96	49.58	0.026
		SD	0.3	0.1	0.1	1.4	0.001	0.6	0.1	0.1	4.1	0.001
	20-40 cm	mean	0.7	1.22	3.12	14.20	0.011	1.18	1.83	1.49	26.34	0.022
		SD	0.1	0.1	0.1	0.7	0.001	0.1	0.1	0.1	0.9	0.002
	40-60 cm	mean	0.44	0.94	2.47	11.71	0.009	0.92	1.44	1.39	28.37	0.024
		SD	0.1	0.1	0.2	0.4	0.003	0.1	0.1	0.1	0.3	0.002
T5	60-80 cm	mean	0.39	0.74	2.10	10.72	0.009	0.95	1.26	1.58	32.49	0.022
		SD	0.1	0.1	0.1	0.3	0.001	0.1	0.1	0.1	0.6	0.002
	00-05 cm	mean	6.42	8.21	1.67	37.37	0.040	6.95	3.39	2.08	53.77	0.024
		SD	1.1	0.5	0.1	4.6	0.003	0.5	0.1	0.1	2.8	0.001
	05-10 cm	mean	5.56	3.23	3.53	32.01	0.024	9.09	4.63	1.48	57.65	0.034
		SD	0.5	0.1	0.2	2.2	0.001	0.7	0.1	0.1	3.6	0.001
	10-20 cm	mean	3.96	1.33	3.41	26.12	0.017	5.1	2.42	1.76	46.6	0.029
		SD	0.7	0.1	0.1	2.6	0.001	0.7	0.1	0.1	3.4	0.002
	20-40 cm	mean	0.55	0.98	2.85	13.9	0.010	1.16	1.71	1.27	26.53	0.024
		SD	0.1	0.1	0.1	0.3	0.001	0.1	0.1	0.1	0.7	0.003
T6	40-60 cm	mean	0.38	0.78	2.26	10.74	0.010	1.05	1.2	1.27	28.79	0.026
		SD	0.1	0.1	0.1	0.2	0.001	0.1	0.1	0.1	0.5	0.003
	60-80 cm	mean	0.34	0.53	1.79	9.86	0.008	1.08	0.98	1.35	31.19	0.025
		SD	0.1	0.1	0.1	0.7	0.001	0.1	0.1	0.1	0.5	0.003
	00-05 cm	mean	9.1	8.63	1.94	45.3	0.050	9.72	4.16	1.72	65.41	0.031
		SD	0.5	0.5	0.1	1.0	0.006	0.9	0.2	0.1	5.3	0.002
	05-10 cm	mean	10.01	2.69	4.89	51.85	0.033	13.75	4.44	1.83	84.14	0.041
		SD	1.5	0.1	0.2	7.2	0.003	1.4	0.1	0.1	8.4	0.002
	10-20 cm	mean	7.36	1.09	4.70	41.04	0.022	8.83	2.16	2.20	69.09	0.036
		SD	1.5	0.1	0.3	6.5	0.002	1.00	0.1	0.1	5.5	0.002
T7	20-40 cm	mean	0.66	0.96	3.40	17.51	0.013	1.21	1.29	1.47	28.97	0.023
		SD	0.1	0.1	0.2	0.7	0.001	0.1	0.1	0.1	0.8	0.004
	40-60 cm	mean	0.51	0.67	2.74	13.4	0.011	1.1	0.86	1.48	31.01	0.023
		SD	0.1	0.1	0.2	0.6	0.001	0.1	0.1	0.1	0.8	0.001
	60-80 cm	mean	0.49	0.5	2.27	12.71	0.009	1.16	0.71	1.61	34.22	0.026
		SD	0.1	0.1	0.1	0.9	0.001	0.1	0.1	0.1	0.5	0.002

	Depth cm	time	Mg	Ca	Na	K	Sr	Mg	Ca	Na	K	Sr
			μg/gsol									
			BP plot						SP Plot			
T7	00-05 cm	mean	8.48	9.00	2.07	40.19	0.050	8.15	4.96	1.48	55.79	0.034
		SD	1.6	0.5	0.1	7.1	0.002	0.5	0.1	0.1	2.6	0.001
	05-10 cm	mean	7.19	2.6	5.89	43.46	0.026	10.15	4.29	2.15	68.99	0.037
		SD	1.0	0.2	0.3	3.2	0.001	1.5	0.2	0.1	8.2	0.004
	10-20 cm	mean	5.29	1.11	5.87	36.27	0.021	6.33	1.77	2.88	61.28	0.034
		SD	0.7	0.1	0.1	2.8	0.001	1.6	0.1	0.1	9.2	0.003
	20-40 cm	mean	0.72	0.79	4.61	20.46	0.013	1.39	0.85	2.22	37.06	0.025
		SD	0.1	0.1	0.2	1.0	0.001	0.2	0.2	0.1	1.7	0.005
	40-60 cm	mean	0.67	0.55	3.68	16.93	0.012	1.35	0.66	2.17	38.83	0.026
		SD	0.1	0.1	0.3	0.8	0.001	0.1	0.1	0.1	2.5	0.003
	60-80 cm	mean	0.67	0.45	3.10	16.88	0.010	1.3	0.69	2.28	38.47	0.025
		SD	0.1	0.1	0.1	0.7	0.001	0.1	0.2	0.2	5.9	0.004
T8	00-05 cm	mean	7.9	9.21	2.69	35.68	0.047	9.71	7.28	1.57	63.24	0.046
		SD	0.4	0.7	0.1	2.9	0.001	0.8	0.2	0.1	4.6	0.001
	05-10 cm	mean	8.44	2.33	8.44	53.48	0.028	11.55	4.55	3.17	84.14	0.043
		SD	1.2	0.1	0.2	4.0	0.001	1.4	0.2	0.1	6.5	0.004
	10-20 cm	mean	6.07	1.05	8.43	44.88	0.023	8.41	1.69	4.36	82.63	0.043
		SD	0.2	0.1	0.1	0.9	0.001	1.5	0.1	0.1	8.0	0.004
	20-40 cm	mean	0.99	0.73	6.40	25.58	0.014	1.57	0.85	3.15	44.8	0.029
		SD	0.1	0.1	0.3	0.7	0.001	0.1	0.1	0.1	1.3	0.006
	40-60 cm	mean	0.98	0.56	5.19	22.92	0.014	1.62	0.62	3.14	48.74	0.030
		SD	0.1	0.1	0.5	0.9	0.002	0.1	0.1	0.1	0.4	0.002
	60-80 cm	mean	0.97	0.5	4.29	22.21	0.014	1.73	0.57	3.62	53.33	0.029
		SD	0.1	0.1	0.2	1.5	0.001	0.1	0.1	0.1	0.6	0.003
T9	00-05 cm	mean	14.94	13.08	4.45	58.1	0.058	21.35	11.49	2.18	113.3	0.058
		SD	0.5	0.4	0.2	1.5	0.002	3.8	0.7	0.2	18.8	0.001
	05-10 cm	mean	17.94	3.18	15.04	97.72	0.031	24.23	6.00	6.26	155.63	0.049
		SD	5.2	0.1	0.5	19.9	0.004	3.2	0.2	1.7	16.5	0.004
	10-20 cm	mean	11.02	1.41	14.09	72.14	0.024	11.01	1.89	6.94	109.82	0.050
		SD	2.9	0.1	0.6	8.8	0.001	3.1	0.1	0.6	21.1	0.011
	20-40 cm	mean	1.66	0.99	10.54	38.59	0.020	2.03	0.83	4.55	58.15	0.030
		SD	0.1	0.1	0.2	0.1	0.001	0.1	0.1	0.2	2.7	0.003
	40-60 cm	mean	1.62	0.72	8.80	34.89	0.018	2.32	0.55	4.82	64.81	0.031
		SD	0.1	0.1	0.2	1.3	0.001	0.1	0.1	0.1	1.5	0.001
	60-80 cm	mean	1.73	0.7	7.32	36.05	0.020	2.45	0.6	5.34	69.86	0.033
		SD	0.1	0.1	0.6	2.2	0.001	0.1	0.1	0.2	2.1	0.002

Depth cm	time -	Mg	Ca	Na	K	Sr	Mg	Ca	Na	K	Sr	
BP plot												
T10	00-05 cm	mean	26.68	15.84	8.36	100.53	0.116	26.9	14.44	3.18	137.7	0.121
		SD	6.2	1.3	1.1	26.7	0.011	3.6	0.8	0.2	18.6	0.013
	05-10 cm	mean	33.3	3.07	29.79	176.16	0.087	34.9	6.54	9.71	226.92	0.147
		SD	7.4	0.2	1.1	27.1	0.016	4.4	0.2	0.8	22.1	0.034
	10-20 cm	mean	27.93	1.34	27.87	149.29	0.070	26.67	1.37	13.12	207.52	0.100
		SD	6.3	0.1	1.8	27.4	0.037	6.6	0.2	0.4	34.0	0.053
	20-40 cm	mean	2.48	0.73	21.02	56.04	0.031	2.59	0.51	8.36	75.76	0.039
		SD	0.1	0.1	2.0	2.3	0.002	0.3	0.1	0.6	3.8	0.001
	40-60 cm	mean	2.43	0.69	17.3	54.46	0.034	2.15	0.35	8.90	80.9	0.036
		SD	0.1	0.1	0.9	1.8	0.002	0.1	0.1	0.2	0.9	0.001
T11	60-80 cm	mean	2.8	0.77	13.58	55.39	0.062	1.78	0.35	10.05	83.02	0.044
		SD	0.1	0.1	1.3	3.6	0.041	0.1	0.1	0.9	2.1	0.019
	00-05 cm	mean	24.8	13.86	9.14	97.05	0.110	29.13	15.87	3.83	146.00	0.141
		SD	2.8	0.4	0.9	12.9	0.010	7.1	2.1	0.4	36.00	0.029
	05-10 cm	mean	26.97	2.38	36.19	165.58	0.108	35.11	5.73	12.77	244.32	0.164
		SD	6.2	0.2	4.0	31.7	0.022	3.6	0.3	1.2	20.1	0.015
	10-20 cm	mean	28.87	1.18	34.18	165.54	0.118	23.28	1.02	15.57	196.72	0.209
		SD	5.5	0.1	2.4	25.1	0.020	8.5	0.1	3.6	54.3	0.064
	20-40 cm	mean	13.25	0.73	31.32	107.76	0.067	4.11	0.37	11.91	95.59	0.054
		SD	6.1	0.1	0.7	25.2	0.025	1.1	0.1	0.7	7.0	0.009
T11	40-60 cm	mean	6.49	0.66	24.55	79.19	0.038	2.94	0.29	11.96	97.44	0.047
		SD	3.5	0.1	5.6	18.2	0.007	0.7	0.1	2.3	6.7	0.012
T11	60-80 cm	mean	5.56	0.60	23.62	80.52	0.029	3.11	0.36	14.83	104.74	0.065
		SD	3.6	0.1	1.5	11.7	0.010	0.5	0.1	1.5	2.4	0.012

## Appendix C. Supplementary material

Evaluation of the stock of Ca, Mg, Na and K in bulk soil and in the different reservoirs: initial and final exchangeable cations, clays, and organic matter in each soil layer (expressed in kg/hectare). This calculation considers the proportion of these different reservoirs inside the bulk soils.

Plot	Depth	Ca	Mg	Na	K
-	cm	kg·ha <sup>-1</sup>	kg·ha <sup>-1</sup>	kg·ha <sup>-1</sup>	kg·ha <sup>-1</sup>
<b>Bulk soils</b>					
Beech Plot	00-05	362	391	2375	7017
	05-10	284	575	4246	12615
	10-20	550	1277	8672	26886
	20-40	1285	3029	21187	64112
	40-60	1013	2423	16183	51389
	60-80	1226	2793	16313	44682
Spruce Plot	00-05	170	381	450	4050
	05-10	70	601	691	6719
	10-20	156	1178	1395	14740
	20-40	341	4220	5253	47760
	40-60	423	4494	6065	54937
	60-80	429	3604	4886	43982
<b>Ini Exch</b>					
Beech Plot	00-05	199	34	5	92
	05-10	20	6	2	23
	10-20	13	6	3	30
	20-40	22	8	9	53
	40-60	12	3	7	22
	60-80	6	1	6	13
Spruce Plot	00-05	142	27	5	65
	05-10	30	6	2	18
	10-20	17	5	3	19
	20-40	39	7	6	46
	40-60	24	5	7	49
	60-80	15	3	4	41

Plot	Depth	Ca	Mg	Na	K
-	cm	kg·ha <sup>-1</sup>	kg·ha <sup>-1</sup>	kg·ha <sup>-1</sup>	kg·ha <sup>-1</sup>
<b>Final Exch</b>					
Beech Plot	00-05	143	20	4	32
	05-10	12	3	7	41
	10-20	10	5	12	70
	20-40	13	8	18	147
	40-60	7	3	9	75
	60-80	6	2	12	69
Spruce Plot	00-05	122	23	1	30
	05-10	24	7	3	37
	10-20	8	9	3	85
	20-40	17	17	9	225
	40-60	11	22	11	255
	60-80	11	18	8	262
<b>Clays</b>					
Beech Plot	00-05	92	278	795	2640
	05-10	33	331	347	2270
	10-20	38	519	438	3231
	20-40	51	1864	316	10803
	40-60	57	896	761	5190
	60-80	37	504	414	2613
Spruce Plot	00-05	45	290	161	2059
	05-10	16	293	86	1979
	10-20	14	472	81	2901
	20-40	93	1333	1035	7840
	40-60	50	1812	285	10301
	60-80	38	1321	205	7516
<b>OM</b>					
Beech Plot	00-05	614	88	32	288
	05-10	112	16	6	53
	10-20	234	34	12	110
	20-40	328	47	17	154
	40-60	233	34	12	110
	60-80	150	21	8	70
Spruce Plot	00-05	1422	37	8	117
	05-10	509	13	3	42
	10-20	269	7	2	22
	20-40	446	12	2	37
	40-60	290	7	2	24
	60-80	176	5	1	14

## Appendix D. Supplementary material: Evaluation and calculation of stocks available and leaching flux in Strengbach soils.

### - Calculation of the total stock and the exchangeable stock expressed in kg/ha:

Element inventories are evaluated in the total soil and in the exchangeable phase based on the concentrations previously measured for each horizon studied. These inventories are expressed in  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

The leaching experiments were carried out with the fraction of the soil  $f < 2 \text{ mm}$ , thus this fraction is used for the calculations:

$$m_{\text{total horizon}} \times f_{<2\text{mm}} = m_{f < 2\text{mm}} \quad (6-1)$$

Each horizon has a defined surface area  $S$  of  $2 \text{ m}^2$  and a thickness  $e$  (5,10 or 20 cm), which give the mass per unit of volume:

$$\rho_{f < 2\text{mm}} = \frac{m_{f < 2\text{mm}}}{V_{\text{horizon}}} = \frac{m_{f < 2\text{mm}}}{S \times e} \quad (6-2)$$

This density is then used to determine the stocks available on a full hectare ( $10,000 \text{ m}^2$ ). A horizon with a thickness  $e$  and with a surface area of 1 ha is considered. The stock for each chemical element  $i$  (expressed in  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) was calculated with the elemental concentration  $C_i$ .

$$Stock_{i,f < 2\text{mm}} = C_{i,f < 2\text{mm}} \times 10000 \times e \times \rho_{f < 2\text{mm}} \quad (6-3)$$

The stocks were calculated for the bulk soil and for the exchangeable pool from the concentration in bulk soil and exchangeable fraction respectively.

This calculation is performed for each element and for each horizon of the two plots. To simplify certain calculations, the total stock in the entire profile is also used, which is expressed as the sum of the stocks of each horizon:

$$Stock_{\text{total}} = \sum Stock_i \quad (6-4)$$

### - Calculation of total leached concentration expressed in kg/ha:

The same equation is used to calculate the total amount  $A$  of element leached during the experiment for one ha:

$$A_{\text{leaching}} (\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}) = C_{\text{cumulative leaching}} (\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}) \times 10000 \times e \times \rho_{f < 2\text{mm}} \quad (6-5)$$

With  $C_{\text{cumulative leaching}}$  the cumulative concentration leached during the 11 steps of the 152 days of experimentation.

- Calculation of the leaching flux:

The leaching flux is calculated from the results of the leaching experiments, for each plot. The leaching experiments were carried out with 5 grams of soil. The time of experiment should be converted in corresponding in-situ field time in order to evaluate the leaching flux for each element in  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ . The idea is to convert the water/material ratio in quantity or duration of rainfall in the site. The mean annual rainfall at the Strengbach catchment is 1400 mm (Pierret et al., 2018). The interception by vegetation is on average 300 mm/yr (Pierret et al., 2019). Thus the annual water flow infiltrating the soil is 1100 mm (1100  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}$  per year).

During the experiments, a  $V_{\text{experimental}}$  volume of 440 mL of solution and a  $m_{\text{experimental}}$  mass of 5 g were used. Thus, for a pit of mass  $m$ , the amount of rainfall, noted  $V_{\text{equivalent}}$  required to leach in the same proportions is:

$$V_{\text{equivalent}}(L \cdot m^{-2}) = m_{f<2mm}(kg) \times \frac{V_{\text{experimental}}(L)}{m_{\text{experimental}}(kg)} \times \frac{1}{S(m^2)} \quad (6-6)$$

The equivalent time ( $t_{\text{equivalent}}$  in year) corresponding to the experimental condition i.e. 152 days (Table 16) is then:

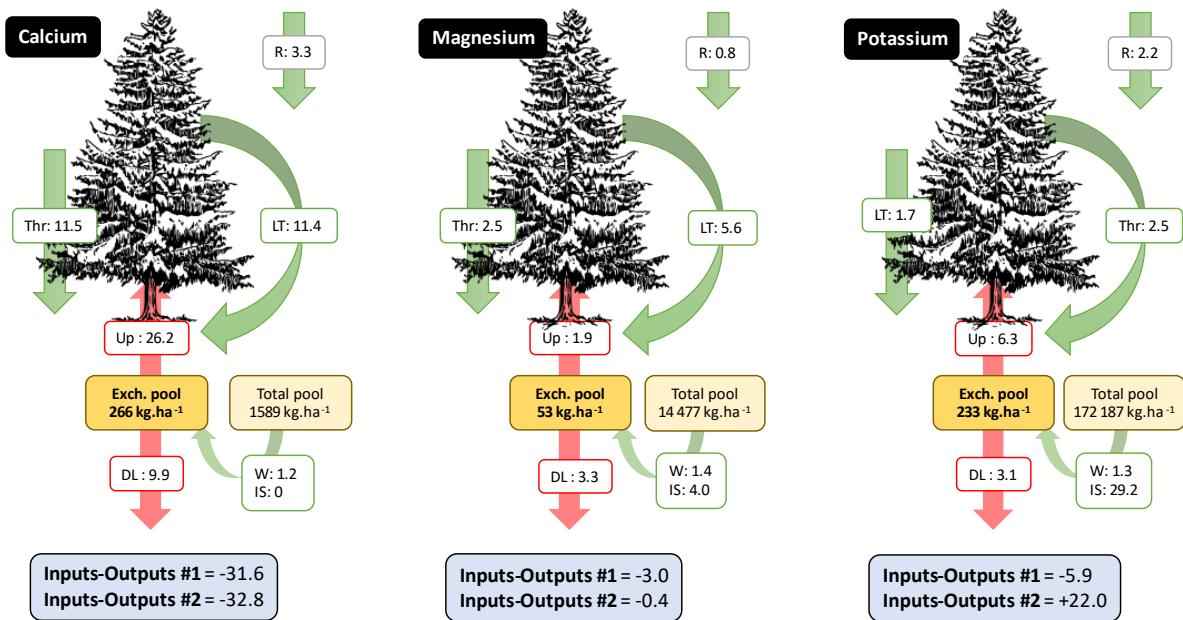
$$t_{\text{equivalent}} = \frac{V_{\text{equivalent}}}{V_{\text{rain}}} \quad (6-7)$$

The result obtained give 42 years of rain for experiment with soils from the beech plot and 35 years with soils from the spruce plot. This equivalent time allows to calculate the equivalent annual leaching flow according to:

$$\text{flux}_{\text{leaching}}(\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}) = IS = \frac{A_{\text{leaching}} - \text{Stock}_{\text{exchangeable}}}{t_{\text{leaching}}} \quad (6-8)$$

If the leaching flux is lower than the initial exchangeable pool, then IS is equal to 0 (see Figure 67 and Appendix E).

## Appendix E. Supplementary material



Fluxes and input-output budgets (in  $\text{kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ) for calcium, magnesium and potassium at the SP site. IS is the input from soil estimated from our leaching experiments (corrected for the value of the initial exchangeable pool). W is the weathering flux, R is the atmospheric wet deposition, Up is the net uptake flux by roots and DL is the deep leaching (see Beaulieu et al. 2020).

## Annexe 1 : Description des profils de sol réalisés en 2017



### BASSIN VERSANT EXPERIMENTAL D'AUBURE

JR.Party - 15/05/2017

#### PROFIL VP-F1

FC AUBURE ; ouest de l'enclos en haut de parcelle 22

X : 801 252 m - Y : 6 142 880 m

**ALOCRISOL sablo-argilo-limoneux pachique à moder**  
sur granite du Brézouard (Sol brun très acide, en voie de podzolisation)



#### RESULTATS ANALYTIQUES

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie (%)					Indice Battance	Matière organique		
		Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier		MO (%)	N (%)	C/N
Ah	0 - 5	304	172	37	62	425	NB	391	0,58	>300
AE	5 - 10	189	131	42	63	575	-	140	11,9	6,8
Sal	10 - 20	152	98	36	62	652	-	37	1,09	20,0
Sal	20 - 40	195	133	57	94	521	-	22	3,33	3,8
Sal	40 - 60	178	116	49	99	558	-	13	0,94	8,0
Sal	60 - 80	160	115	46	81	598	-	10	0,69	8,8

Profondeur (cm)	pH eau	pH KCl	CaCO3 total (%)	P205 Duch. (Cmol/kg)	Bases échangeables (Cmol/kg)					S/T
					Ca	Mg	K	Na	CEC	
0 - 5	3,85	2,70	-	-	3,31	1,05	0,77	0,11	17,90	29%
5 - 10	3,54	2,66	-	-	0,69	0,25	0,22	0,03	9,97	12%
10 - 20	3,79	2,89	-	-	0,20	0,09	0,11	0,04	8,85	5%
20 - 40	4,04	3,32	-	-	0,16	0,05	0,10	0,02	8,80	4%
40 - 60	4,17	3,58	-	-	0,09	0,03	0,10	0,02	7,99	3%
60 - 80	4,33	3,71	-	-	0,07	0,03	0,10	0,02	7,13	3%

#### DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE



-2 - 0 cm : Moder. Humus, noir (N25) ; structure fibreuse (2 à 5 mm) très nette ; meuble, peu friable, très poreux, frais ; très nombreuses racines, horizontales ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (1 cm).

0 - 3/5 cm : Ah. Sable argileux, brun foncé (75R21) ; structure micro-grumeleuse (2 à 5 mm) nette ; peu compact, peu friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; 5 % de cailloux, transition ondulée (2 cm).

3/5 - 10/12 cm : AE. Sable argileux, brun jaundrie (75R44) ; structure grumeleuse à polyédrique (5 à 10 mm) peu nette ; peu compact, friable, poreux, frais ; racines assez nombreuses, obliques ; 10 % de graviers, transition ondulée (2 cm).

10/12 - 85/90 cm : Sal. Sable argileux, rosâtre orangé (75YR44) ; structure polyédrique (15 à 20 mm) ; compact, peu friable, poreux, frais ; racines peu nombreuses, obliques ; 15 à 20 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

85/90 - 120 cm : C. Sable, rougeâtre gris (SYR46) ; structure particulière à continue ; compact, peu friable, poreux, frais ; très peu de racines ; 5 à 10 % de cailloux.

#### COMMENTAIRES

Sol sablo-argileux, moyennement profond, peu calouteux, non battant, peu sensible au tassement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (85-90 cm et plus) sur un granite altéré peu pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure grumeleuse à polyédrique favorable à la prospection racinaire.

Sol à potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 100 à 120 mm.



CIRPS  
Centre de Recherche  
sur les Solos

### PROFIL VP-F2

FC AUBURE ; est de l'enclos en haut de parcelle 22  
X : 801 366 m - Y : 6 142 881 m

**ALOCRISOL érodé sablo-argilo-limoneux  
de gneiss et granite (Sol brun très acide)**



### RESULTATS ANALYTIQUES

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie (%)					Indice Battance	Matière organique		
		Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier		MO (%)	N (%)	C/N
IIA/Ah	0 - 20	215	155	69	110	451	NB	140	4,12	19,8
Sal	20 - 40	204	148	55	105	488	-	37	1,43	15,1
Sal	40 - 60	197	147	59	113	484	-	20	4,63	2,5
Sal	60 - 80	145	103	57	96	597	-	6	1,56	2,3

Profondeur (cm)	pH eau	pH KCl	CaCO3 total (%)	P205 Duch. (Cmol/kg)	Bases échangeables (Cmol/kg)				S/T	
					Ca	Mg	K	Na		
0 - 20	4,04	3,25	-	-	1,96	0,51	0,24	0,03	10,30	27%
20 - 40	4,20	3,43	-	-	0,30	0,10	0,13	0,01	8,14	7%
40 - 60	4,40	3,70	-	-	0,15	0,05	0,11	0,01	5,75	6%
60 - 80	4,59	3,92	-	-	0,20	0,05	0,12	0,01	5,82	6%

#### Vieille pessière

Sol sablo-argileux, non battant et peu sensible au tassement avec atteinte d'érosion en surface

Sol forestier très acide (pH 4-4,2), fortement désaturé (S/T < 10 %) de 20 à 80 cm

Teneur en Ca, Mg, et K échangeables : faibles à très faibles en surface, comme en profondeur

Teneur en matière organique très élevée en surface

### DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE



0 - 12/13 cm : II A. Sable argileux, beige (75YR33) ; structure grumeleuse (5 à 10 mm) nette ; peu compact, friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (1 cm).

12/13 - 18/20 cm : Ah. Sable argileux, brun foncé noirâtre (75YR22) ; structures grumeleuse (5 à 10 mm) à microgrenu (2 mm) nettes ; peu compact, friable, très poreux, frais ; nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (2 cm).

18/20 - 70/90 cm : Sal. Sable argileux, beige orangé (75YR44/46) ; structure polyédrique (15 à 30 mm) peu nette ; compact, peu friable, poreux, frais ; racines assez nombreuses, obliques ; 30 à 40 % de cailloux, transition ondulée et oblique (20 cm).

70/90 - 120 cm : C. Sable, rosâtre (5YR46) ; structure particulière ; compact, peu à non friable, poreux, frais ; pas de racines ; 60 à 80 % de cailloux et de pierres, transition ondulée.

### COMMENTAIRES

sol sablo-argileux, moyennement profond, callosteux, non battant, peu sensible au tassement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (70-90 cm et plus) sur un granite altéré non pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure grumeleuse à polyédrique favorable à la prospection racinaire.

Sol à potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 100 à 120 mm.



## BASSIN VERSANT EXPERIMENTAL D'AUBURE

JR Party – 15/05/2017

### PROFIL HP-F1

FC AUBURE ; ouest de l'enclos en milieu de parcelle 16  
X : 801 029 m - Y : 6 142 138 m

**PODZOSOL ocrique à moder**  
sur microgranite (Sol ocre podzolique)



### RESULTATS ANALYTIQUES

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie (%)					Indice Battance	Matière organique		
		Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier		MO (%)	N (%)	C/N
Ah	0 – 5	154	143	62	84	557	NB	162	5,37	17,5
Ah	5 – 10	154	144	68	95	539	-	112	3,78	17,3
AE	10 – 20	159	138	66	93	544	-	86	2,62	19,0
BPs	20 – 40	137	141	61	81	580	-	62	1,70	21,2
BPs	40 – 60	87	146	75	90	602	-	46	1,17	23,1
C1	60 – 80	56	172	99	102	571	-	21	0,55	22,6

Profondeur (cm)	pH eau	pH KCl	CaCO3 total (%)	P205 Duch. (Cmol/kg)	Bases échangeables (Cmol/kg)				S/T	
					Ca	Mg	K	Na		
0 – 5	3,54	2,72	-	-	0,34	0,26	0,26	0,03	8,82	10%
5 – 10	3,73	2,98	-	-	0,11	0,11	0,16	0,02	6,78	5%
10 – 20	3,88	3,07	-	-	0,18	0,11	0,17	0,02	8,99	5%
20 – 40	4,35	3,77	-	-	0,07	0,05	0,09	0,01	5,85	4%
40 – 60	4,71	4,18	-	-	0,04	0,01	0,03	0,01	2,35	4%
60 – 80	4,67	4,24	-	-	0,03	0,01	0,02	0,01	0,96	9%

### DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE



-2 - 0 cm : **Moder.** Humus, noir (N25) ; structure fibreuse (2 à 5 mm) très nette ; meuble, peu friable, très poreux, friable ; très nombreuses racines, horizontales ; moins de 5 % de graviers, transition ondulée (1 cm).

0 - 5/10 cm : **Ah.** Sable argileux, brun foncé (75YR21) ; structure microgrumeleuse (2 mm) nette ; meuble, peu friable, très poreux, friable ; très nombreuses racines, obliques ; 5 à 10 % de graviers et cailloux, transition ondulée (5 cm).

5/10 - 20/25 cm : **A.E.** Sable argileux, beige grisé (75YR43) ; structures grumeleuse (2 à 5 mm) à polyédrique (10-20 mm) nettes ; peu compact, friable, très poreux, friable ; racines assez nombreuses, obliques ; 10 à 20 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

20/25 - 50/60 cm : **BPs.** Sable argileux à sable, jaundré orange (75YR46) ; structure polyédrique (5 à 10 mm) ; compact, friable, poreux, friable ; nombreuses racines, obliques ; 20 à 30 % de cailloux et de pierres, transition ondulée (10 cm).

50/60 - 140 cm : **C.** Sable, jaundré orangé clair (10YR46) ; structure particulière ; compact, friable, très poreux, friable ; pas ou très peu de racines ; 40 à 60 % de cailloux et de pierres.

### COMMENTAIRES

Sol sablo-argileux à sableux, moyennement profond, calcaire, non battant, peu sensible au tassement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (50-60 cm et plus) sur un granite altéré peu pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure favorable à la prospection racinaire.

Sol à potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 80 à 100 mm.



Centre d'Information et de Recherche sur les Solos et les Plantes

## BASSIN VERSANT EXPERIMENTAL D'AUBURE

JR Party - 15/05/2017

### PROFIL HP-F3

FC AUBURE ; est de l'enclos en milieu de parcelle 16  
X : 801 116 m - Y : 6 142 113 m

PODZOSOL (faiblement) ocrique à dysmull  
sur granite du Brézouard (Sol ocre – faiblement – podzolique)



### RESULTATS ANALYTIQUES

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie (%)					Indice Battance	Matière organique		
		Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier		MO (%)	N (%)	C/N
Ah	0 - 5	299	180	71	65	385	NB	394	0,74	>300
Ah	5 - 10	168	147	80	93	512	-	72	12,9	3,3
AE	10 - 20	150	125	72	86	567	-	75	2,46	17,8
AE(BP)	20 - 40	155	131	74	93	547	-	44	1,07	23,8
BP <sub>s</sub>	40 - 60	138	148	83	97	534	-	39	1,25	18,2
BP <sub>s(C)</sub>	60 - 80	86	167	100	121	526	-	28	0,92	17,4

Profondeur (cm)	pH eau	pH KCl	CaCO <sub>3</sub> total (%)	P2O5 Duch. (Cmol/kg)	Bases échangeables (Cmol/kg)					S/T
					Ca	Mg	K	Na	CEC	
0 - 5	3,52	2,68	-	-	3,09	0,86	0,73	0,07	16,10	30%
5 - 10	3,56	2,82	-	-	0,31	0,16	0,19	0,03	8,49	8%
10 - 20	3,69	3,00	-	-	0,10	0,08	0,12	0,02	7,54	4%
20 - 40	4,12	3,49	-	-	0,07	0,04	0,09	0,03	8,35	3%
40 - 60	4,45	3,96	-	-	0,05	0,02	0,05	0,03	4,09	3%
60 - 80	4,59	4,19	-	-	0,03	0,01	0,03	0,02	2,41	4%

### DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE



-1 à 0 cm : Dysmull Humus, noirâtre (75YR22/32) ; structure microgrumeleuse (1 à 2 mm) très nette ; meuble, peu friable, très poreux, friable ; pas d'éléments grossiers, transition ondulée (1 cm).

0 – 10/12 cm : Ah. Sable argileux, brun foncé (75YR21) ; structure microgrumeleuse (2 mm) nette ; peu compact, friable, très poreux, friable ; nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de graviers et cailloux, transition ondulée (2 cm).

10/12 - 30/35 cm : AE. Sable argileux, beige grisé clair (75YR43/53) ; structure s grumeleuse (2 à 5 mm) à polyédrique (10 à 20 mm) nettes ; peu compact, friable, très poreux, friable ; très nombreuses racines, obliques ; moins de 5 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

30/35 - 70/75 cm : BP<sub>s</sub>. Sable argileux à sable, beige orangé (75YR46/44) ; structure polyédrique (5 à 10 mm) peu nette ; compact, friable, poreux, friable ; racines assez nombreuses, obliques ; 5 à 10 % de cailloux, transition ondulée (5 cm).

70/75 - 130/140 cm : C. Sable, rosâtre (SYR46) ; structure particulière très nette ; compact, friable, poreux, friable ; racines très peu nombreuses, quelconques ; 40 à 60 % de cailloux et de pierres, transition ondulée (10 cm).

130 - 150 cm : CR. Sable, jaunâtre (10YR66) ; structure particulière ; compact, peu friable, très poreux, friable ; pas de racines.

### COMMENTAIRES

Sol sablo-argileux à sableux, moyennement profond, caillouteux à pierreux, non battant, peu sensible au tassement, au drainage naturel correct, reposant en profondeur (70-75 cm et plus) sur un granite altéré peu pénétrable par les racines. La porosité reste correcte du fait d'une structure favorable à la prospection racinaire.

Sol à potentiel forestier relativement limité du fait d'une forte acidité et d'une réserve utile de 80 à 100 mm.



datasol@terre.fr

## Annexe 2 : Perte en masse des expériences

Table 1: Perte en masse entre le début et la fin des expérimentations (150 jours) pour les sols de HP lessivés avec de l'acide chlorhydrique. Le tube contenant les sols de 20-40 cm s'est fendu durant les expérimentations ce qui explique une perte en masse élevée

Experience		m initial	m final	Δm	
<b>Sols de HP lessivés avec HCl</b>	00-05 cm	#1 #2 #3	4,8959 5,2936 5,3012	4,5335 4,9076 4,9099	0,3624 0,386 0,3913
	05-10 cm	#1 #2 #3	5,0219 5,002 5,0295	4,8312 4,8243 4,8513	0,1907 0,1777 0,1782
	10-20 cm	#1 #2 #3	5,0924 5,089 5,0885	4,9486 4,9536 4,956	0,1438 0,1354 0,1325
		#1 #2 #3	5,0203 5,047 4,9921	4,542 4,9626 4,9171	0,4783 0,0844 0,075
		#1 #2 #3	4,9715 5,0525 4,9927	4,9005 4,9823 4,9263	0,071 0,0702 0,0664
	60 - 80 cm	#1 #2 #3	5,0782 5,0796 5,018	5,0331 5,0289 4,9027	0,0451 0,0507 0,1153

Table 2: Perte en masse entre le début et la fin des expérimentations (150 jours) pour les sols de VP lessivés avec de l'acide chlorhydrique.

Experience		m initial	m final	Δm	
<b>Sols de VP lessivés avec HCl</b>	00-05 cm	#1 #2 #3	5,0064 5,0762 5,0752	4,9133 5,0145 4,9748	0,0931 0,0617 0,1004
	05-10 cm	#1 #2 #3	5,0074 5,0459 5,0619	4,7509 4,9834 4,7811	0,2565 0,0625 0,2808
	10-20 cm	#1 #2 #3	5,0641 4,904 5,0712	4,8949 4,7654 4,9333	0,1692 0,1386 0,1379
		#1 #2 #3	5,0817 5,0669 5,0729	5,0099 4,9134 4,9912	0,0718 0,1535 0,0817
		#1 #2 #3	5,0001 4,9151 5,0425	4,9334 4,8872 5,0052	0,0667 0,0279 0,0373
	60 - 80 cm	#1	5,0186	4,9693	0,0493
		#2	5,0604	5,0074	0,053

	#3	5,0182	4,9632	0,055
--	----	--------	--------	-------

Table 3 : Perte en masse entre le début et la fin des expérimentations (150 jours) pour les sols de VP lessivés avec de l'acide oxalique.

Experience		m initial	m final	Δm
<b>Sols de VP lessivés avec l'acide oxalique</b>	00-05 cm	#1 5,0477	4,9779	0,0698
		#2 5,0542	4,9937	0,0605
		#3 4,9992	4,9323	0,0669
	05-10 cm	#1 4,9872	4,694	0,2932
		#2 5,9479	5,5975	0,3504
		#3 4,979	4,6934	0,2856
	10-20 cm	#1 5,0681	4,8711	0,197
		#2 5,0659	4,8314	0,2345
		#3 5,0743	4,8559	0,2184
	20-40 cm	#1 5,0609	4,8818	0,1791
		#2 5,0583	4,8828	0,1755
		#3 5,0899	4,8843	0,2056
	40-60 cm	#1 5,0982	4,9306	0,1676
		#2 5,0844	4,9798	0,1046
		#3 5,0715	4,94	0,1315
	60 - 80 cm	#1 5,0473	4,8877	0,1596
		#2 5,0831	4,931	0,1521
		#3 4,9828	4,8382	0,1446

### Annexe 3 : Tests de filtration

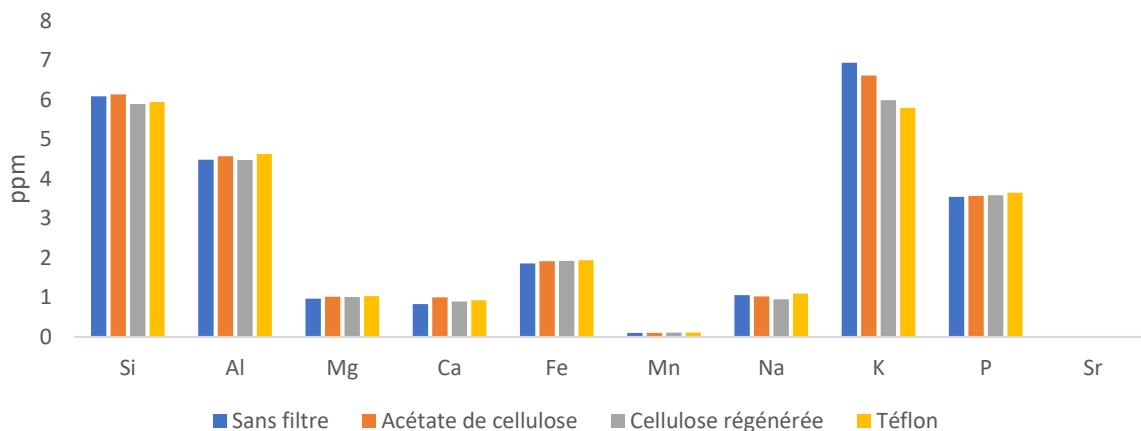
Des analyses élémentaires ont été réalisées pour étudier la possible contamination pouvant venir des filtres. Dans un premier temps, des tubes de 50 mL ont été remplis avec 40 mL de solution de lessivage (acide chloridique à pH 3,5). Après agitation 24h, les solutions ont été prélevées, avec ou sans filtre, puis analysées. Chaque expérience a été réalisée en triplicata.

Table 4: Concentration mesurée en ppm dans les blancs, sans filtre, avec filtre en acétate de cellulose, avec filtre en cellulose régénérée et avec filtre en nylon

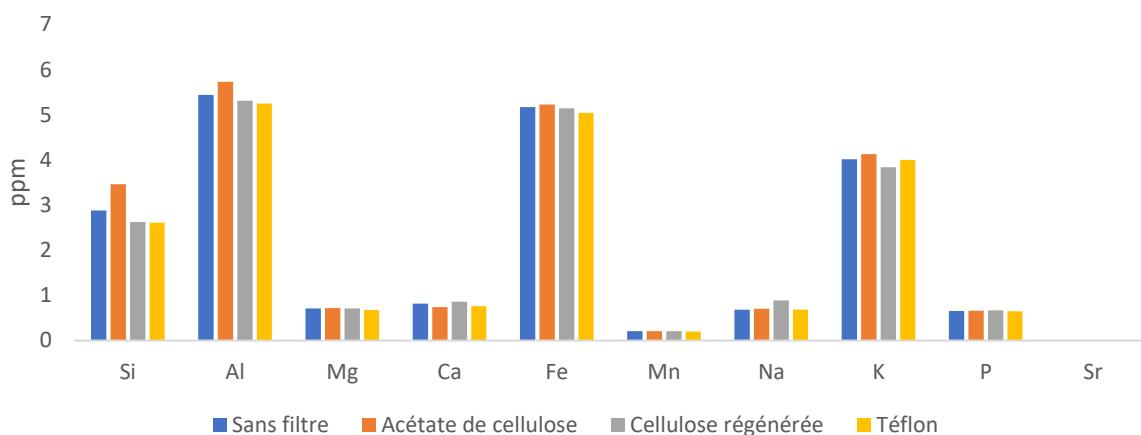
Element	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Na	K	P	Sr
mg/L										
Sans filtre ion	#1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,007	nd
	#2	nd	nd	0,019	0,092	nd	nd	nd	nd	0,001
	#3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,003	nd
filtres Acéate de cellulose	#1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#2	nd	nd	0,01	0,10	nd	nd	nd	nd	0,001
	#3	nd	nd	0,004	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#4	nd	nd	0,005	nd	nd	nd	nd	nd	0,0003
filtres cellulose régénérée	#1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#2	nd	nd	0,0001	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#4	nd	nd	0,001	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Filtres en Nylon	#1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	#4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Des tests identiques ont été conduits avec des tubes contenant en plus 5g de sol. Les concentrations en majeurs ont été mesurées après 24 heures d'agitation avec une solution d'acide chlorhydrique à pH 3,5. Après 24h, la solution est centrifugée à 1400 tour/min durant 40 min, puis la solution est prélevée à l'aide d'une seringue avec ou sans filtre.

### VP-F1 00-05 cm



### VP-F1 10-20 cm



### VP-F1 60-80 cm

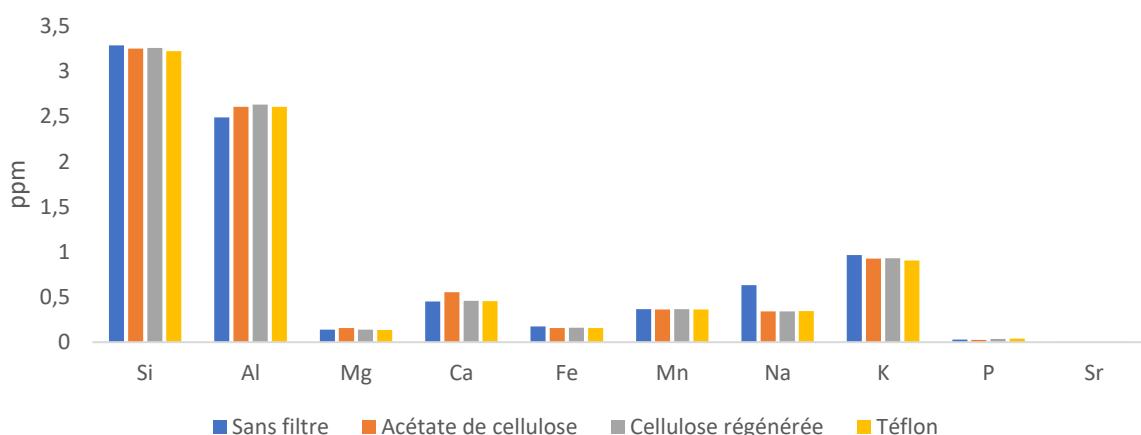


Figure 82 : Concentrations en majeurs et en strontium mesurées pour les sols de VP lessivés 24h par une solution d'acide chlorhydrique de pH 3,5. Après 24h, les tubes sont centrifugés 40 min à 1400 tour/min.

Annexe 4 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11 lessivés avec HCl

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-						ppm				
HP-HCl	00-05 cm	T1	3,00	4,62	2,20	4,87	2,06	0,31	0,02	1,56	15,67	15,43
	05-10 cm		2,65	4,40	0,99	1,46	4,16	0,11	0,02	0,77	3,47	2,25
	10-20 cm		1,59	4,29	0,66	0,61	6,55	0,09	0,01	0,72	2,43	0,88
	20-40 cm		0,88	4,53	0,33	0,41	5,67	0,29	0,01	0,54	1,33	0,16
	40-60 cm		1,98	4,30	0,23	0,35	2,81	0,42	0,00	0,69	1,10	0,06
	60-80 cm		3,20	3,51	0,12	0,29	1,08	0,34	0,00	0,59	0,80	0,04
HP-HCl	00-05 cm	T2	2,85	2,30	1,00	2,28	1,31	0,14	0,02	0,59	8,40	8,69
	05-10 cm		4,36	3,73	0,52	0,67	2,64	0,05	0,03	0,24	2,34	1,85
	10-20 cm		3,37	3,56	0,38	0,31	4,07	0,05	0,03	0,23	1,84	0,78
	20-40 cm		0,72	2,97	0,16	0,27	4,25	0,19	0,01	0,20	1,05	0,10
	40-60 cm		1,34	3,32	0,08	0,21	2,04	0,24	0,00	0,21	0,84	0,04
	60-80 cm		2,02	3,29	0,04	0,16	0,83	0,21	0,00	0,17	0,63	0,02
HP-HCl	00-05 cm	T3	9,21	5,26	0,85	1,42	1,80	0,09	0,06	0,32	6,11	4,84
	05-10 cm		10,45	6,41	0,62	0,55	2,94	0,04	0,07	0,33	3,05	1,54
	10-20 cm		8,56	5,81	0,47	0,25	4,12	0,04	0,06	0,33	2,58	0,79
	20-40 cm		1,44	2,53	0,10	0,20	3,71	0,15	0,01	0,28	1,33	0,09
	40-60 cm		1,81	2,95	0,05	0,15	1,96	0,19	0,00	0,24	1,04	0,03
	60-80 cm		2,25	2,97	0,04	0,11	0,75	0,22	0,00	0,20	1,03	0,02

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-						ppm				
HP-HCl	00-05 cm	T4	12,19	6,65	0,77	1,05	2,02	0,07	0,08	0,23	4,93	3,14
	05-10 cm		14,72	8,46	0,67	0,45	3,19	0,04	0,09	0,43	3,72	1,29
	10-20 cm		9,91	5,98	0,43	0,20	3,77	0,04	0,07	0,42	2,84	0,73
	20-40 cm		2,31	2,29	0,08	0,14	3,67	0,11	0,01	0,37	1,68	0,09
	40-60 cm		2,28	2,74	0,05	0,11	1,82	0,17	0,00	0,29	1,38	0,03
	60-80 cm		2,44	2,73	0,05	0,09	0,67	0,23	0,00	0,25	1,26	0,02
	00-05 cm	T5	12,06	6,18	0,69	0,88	1,81	0,06	0,08	0,18	4,01	1,92
	05-10 cm		15,13	8,16	0,64	0,37	2,99	0,03	0,10	0,41	3,68	1,01
	10-20 cm		11,49	6,54	0,47	0,16	3,70	0,03	0,08	0,40	3,08	0,67
	20-40 cm		2,05	1,49	0,07	0,12	3,04	0,09	0,01	0,34	1,64	0,06
	40-60 cm		2,09	2,55	0,05	0,09	0,83	0,13	0,00	0,27	1,28	0,03
T6	60-80 cm	T6	2,08	2,58	0,04	0,06	0,49	0,18	0,00	0,21	1,16	0,02
	00-05 cm		20,05	11,02	0,98	0,93	2,95	0,06	0,15	0,21	4,87	1,72
	05-10 cm		30,37	17,29	1,16	0,31	5,20	0,03	0,21	0,57	6,01	1,11
	10-20 cm		23,05	13,32	0,87	0,13	5,57	0,03	0,17	0,55	4,83	0,85
	20-40 cm		2,93	1,77	0,08	0,11	0,67	0,07	0,01	0,40	2,06	0,06
	40-60 cm	T7	2,85	2,39	0,06	0,08	0,33	0,09	0,00	0,33	1,61	0,03
	60-80 cm		2,71	2,41	0,06	0,06	0,35	0,17	0,00	0,27	1,50	0,02
	00-05 cm		18,67	9,13	0,90	0,96	2,91	0,06	0,12	0,22	4,27	1,60
	05-10 cm		22,57	11,01	0,82	0,30	4,02	0,02	0,14	0,67	4,93	0,87
	10-20 cm		18,00	8,88	0,62	0,13	4,33	0,03	0,11	0,69	4,28	0,66
T7	20-40 cm		3,76	1,47	0,09	0,09	0,29	0,04	0,00	0,54	2,40	0,04
	40-60 cm		3,37	2,04	0,08	0,07	0,19	0,06	0,00	0,44	2,02	0,02
	60-80 cm		2,86	2,04	0,08	0,05	0,17	0,14	0,00	0,36	1,96	0,01

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-	ppm									
HP-HCl	00-05 cm	T8	18,97	8,51	0,86	1,00	2,70	0,06	0,12	0,29	3,87	1,27
	05-10 cm		30,00	14,19	0,97	0,27	4,58	0,02	0,18	0,97	6,16	0,85
	10-20 cm		23,27	10,55	0,73	0,13	4,09	0,03	0,14	1,02	5,43	0,64
	20-40 cm		5,76	1,41	0,12	0,09	0,27	0,03	0,01	0,76	3,04	0,04
	40-60 cm		4,76	1,93	0,12	0,07	0,19	0,06	0,00	0,63	2,77	0,02
	60-80 cm		3,69	1,86	0,12	0,06	0,15	0,17	0,00	0,51	2,65	0,02
	00-05 cm		41,41	18,91	1,65	1,45	6,08	0,09	0,24	0,49	6,42	1,41
	05-10 cm		64,50	31,02	2,07	0,37	8,38	0,04	0,39	1,73	11,27	0,98
	10-20 cm		41,85	19,16	1,30	0,17	6,75	0,03	0,25	1,67	8,54	0,83
	20-40 cm		9,94	1,27	0,20	0,12	0,21	0,05	0,00	1,24	4,53	0,03
T10	40-60 cm	T9	7,23	1,85	0,19	0,09	0,15	0,08	0,00	1,04	4,10	0,02
	60-80 cm		5,36	1,71	0,21	0,08	0,18	0,34	0,00	0,87	4,28	0,01
	00-05 cm		82,73	36,44	2,93	1,73	11,82	0,12	0,49	0,92	11,05	2,27
	05-10 cm		125,67	58,38	3,76	0,35	16,83	0,07	0,81	3,36	19,87	1,64
	10-20 cm		107,17	50,09	3,23	0,16	18,20	0,06	0,72	3,23	17,28	1,94
	20-40 cm		21,90	1,62	0,29	0,09	1,36	0,04	0,03	2,47	6,59	0,15
	40-60 cm		12,77	0,90	0,29	0,08	0,16	0,08	0,00	2,03	6,40	0,02
	60-80 cm		8,25	0,72	0,33	0,09	0,10	0,35	0,00	1,61	6,58	0,01
	00-05 cm		77,87	35,47	2,69	1,50	10,17	0,11	0,45	0,99	10,53	1,70
	05-10 cm		112,17	51,63	3,05	0,27	14,77	0,06	0,71	4,09	18,70	1,57
T11	10-20 cm	T11	115,70	57,20	3,31	0,14	20,40	0,06	0,82	3,92	19,00	2,44
	20-40 cm		60,40	28,50	1,53	0,08	21,70	0,08	0,57	3,63	12,47	2,19
	40-60 cm		28,53	12,94	0,75	0,08	9,76	0,12	0,19	2,84	9,16	0,89
	60-80 cm		21,37	10,64	0,66	0,07	6,67	0,26	0,11	2,79	9,51	0,65

Annexe 5 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T7, lessivés avec l'acide acétique

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	00-05 cm		2,11	1,81	0,80	1,59	0,91	0,32		1,85	10,53	13,37
	10-20 cm	T1	4,02	4,35	0,51	0,74	3,79	0,67		0,53	2,70	0,79
	40-60 cm		0,78	4,82	0,33	0,88	0,61	3,27		0,50	2,18	0,13
	00-05 cm		4,42	2,58	0,54	0,83	0,88	0,17	0,00	0,72	6,14	6,44
	10-20 cm	T2	7,09	4,82	0,48	0,48	2,89	0,45	0,00	0,12	2,52	0,61
	40-60 cm		0,64	3,68	0,13	0,38	0,36	1,53	0,00	0,09	1,43	0,09
	00-05 cm		8,09	4,78	0,62	0,74	1,38	0,15	0,00	0,38	5,54	3,99
	10-20 cm	T3	8,38	5,16	0,47	0,42	2,91	0,42	0,00	0,10	2,93	0,50
	40-60 cm		1,27	3,52	0,09	0,19	0,28	1,10	0,00	0,08	1,82	0,08
	00-05 cm		11,11	6,39	0,71	0,77	1,65	0,16	0,00	0,23	5,57	2,45
VP-Ace	10-20 cm	T4	11,20	6,34	0,51	0,32	3,26	0,37	0,00	0,11	3,25	0,43
	40-60 cm		1,77	3,14	0,09	0,10	0,25	0,93	0,00	0,07	1,68	0,07
	00-05 cm		12,56	7,08	0,77	0,77	1,77	0,16	0,00	0,13	4,89	1,61
	10-20 cm	T5	9,85	5,44	0,42	0,26	3,02	0,33	0,00	0,12	3,12	0,41
	40-60 cm		2,06	3,15	0,09	0,06	0,29	0,82	0,00	0,08	2,09	0,09
	00-05 cm		12,89	7,18	0,75	0,87	1,87	0,17	0,00	0,10	5,63	0,82
	10-20 cm	T6	5,49	2,39	0,21	0,24	2,02	0,33	0,00	0,14	3,62	0,19
	40-60 cm		2,33	3,08	0,09	0,04	0,39	0,79	0,00	0,09	2,90	0,08
	00-05 cm		29,67	16,01	1,42	1,25	4,12	0,24	0,00	0,14	10,20	1,46
	10-20 cm	T7	20,51	8,08	0,62	0,26	4,66	0,76	0,00	0,46	9,78	0,33
	40-60 cm		7,21	3,32	0,25	0,06	0,33	1,62	0,00	0,28	7,06	0,05

Annexe 6 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VP-HCl	00-05 cm	T1	6,04	3,20	0,39	0,53	1,13	0,10	0,02	1,15	7,47	11,30
	05-10 cm		7,58	7,00	0,89	1,58	2,64	0,39	0,03	0,91	5,17	3,17
	10-20 cm		6,25	5,50	0,55	0,71	4,58	0,59	0,02	0,56	3,17	0,82
	20-40 cm		1,15	3,59	0,33	0,74	3,20	2,77	0,00	0,62	2,07	0,24
	40-60 cm		1,52	3,12	0,29	0,71	0,68	2,35	0,00	0,58	2,43	0,12
	60-80 cm		1,67	2,33	0,25	0,75	0,26	1,50	0,00	0,49	2,87	0,08
VP-HCl	00-05 cm	T2	5,55	3,14	0,29	0,27	1,01	0,05	0,02	0,58	5,17	5,86
	05-10 cm		6,55	4,87	0,53	0,76	1,68	0,20	0,02	0,25	3,44	1,89
	10-20 cm		5,91	4,31	0,40	0,42	2,89	0,37	0,02	0,14	2,59	0,65
	20-40 cm		0,96	2,02	0,19	0,44	1,62	1,89	0,00	0,14	1,59	0,17
	40-60 cm		1,12	2,11	0,16	0,42	0,39	1,63	0,00	0,13	1,82	0,07
	60-80 cm		1,27	2,03	0,15	0,43	0,20	1,04	0,00	0,11	1,95	0,05
VP-HCl	00-05 cm	T3	11,98	6,66	0,51	0,28	1,81	0,05	0,04	0,38	5,32	3,63
	05-10 cm		18,32	11,12	0,87	0,66	3,00	0,18	0,06	0,17	5,30	1,28
	10-20 cm		14,19	8,50	0,63	0,37	3,83	0,35	0,05	0,18	4,59	0,60
	20-40 cm		1,72	1,62	0,15	0,34	1,15	1,62	0,00	0,15	2,27	0,15
	40-60 cm		1,50	1,50	0,11	0,28	0,25	1,39	0,00	0,13	2,48	0,06
	60-80 cm		1,74	1,52	0,11	0,26	0,10	0,91	0,00	0,14	2,91	0,04

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VP-HCl	00-05 cm	T4	15,66	8,58	0,65	0,39	2,37	0,07	0,06	0,31	5,91	2,87
	05-10 cm		23,85	13,90	1,00	0,59	3,61	0,16	0,08	0,18	6,40	1,07
	10-20 cm		17,97	10,09	0,70	0,30	4,08	0,32	0,06	0,23	5,83	0,55
	20-40 cm		2,96	1,57	0,14	0,22	1,14	1,30	0,00	0,17	3,08	0,15
	40-60 cm		2,60	1,27	0,11	0,17	0,24	1,38	0,00	0,16	3,32	0,06
	60-80 cm		2,89	1,21	0,11	0,15	0,09	0,97	0,00	0,19	3,86	0,04
	00-05 cm		18,00	9,82	0,74	0,36	2,58	0,07	0,07	0,22	5,71	1,77
	05-10 cm		24,13	13,93	1,02	0,52	3,51	0,15	0,09	0,17	6,45	0,72
	10-20 cm		14,17	7,47	0,58	0,28	3,29	0,31	0,05	0,20	5,29	0,37
	20-40 cm		2,26	0,95	0,13	0,19	0,56	1,21	0,00	0,14	2,98	0,09
T6	40-60 cm	T5	2,39	1,16	0,12	0,14	0,20	1,20	0,00	0,14	3,24	0,04
	60-80 cm		2,60	1,24	0,12	0,11	0,10	0,82	0,00	0,15	3,55	0,03
	00-05 cm		26,40	14,70	1,05	0,45	3,81	0,09	0,10	0,19	7,07	1,43
	05-10 cm		39,81	23,28	1,56	0,50	5,57	0,15	0,14	0,21	9,56	0,66
	10-20 cm		26,91	15,16	1,02	0,25	5,27	0,30	0,09	0,25	7,94	0,43
	20-40 cm		3,28	1,17	0,14	0,15	0,40	0,89	0,00	0,17	3,35	0,09
	40-60 cm		3,25	1,19	0,13	0,10	0,22	0,94	0,00	0,17	3,60	0,04
	60-80 cm		3,52	1,20	0,14	0,08	0,13	0,63	0,00	0,19	3,99	0,03
	00-05 cm		22,00	11,19	0,88	0,54	3,08	0,11	0,08	0,16	6,03	1,24
	05-10 cm		31,07	16,44	1,15	0,48	4,17	0,14	0,10	0,24	7,78	0,55
T7	10-20 cm	T4	22,07	10,58	0,74	0,21	4,01	0,28	0,07	0,34	7,16	0,34
	20-40 cm		5,19	1,20	0,16	0,10	0,32	0,66	0,00	0,26	4,30	0,07
	40-60 cm		5,06	1,04	0,16	0,08	0,18	0,77	0,00	0,25	4,51	0,03
	60-80 cm		4,99	0,94	0,15	0,08	0,15	0,58	0,00	0,27	4,53	0,04

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VP-HCl	00-05 cm	T8	26,07	12,15	1,07	0,80	3,66	0,15	0,10	0,17	6,98	1,33
	05-10 cm		38,00	17,97	1,31	0,52	5,09	0,15	0,13	0,36	9,52	0,56
	10-20 cm		31,50	13,69	0,99	0,20	5,37	0,30	0,11	0,51	9,73	0,40
	20-40 cm		7,87	1,05	0,18	0,10	0,36	0,65	0,00	0,37	5,22	0,08
	40-60 cm		7,94	0,89	0,19	0,07	0,20	0,83	0,00	0,36	5,64	0,04
	60-80 cm		8,92	0,78	0,21	0,07	0,13	0,61	0,00	0,44	6,41	0,03
	00-05 cm	T9	62,23	31,26	2,37	1,28	7,70	0,27	0,22	0,24	12,59	1,27
	05-10 cm		81,45	43,22	2,81	0,70	10,63	0,34	0,28	0,73	18,06	0,69
	10-20 cm		43,83	18,30	1,29	0,22	6,50	0,71	0,13	0,81	12,82	0,41
	20-40 cm		10,63	0,71	0,24	0,10	0,10	0,69	0,00	0,54	6,83	0,04
	40-60 cm		11,31	0,68	0,27	0,06	0,04	0,56	0,00	0,56	7,53	0,02
	60-80 cm	T10	12,10	0,54	0,29	0,07	0,03	0,77	0,00	0,63	8,19	0,02
	00-05 cm		85,80	38,35	2,97	1,59	10,89	0,32	0,30	0,35	15,20	1,59
	05-10 cm		123,67	60,65	3,95	0,74	16,73	0,41	0,43	1,10	25,69	0,99
	10-20 cm		107,93	49,49	3,10	0,16	17,90	0,74	0,39	1,53	24,11	0,98
	20-40 cm		22,20	1,80	0,30	0,06	1,87	0,44	0,02	0,98	8,87	0,27
	40-60 cm	T11	21,43	0,73	0,25	0,04	0,86	0,42	0,01	1,02	9,26	0,12
	60-80 cm		22,27	0,63	0,21	0,04	0,87	0,51	0,01	1,19	9,80	0,11
	00-05 cm		95,53	43,37	3,25	1,77	12,63	0,37	0,34	0,43	16,30	1,83
	05-10 cm		131,67	65,63	4,07	0,66	18,67	0,43	0,49	1,48	28,30	1,36
	10-20 cm		101,30	45,10	2,74	0,12	18,13	0,63	0,41	1,83	23,13	1,34
	20-40 cm	T12	32,10	6,07	0,48	0,04	6,17	0,50	0,08	1,38	11,10	0,99
	40-60 cm		28,20	3,67	0,34	0,03	4,54	0,71	0,05	1,38	11,20	0,70
	60-80 cm		32,07	5,05	0,36	0,04	5,89	0,93	0,08	1,72	12,17	0,80

Annexe 7 : Concentration en ppm des majeurs dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VP-Oxa	00-05 cm	T1	7,29	3,93	0,37	0,40	1,39	0,08	0,03	0,99	6,57	11,87
	05-10 cm		10,18	11,98	0,75	1,00	3,92	0,27	0,04	0,86	4,97	3,90
	10-20 cm		10,07	11,47	0,53	0,36	6,24	0,35	0,04	0,60	3,33	1,36
	20-40 cm		5,72	10,50	0,35	0,36	3,93	1,57	0,02	0,59	2,40	0,54
	40-60 cm		4,85	8,67	0,25	0,25	1,90	1,13	0,02	0,53	2,20	0,31
	60-80 cm		6,45	8,56	0,27	0,20	1,67	0,54	0,02	0,44	2,60	0,25
T2	00-05 cm	T2	6,21	3,54	0,25	0,14	1,08	0,03	0,02	0,41	3,71	5,73
	05-10 cm		10,20	10,77	0,50	0,37	3,27	0,11	0,04	0,25	3,59	2,35
	10-20 cm		9,34	10,20	0,41	0,15	4,98	0,18	0,03	0,18	2,76	1,29
	20-40 cm		7,22	10,68	0,33	0,15	3,39	0,76	0,03	0,16	2,17	0,60
	40-60 cm		8,00	11,02	0,34	0,11	2,63	0,69	0,03	0,14	2,33	0,39
	60-80 cm		6,68	9,61	0,27	0,10	1,88	0,38	0,03	0,13	2,21	0,28
T3	00-05 cm	T3	14,26	7,88	0,53	0,19	2,23	0,04	0,05	0,31	4,44	4,08
	05-10 cm		23,13	17,61	0,90	0,31	4,94	0,11	0,08	0,19	5,50	1,60
	10-20 cm		20,62	15,97	0,75	0,14	6,72	0,23	0,07	0,23	4,96	1,24
	20-40 cm		18,86	17,40	0,71	0,11	5,83	0,73	0,07	0,17	4,41	0,86
	40-60 cm		14,77	14,45	0,54	0,08	4,27	0,83	0,05	0,16	3,69	0,56
	60-80 cm		16,43	15,31	0,59	0,08	3,95	0,54	0,06	0,16	4,10	0,48

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VP-Oxa	00-05 cm	T4	18,83	10,22	0,69	0,20	2,75	0,04	0,06	0,23	4,82	2,53
	05-10 cm		28,74	19,63	1,08	0,24	5,06	0,10	0,09	0,18	6,68	1,13
	10-20 cm		25,59	17,79	0,90	0,11	6,75	0,25	0,08	0,24	6,40	1,02
	20-40 cm		19,69	15,90	0,73	0,07	5,14	0,59	0,07	0,19	4,86	0,81
	40-60 cm		19,16	13,76	0,69	0,04	4,76	0,78	0,07	0,19	4,78	0,60
	60-80 cm		17,65	11,68	0,62	0,04	3,82	0,50	0,06	0,18	4,45	0,46
	00-05 cm	T5	18,20	9,79	0,66	0,18	2,73	0,04	0,06	0,19	4,52	1,72
	05-10 cm		25,00	15,15	0,90	0,16	3,96	0,07	0,08	0,15	5,56	0,82
	10-20 cm		24,03	13,38	0,82	0,04	4,56	0,12	0,08	0,18	5,30	0,79
	20-40 cm		20,57	12,29	0,75	0,04	4,59	0,33	0,07	0,15	4,64	0,70
	40-60 cm		16,73	9,81	0,58	0,02	3,85	0,52	0,06	0,16	4,02	0,49
T6	60-80 cm	T6	15,07	8,55	0,51	0,02	3,25	0,36	0,05	0,16	3,72	0,38
	00-05 cm		30,29	16,65	1,09	0,25	4,49	0,06	0,11	0,17	6,61	1,39
	05-10 cm		48,07	27,87	1,71	0,16	6,60	0,07	0,16	0,19	9,89	0,74
	10-20 cm		37,74	21,71	1,30	0,05	6,81	0,14	0,13	0,23	8,18	0,77
	20-40 cm		29,05	17,42	1,04	0,03	6,00	0,31	0,10	0,18	6,26	0,80
	40-60 cm	T7	31,33	19,00	1,11	0,03	6,79	0,68	0,11	0,19	6,89	0,72
	60-80 cm		29,23	17,64	1,01	0,03	5,85	0,55	0,09	0,20	6,59	0,60
	00-05 cm		24,97	12,68	0,85	0,28	3,75	0,06	0,09	0,20	5,73	1,32
	05-10 cm		33,83	17,82	1,09	0,15	4,62	0,07	0,11	0,21	6,93	0,57
	10-20 cm		29,33	15,00	0,89	0,04	5,01	0,15	0,10	0,28	6,25	0,62
T7	20-40 cm	T7	27,70	15,54	0,92	0,03	5,34	0,30	0,09	0,23	5,92	0,71
	40-60 cm		28,30	15,97	0,92	0,02	5,54	0,61	0,09	0,24	6,08	0,62
	60-80 cm		26,63	14,67	0,83	0,02	4,87	0,48	0,08	0,25	5,80	0,52

Site-acide	profondeur	Temps	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
---	cm	-	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VP-Oxa	00-05 cm	T8	30,63	13,41	1,03	0,35	4,52	0,08	0,11	0,20	6,57	1,16
	05-10 cm		44,77	20,49	1,46	0,17	6,20	0,08	0,15	0,29	9,09	0,60
	10-20 cm		34,00	14,44	1,00	0,04	5,91	0,16	0,12	0,36	6,98	0,56
	20-40 cm		33,50	15,80	1,10	0,03	6,65	0,30	0,11	0,29	6,89	0,80
	40-60 cm		31,00	14,21	0,98	0,02	6,14	0,68	0,10	0,30	6,50	0,68
	60-80 cm		32,53	14,99	1,03	0,03	6,02	0,58	0,10	0,33	6,87	0,63
VP-Oxa	00-05 cm	T9	62,10	29,42	2,08	0,66	7,91	0,13	0,21	0,23	11,44	1,18
	05-10 cm		106,36	55,82	3,55	0,32	15,17	0,33	0,36	0,54	20,35	0,90
	10-20 cm		73,20	35,86	2,23	0,06	12,53	0,16	0,26	0,57	14,06	0,68
	20-40 cm		58,06	29,99	1,87	0,04	11,09	0,43	0,18	0,48	11,08	1,09
	40-60 cm		81,80	44,45	2,72	0,05	16,57	1,34	0,27	0,55	15,87	1,27
	60-80 cm		75,55	40,35	2,43	0,05	14,37	1,31	0,24	0,59	15,01	1,04
VP-Oxa	00-05 cm	T10	86,10	38,04	2,70	1,00	11,23	0,19	0,29	0,32	14,59	1,57
	05-10 cm		160,00	82,11	5,11	0,48	23,93	0,52	0,58	1,00	30,25	1,28
	10-20 cm		134,00	67,97	4,16	0,11	24,17	0,30	0,52	1,11	25,52	1,09
	20-40 cm		112,00	60,57	3,68	0,06	22,23	0,72	0,38	0,83	20,86	1,86
	40-60 cm		113,53	61,98	3,68	0,07	23,37	1,76	0,39	0,87	21,40	1,84
	60-80 cm		128,33	71,81	4,21	0,09	24,53	1,97	0,44	0,99	25,06	1,77
VP-Oxa	00-05 cm	T11	102,30	45,57	3,25	1,28	13,80	0,24	0,36	0,39	16,97	2,44
	05-10 cm		134,00	65,20	4,07	0,40	20,63	0,48	0,51	1,14	25,67	1,77
	10-20 cm		103,87	47,37	2,91	0,08	18,47	0,29	0,43	1,27	18,83	1,50
	20-40 cm		90,67	45,97	2,79	0,05	17,40	0,64	0,32	0,99	16,97	2,64
	40-60 cm		85,17	44,03	2,67	0,05	17,03	1,27	0,30	0,86	16,53	2,55
	60-80 cm		83,07	42,13	2,50	0,06	15,10	1,22	0,29	0,97	16,87	2,19

Annexe 8 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec HCl

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
HP-HCl	00-05 cm	T1	68,26	21,67	0,34	0,60	0,07	0,32	0,07	0,02	0,08	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	30,87	1,91	0,17
	05-10 cm		21,87	7,04	0,26	0,52	0,06	0,26	0,07	0,02	0,07	0,01	0,06	0,01	0,04	0,00	0,04	0,01	25,77	1,13	0,34
	10-20 cm		20,06	3,84	0,26	0,50	0,06	0,27	0,07	0,02	0,08	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	23,33	0,48	0,38
	20-40 cm		23,30	2,33	0,27	0,57	0,06	0,29	0,07	0,02	0,08	0,01	0,07	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	10,07	0,25	0,33
	40-60 cm		27,64	2,47	0,22	0,50	0,06	0,25	0,07	0,02	0,07	0,01	0,07	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	1,25	0,19	0,29
	60-80 cm		17,21	2,21	0,17	0,37	0,04	0,19	0,06	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,24	0,11	0,22
	00-05 cm	T2	35,38	9,22	0,16	0,29	0,04	0,16	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	14,20	0,96	0,11
	05-10 cm		18,23	3,31	0,20	0,38	0,04	0,19	0,05	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	11,43	0,43	0,24
	10-20 cm		17,08	2,17	0,21	0,38	0,05	0,19	0,06	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	7,78	0,25	0,26
	20-40 cm		17,11	1,67	0,17	0,37	0,04	0,19	0,06	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	3,08	0,15	0,22
	40-60 cm		18,05	1,68	0,14	0,31	0,04	0,16	0,05	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,31	0,09	0,19
	60-80 cm		11,33	1,32	0,12	0,26	0,03	0,14	0,05	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,17	0,06	0,16

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
HP-HCl	00-05 cm	T3	26,34	4,47	0,18	0,33	0,04	0,16	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	15,67	0,36	0,10
	05-10 cm		30,80	3,26	0,32	0,57	0,06	0,26	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	20,77	0,25	0,25
	10-20 cm		25,23	2,09	0,28	0,48	0,06	0,23	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	20,77	0,22	0,25
	20-40 cm		18,67	1,44	0,14	0,30	0,03	0,16	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	6,30	0,10	0,17
	40-60 cm		7,97	0,83	0,07	0,17	0,02	0,10	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,31	0,05	0,10
	60-80 cm		12,66	1,15	0,09	0,21	0,03	0,12	0,03	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,15	0,04	0,13
	00-05 cm	T4	32,80	4,40	0,27	0,45	0,06	0,21	0,05	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	17,30	0,35	0,13
	05-10 cm		40,60	3,03	0,39	0,67	0,08	0,29	0,06	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	20,35	0,28	0,27
	10-20 cm		35,92	2,06	0,37	0,60	0,09	0,28	0,07	0,03	0,07	0,02	0,06	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	19,34	0,30	0,26
	20-40 cm		17,85	1,35	0,12	0,26	0,03	0,14	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	7,07	0,10	0,16
	40-60 cm		8,51	1,15	0,09	0,21	0,03	0,11	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,50	0,08	0,12
	60-80 cm		9,19	1,07	0,09	0,20	0,02	0,11	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,26	0,05	0,13

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
HP-HCl	00-05 cm	T5	39,26	4,34	0,36	0,58	0,08	0,26	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,04	0,02	0,04	0,01	18,93	0,35	0,15
	05-10 cm		50,39	2,80	0,46	0,77	0,09	0,33	0,07	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	19,93	0,32	0,29
	10-20 cm		46,61	2,02	0,46	0,72	0,12	0,32	0,09	0,04	0,08	0,03	0,07	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	17,90	0,38	0,28
	20-40 cm		17,03	1,27	0,10	0,22	0,03	0,11	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	7,84	0,10	0,15
	40-60 cm		9,04	1,25	0,11	0,23	0,04	0,13	0,04	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,69	0,10	0,13
	60-80 cm		5,72	1,00	0,09	0,19	0,02	0,10	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,37	0,06	0,12
	00-05 cm	T6	61,38	5,41	0,65	1,07	0,14	0,46	0,10	0,03	0,09	0,03	0,08	0,03	0,06	0,02	0,05	0,02	27,17	0,44	0,24
	05-10 cm		95,71	3,85	1,01	1,68	0,19	0,68	0,14	0,02	0,12	0,02	0,11	0,02	0,06	0,01	0,06	0,01	29,23	0,63	0,43
	10-20 cm		67,26	2,60	0,73	1,16	0,16	0,50	0,13	0,04	0,11	0,03	0,10	0,03	0,06	0,02	0,06	0,02	23,93	0,53	0,33
	20-40 cm		21,71	1,55	0,08	0,17	0,02	0,09	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	9,79	0,08	0,10
	40-60 cm		9,44	1,42	0,12	0,24	0,05	0,13	0,05	0,02	0,05	0,02	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,84	0,11	0,12
	60-80 cm		8,25	1,16	0,10	0,20	0,02	0,10	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,40	0,05	0,12

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
HP-HCl	00-05 cm	T7	56,37	5,39	0,62	0,99	0,13	0,44	0,10	0,04	0,10	0,03	0,09	0,03	0,06	0,03	0,06	0,02	24,40	0,39	0,22
	05-10 cm		70,41	3,00	0,74	1,23	0,13	0,50	0,10	0,02	0,09	0,01	0,08	0,02	0,05	0,01	0,05	0,01	23,13	0,48	0,32
	10-20 cm		61,44	2,50	0,67	1,05	0,16	0,46	0,13	0,05	0,11	0,04	0,10	0,04	0,06	0,03	0,06	0,03	20,93	0,49	0,29
	20-40 cm		23,13	1,53	0,08	0,16	0,02	0,08	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	8,64	0,07	0,08
	40-60 cm		10,73	1,48	0,13	0,24	0,05	0,13	0,05	0,03	0,05	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,69	0,10	0,10
	60-80 cm		9,24	1,26	0,09	0,18	0,02	0,09	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,35	0,05	0,10
	00-05 cm	T8	49,52	5,20	0,59	0,95	0,11	0,41	0,08	0,02	0,07	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	23,43	0,34	0,21
	05-10 cm		85,86	3,31	0,91	1,54	0,17	0,62	0,13	0,02	0,11	0,02	0,10	0,02	0,06	0,01	0,06	0,01	27,23	0,61	0,39
	10-20 cm		68,03	2,85	0,68	1,12	0,13	0,47	0,10	0,02	0,09	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	21,93	0,52	0,31
	20-40 cm		26,52	1,78	0,08	0,17	0,02	0,08	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	8,49	0,07	0,08
	40-60 cm		13,71	1,76	0,10	0,21	0,03	0,11	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,63	0,09	0,10
	60-80 cm		11,74	1,69	0,08	0,18	0,02	0,09	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,35	0,04	0,09

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
HP-HCl	00-05 cm	T9	158,67	6,50	1,94	3,08	0,37	1,30	0,27	0,06	0,24	0,05	0,22	0,05	0,14	0,03	0,13	0,03	21,03	0,88	0,64
	05-10 cm		234,67	3,62	2,61	4,33	0,49	1,74	0,36	0,06	0,31	0,05	0,29	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	17,63	1,40	1,03
	10-20 cm		141,67	2,85	1,53	2,51	0,30	1,03	0,22	0,04	0,20	0,04	0,19	0,04	0,10	0,02	0,10	0,02	8,77	0,85	0,70
	20-40 cm		64,49	2,36	0,17	0,38	0,05	0,20	0,05	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	3,42	0,10	0,17
	40-60 cm		42,13	2,23	0,25	0,53	0,07	0,27	0,07	0,02	0,08	0,02	0,07	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,31	0,12	0,24
	60-80 cm		38,31	2,47	0,22	0,45	0,05	0,22	0,06	0,01	0,07	0,01	0,07	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	0,18	0,07	0,21
	00-05 cm	T10	160,00	12,73	2,43	3,98	0,45	1,63	0,33	0,15	0,66	0,12	0,27	0,06	0,16	0,03	0,16	0,03	78,51	1,25	0,76
	05-10 cm		278,50	10,75	4,13	7,04	0,77	2,79	0,56	0,20	1,11	0,18	0,46	0,09	0,26	0,04	0,25	0,04	91,43	2,84	1,55
	10-20 cm		228,33	9,59	3,70	6,20	0,68	2,45	0,51	0,19	1,01	0,17	0,42	0,08	0,23	0,04	0,22	0,04	85,19	2,58	1,47
	20-40 cm		26,95	3,63	0,24	0,50	0,06	0,24	0,06	0,03	0,12	0,02	0,05	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	10,60	0,20	0,16
	40-60 cm		29,25	3,86	0,17	0,38	0,05	0,20	0,05	0,03	0,13	0,02	0,05	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,78	0,10	0,13
	60-80 cm		29,19	4,51	0,12	0,29	0,03	0,15	0,04	0,02	0,10	0,02	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,33	0,06	0,10

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
HP-HCl	00-05 cm	T11	156,33	11,97	2,61	4,26	0,49	1,76	0,34	0,06	0,30	0,05	0,28	0,06	0,16	0,03	0,17	0,03	73,67	1,31	0,87
	05-10 cm		246,00	12,23	4,35	7,82	0,86	3,05	0,62	0,09	0,53	0,08	0,49	0,09	0,27	0,04	0,27	0,04	72,82	2,96	1,71
	10-20 cm		258,67	13,57	5,26	9,33	1,03	3,63	0,74	0,11	0,63	0,10	0,58	0,11	0,32	0,05	0,32	0,05	72,27	3,70	2,16
	20-40 cm		111,68	7,85	2,96	5,40	0,60	2,15	0,47	0,08	0,42	0,06	0,37	0,06	0,19	0,03	0,18	0,02	52,86	2,68	1,60
	40-60 cm		55,89	4,43	1,23	2,44	0,27	1,03	0,25	0,05	0,24	0,04	0,21	0,04	0,09	0,01	0,08	0,01	7,15	1,44	0,85
	60-80 cm		45,47	3,53	0,98	2,12	0,23	0,90	0,24	0,04	0,24	0,04	0,21	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	2,39	1,35	0,77

Annexe 9 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-HCl	00-05 cm	T1	34,19	2,32	0,16	0,27	0,03	0,13	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	17,90	0,64	0,09
	05-10 cm		37,39	7,48	0,21	0,44	0,05	0,23	0,06	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	18,27	3,04	0,19
	10-20 cm		30,96	4,44	0,23	0,52	0,06	0,28	0,08	0,02	0,09	0,01	0,08	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	17,93	1,21	0,27
	20-40 cm		22,25	4,64	0,32	0,84	0,09	0,39	0,12	0,03	0,14	0,02	0,11	0,02	0,04	0,01	0,04	0,00	8,32	1,05	0,34
	40-60 cm		23,70	4,44	0,33	0,94	0,10	0,45	0,14	0,03	0,16	0,02	0,12	0,02	0,04	0,01	0,03	0,00	1,41	0,64	0,30
	60-80 cm		22,84	4,32	0,33	0,95	0,11	0,52	0,17	0,04	0,19	0,03	0,15	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	0,47	0,36	0,26
	00-05 cm	T2	26,38	1,42	0,10	0,19	0,02	0,10	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	10,74	0,38	0,07
	05-10 cm		27,82	4,17	0,12	0,26	0,03	0,13	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	9,44	0,95	0,13
	10-20 cm		24,80	3,22	0,14	0,32	0,04	0,17	0,06	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	7,98	0,37	0,18
	20-40 cm		14,17	3,15	0,17	0,45	0,05	0,21	0,07	0,01	0,07	0,01	0,06	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	3,19	0,45	0,20
	40-60 cm		15,08	3,34	0,19	0,57	0,06	0,27	0,09	0,02	0,09	0,02	0,07	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,30	0,33	0,20
	60-80 cm		13,23	3,06	0,21	0,59	0,07	0,31	0,11	0,02	0,12	0,02	0,09	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,19	0,19	0,17

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-HCl	00-05 cm	T3	36,24	1,71	0,15	0,30	0,04	0,15	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	16,93	0,46	0,09
	05-10 cm		49,26	3,80	0,23	0,46	0,05	0,22	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	16,74	0,45	0,15
	10-20 cm		35,69	2,93	0,20	0,44	0,05	0,22	0,06	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	13,73	0,36	0,17
	20-40 cm		15,48	2,56	0,10	0,30	0,03	0,15	0,05	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	4,28	0,27	0,14
	40-60 cm		19,12	2,67	0,11	0,36	0,04	0,19	0,06	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,32	0,19	0,14
	60-80 cm		17,81	2,48	0,14	0,41	0,05	0,23	0,07	0,01	0,08	0,01	0,07	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,15	0,12	0,13
	00-05 cm	T4	47,62	2,14	0,23	0,44	0,06	0,21	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	16,46	0,52	0,11
	05-10 cm		65,52	3,83	0,31	0,61	0,07	0,28	0,06	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	17,54	0,50	0,18
	10-20 cm		42,31	3,14	0,27	0,55	0,08	0,27	0,08	0,03	0,08	0,02	0,07	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	12,60	0,42	0,16
	20-40 cm		16,81	2,65	0,08	0,24	0,03	0,12	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	4,23	0,21	0,11
	40-60 cm		18,93	2,83	0,11	0,32	0,05	0,17	0,06	0,02	0,06	0,02	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,31	0,17	0,12
	60-80 cm		16,42	2,72	0,12	0,35	0,04	0,19	0,06	0,01	0,07	0,01	0,06	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,18	0,10	0,13

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-HCl	00-05 cm	T5	58,99	2,57	0,31	0,59	0,08	0,28	0,07	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	16,00	0,58	0,13
	05-10 cm		81,78	3,87	0,38	0,77	0,09	0,34	0,07	0,02	0,08	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	18,33	0,55	0,21
	10-20 cm		48,92	3,35	0,34	0,65	0,11	0,32	0,10	0,04	0,09	0,03	0,08	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	11,47	0,49	0,16
	20-40 cm		18,13	2,74	0,06	0,18	0,02	0,09	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	4,17	0,14	0,09
	40-60 cm		18,73	2,99	0,11	0,28	0,06	0,15	0,06	0,03	0,06	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,30	0,14	0,10
	60-80 cm		15,02	2,96	0,10	0,30	0,04	0,15	0,05	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,20	0,08	0,13
	00-05 cm	T6	76,81	3,38	0,44	0,82	0,11	0,38	0,09	0,03	0,08	0,02	0,08	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	19,40	0,73	0,18
	05-10 cm		125,33	4,72	0,65	1,24	0,15	0,54	0,12	0,02	0,11	0,02	0,11	0,02	0,06	0,01	0,06	0,01	22,87	0,84	0,29
	10-20 cm		87,94	4,23	0,61	1,19	0,17	0,55	0,15	0,05	0,14	0,04	0,13	0,04	0,07	0,02	0,07	0,02	18,57	0,87	0,26
	20-40 cm		17,01	2,78	0,06	0,16	0,02	0,08	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	4,16	0,13	0,07
	40-60 cm		15,25	2,70	0,11	0,26	0,05	0,14	0,06	0,03	0,06	0,02	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,20	0,11	0,09
	60-80 cm		14,24	3,10	0,09	0,27	0,03	0,13	0,04	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,21	0,09	0,10

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-HCl	00-05 cm	T7	66,23	3,73	0,42	0,77	0,10	0,35	0,09	0,03	0,08	0,02	0,07	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	19,87	0,71	0,16
	05-10 cm		94,51	4,22	0,54	1,04	0,12	0,46	0,10	0,02	0,10	0,02	0,09	0,02	0,05	0,01	0,05	0,01	20,10	0,70	0,23
	10-20 cm		68,54	4,08	0,55	1,06	0,16	0,50	0,14	0,06	0,14	0,04	0,12	0,04	0,07	0,03	0,07	0,03	14,77	0,74	0,21
	20-40 cm		16,67	2,98	0,07	0,17	0,02	0,08	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	2,95	0,11	0,07
	40-60 cm		14,85	3,12	0,10	0,24	0,06	0,14	0,06	0,03	0,06	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,15	0,09	0,07
	60-80 cm		13,86	2,97	0,08	0,22	0,03	0,11	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,69	0,08	0,08
	00-05 cm		72,09	5,10	0,49	0,90	0,10	0,42	0,09	0,02	0,08	0,01	0,08	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	25,17	0,68	0,19
	05-10 cm		108,07	4,89	0,70	1,34	0,15	0,60	0,13	0,03	0,12	0,02	0,12	0,02	0,06	0,01	0,06	0,01	23,93	0,87	0,28
	10-20 cm		88,27	5,07	0,77	1,54	0,18	0,70	0,15	0,03	0,15	0,02	0,14	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	19,27	1,06	0,30
	20-40 cm		16,74	3,41	0,07	0,18	0,02	0,09	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	3,81	0,13	0,07
	40-60 cm		15,61	3,48	0,08	0,22	0,03	0,11	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,12	0,11	0,07
	60-80 cm		13,80	3,59	0,08	0,25	0,03	0,13	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,08	0,06	0,08

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-HCl	00-05 cm	T9	189,67	6,47	1,55	2,79	0,33	1,25	0,26	0,06	0,26	0,05	0,25	0,05	0,14	0,02	0,13	0,02	18,30	1,28	0,53
	05-10 cm		271,00	5,75	2,13	3,99	0,47	1,74	0,37	0,07	0,36	0,06	0,36	0,07	0,19	0,03	0,18	0,03	17,67	2,11	0,81
	10-20 cm		98,24	5,86	1,37	2,76	0,32	1,20	0,27	0,05	0,25	0,05	0,23	0,05	0,12	0,02	0,11	0,02	7,44	1,46	0,48
	20-40 cm		31,47	3,58	0,12	0,33	0,04	0,17	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	1,02	0,16	0,12
	40-60 cm		33,39	3,64	0,14	0,40	0,05	0,21	0,07	0,01	0,07	0,01	0,06	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,06	0,12	0,16
	60-80 cm		29,95	3,88	0,20	0,57	0,07	0,31	0,10	0,02	0,10	0,02	0,09	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,03	0,09	0,19
	00-05 cm		169,00	13,63	1,56	2,87	0,32	1,25	0,26	0,12	0,59	0,10	0,25	0,05	0,14	0,02	0,13	0,02	65,73	1,53	0,50
	05-10 cm		264,33	13,60	2,56	4,91	0,54	2,10	0,44	0,20	0,98	0,16	0,41	0,08	0,22	0,03	0,22	0,03	64,85	2,97	0,88
	10-20 cm		194,67	17,33	3,28	6,64	0,73	2,83	0,59	0,25	1,21	0,19	0,47	0,09	0,25	0,04	0,23	0,03	53,76	3,69	0,93
	20-40 cm		17,19	4,64	0,20	0,55	0,06	0,24	0,06	0,03	0,14	0,02	0,06	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	7,33	0,42	0,14
	40-60 cm		17,41	4,27	0,17	0,51	0,06	0,26	0,08	0,04	0,17	0,03	0,06	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	1,52	0,31	0,13
	60-80 cm		15,65	3,98	0,25	0,78	0,09	0,41	0,13	0,05	0,29	0,04	0,10	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,96	0,38	0,18

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-HCl	00-05 cm	T11	167,0	15,83	2,04	3,73	0,44	1,62	0,33	0,07	0,32	0,05	0,31	0,06	0,17	0,02	0,16	0,02	65,83	1,94	0,67
	05-10 cm		279,0	19,07	3,82	7,64	0,85	3,16	0,64	0,13	0,59	0,09	0,55	0,10	0,29	0,04	0,28	0,04	59,61	4,31	1,22
	10-20 cm		201,3	24,63	5,31	11,02	1,21	4,50	0,90	0,16	0,76	0,11	0,65	0,12	0,33	0,05	0,32	0,05	43,09	5,61	1,30
	20-40 cm		30,08	6,31	1,01	2,47	0,25	0,98	0,24	0,04	0,22	0,04	0,20	0,03	0,10	0,01	0,09	0,01	16,27	2,07	0,50
	40-60 cm		21,90	5,52	0,82	1,93	0,23	0,90	0,23	0,04	0,22	0,04	0,18	0,03	0,08	0,01	0,08	0,01	5,66	1,74	0,46
	60-80 cm		25,80	7,56	1,46	3,49	0,42	1,66	0,43	0,07	0,39	0,06	0,31	0,05	0,13	0,02	0,12	0,02	4,26	2,68	0,73

Annexe 10 : Concentration en ppm des traces dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-Oxa	00-05 cm	T1	34,29	1,88	0,17	0,32	0,04	0,15	0,03	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	19,83	0,68	0,10
	05-10 cm		41,63	5,04	0,28	0,56	0,07	0,29	0,07	0,02	0,08	0,01	0,08	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	21,13	3,92	0,26
	10-20 cm		37,75	2,59	0,33	0,75	0,09	0,39	0,11	0,03	0,12	0,02	0,11	0,02	0,05	0,01	0,05	0,01	22,17	2,48	0,44
	20-40 cm		27,96	2,50	0,60	1,50	0,16	0,70	0,21	0,04	0,23	0,04	0,19	0,03	0,08	0,01	0,06	0,01	11,87	2,36	0,65
	40-60 cm		24,83	2,02	0,68	1,97	0,21	0,92	0,28	0,06	0,31	0,05	0,24	0,03	0,09	0,01	0,07	0,01	1,80	2,16	0,67
	60-80 cm		24,94	1,46	0,77	2,30	0,27	1,23	0,40	0,07	0,44	0,07	0,34	0,05	0,12	0,01	0,09	0,01	0,85	1,78	0,66
	00-05 cm	T2	21,33	0,88	0,10	0,20	0,02	0,09	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	12,03	0,39	0,08
	05-10 cm		31,71	2,22	0,18	0,35	0,04	0,18	0,05	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	12,77	1,45	0,19
	10-20 cm		29,76	1,50	0,22	0,49	0,06	0,24	0,07	0,02	0,07	0,01	0,07	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	13,13	0,79	0,32
	20-40 cm		24,67	1,37	0,46	1,11	0,12	0,52	0,16	0,03	0,17	0,03	0,14	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	9,66	1,78	0,52
	40-60 cm		28,49	1,38	0,61	1,72	0,18	0,79	0,24	0,05	0,25	0,04	0,20	0,03	0,07	0,01	0,06	0,01	2,98	1,96	0,59
	60-80 cm		22,01	1,07	0,64	1,88	0,21	0,99	0,32	0,06	0,35	0,05	0,27	0,04	0,09	0,01	0,07	0,01	1,09	1,55	0,60

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-Oxa	00-05 cm	T3	9,14	0,77	0,07	0,14	0,02	0,07	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	15,58	0,12	0,05
	05-10 cm		20,15	1,45	0,15	0,30	0,03	0,15	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	18,66	0,32	0,14
	10-20 cm		16,06	0,92	0,16	0,39	0,04	0,19	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	18,80	0,16	0,22
	20-40 cm		25,54	1,01	0,39	0,97	0,10	0,45	0,13	0,03	0,14	0,02	0,11	0,02	0,04	0,01	0,04	0,00	14,55	0,80	0,41
	40-60 cm		43,77	1,51	0,57	1,62	0,16	0,72	0,21	0,04	0,22	0,03	0,17	0,03	0,07	0,01	0,05	0,01	4,92	1,62	0,50
	60-80 cm		32,06	1,10	0,51	1,43	0,15	0,71	0,21	0,04	0,22	0,03	0,17	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	1,41	0,94	0,38
	00-05 cm	T4	28,31	1,20	0,18	0,33	0,05	0,15	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	15,29	0,30	0,09
	05-10 cm		46,51	1,72	0,28	0,54	0,07	0,25	0,06	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	18,60	0,52	0,19
	10-20 cm		44,11	1,28	0,33	0,74	0,09	0,33	0,09	0,03	0,09	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	17,44	0,50	0,24
	20-40 cm		45,00	1,34	0,50	1,16	0,13	0,53	0,14	0,03	0,15	0,02	0,12	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	14,61	1,08	0,37
	40-60 cm		48,39	1,48	0,57	1,53	0,16	0,67	0,19	0,04	0,20	0,03	0,16	0,03	0,06	0,01	0,05	0,01	5,44	1,46	0,41
	60-80 cm		38,17	1,13	0,52	1,40	0,15	0,68	0,20	0,04	0,21	0,03	0,16	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	1,84	1,01	0,33

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-Oxa VP	00-05 cm	T5	47,48	1,63	0,29	0,53	0,08	0,24	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	15,00	0,49	0,13
	05-10 cm		72,87	1,98	0,42	0,79	0,10	0,36	0,08	0,02	0,08	0,01	0,08	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	18,53	0,72	0,24
	10-20 cm		72,16	1,63	0,50	1,08	0,14	0,48	0,13	0,04	0,12	0,03	0,11	0,03	0,06	0,02	0,06	0,02	16,07	0,85	0,27
	20-40 cm		64,46	1,67	0,61	1,36	0,15	0,60	0,16	0,03	0,16	0,03	0,13	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	14,67	1,37	0,33
	40-60 cm		53,02	1,46	0,56	1,45	0,16	0,63	0,18	0,04	0,18	0,03	0,15	0,03	0,06	0,01	0,05	0,01	5,97	1,30	0,32
	60-80 cm		44,29	1,16	0,53	1,37	0,15	0,64	0,19	0,03	0,19	0,03	0,15	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	2,27	1,08	0,29
	00-05 cm	T6	71,01	2,42	0,45	0,81	0,11	0,36	0,09	0,03	0,09	0,02	0,08	0,02	0,05	0,02	0,05	0,01	19,17	0,73	0,20
	05-10 cm		132,63	3,05	0,74	1,40	0,17	0,62	0,13	0,03	0,13	0,02	0,13	0,02	0,07	0,01	0,07	0,01	26,20	0,98	0,37
	10-20 cm		107,52	2,45	0,75	1,52	0,19	0,67	0,17	0,05	0,16	0,04	0,15	0,04	0,08	0,02	0,08	0,02	21,87	1,17	0,38
	20-40 cm		86,20	2,18	0,77	1,68	0,19	0,74	0,19	0,04	0,19	0,03	0,16	0,03	0,07	0,01	0,06	0,01	18,90	1,65	0,41
	40-60 cm		94,47	2,59	0,89	2,25	0,24	0,94	0,25	0,05	0,25	0,04	0,21	0,04	0,09	0,01	0,08	0,01	9,46	2,03	0,50
	60-80 cm		84,72	2,33	0,91	2,30	0,26	1,05	0,30	0,06	0,31	0,05	0,24	0,04	0,10	0,02	0,08	0,01	3,87	1,92	0,52

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Vp-Oxa	00-05 cm	T7	58,08	2,38	0,40	0,71	0,10	0,33	0,09	0,04	0,09	0,03	0,08	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	21,07	0,76	0,18
	05-10 cm		82,34	2,26	0,52	0,99	0,12	0,45	0,10	0,02	0,10	0,02	0,09	0,02	0,05	0,01	0,05	0,01	22,20	0,74	0,27
	10-20 cm		74,76	2,02	0,60	1,22	0,16	0,56	0,15	0,05	0,14	0,04	0,13	0,04	0,07	0,03	0,07	0,03	18,03	0,94	0,31
	20-40 cm		71,09	1,91	0,67	1,47	0,16	0,66	0,17	0,03	0,17	0,03	0,14	0,03	0,06	0,01	0,06	0,01	16,47	1,50	0,37
	40-60 cm		80,52	2,31	0,76	1,93	0,20	0,83	0,22	0,04	0,22	0,04	0,18	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	8,24	1,75	0,43
	60-80 cm		67,25	1,92	0,73	1,89	0,21	0,88	0,25	0,04	0,25	0,04	0,20	0,03	0,08	0,01	0,06	0,01	3,18	1,51	0,40
	00-05 cm	T8	71,43	3,01	0,50	0,91	0,10	0,41	0,08	0,02	0,09	0,01	0,08	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	25,17	0,96	0,22
	05-10 cm		118,33	3,29	0,80	1,53	0,17	0,69	0,15	0,03	0,14	0,02	0,13	0,02	0,07	0,01	0,07	0,01	28,30	1,12	0,38
	10-20 cm		85,58	2,62	0,76	1,57	0,17	0,69	0,15	0,03	0,15	0,02	0,13	0,02	0,07	0,01	0,06	0,01	20,57	1,13	0,36
	20-40 cm		93,14	2,69	0,87	1,91	0,21	0,85	0,21	0,04	0,20	0,03	0,17	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	22,10	1,79	0,45
	40-60 cm		87,13	2,68	0,87	2,18	0,23	0,94	0,25	0,05	0,24	0,04	0,20	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	9,82	1,96	0,48
	60-80 cm		86,62	2,77	0,97	2,42	0,26	1,12	0,31	0,05	0,31	0,05	0,24	0,04	0,09	0,01	0,08	0,01	4,36	2,00	0,52

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP-Oxa VP-	00-05 cm	T9	188,67	4,06	1,68	3,09	0,37	1,37	0,29	0,07	0,29	0,05	0,29	0,06	0,16	0,02	0,15	0,02	24,63	2,10	0,68
	05-10 cm		380,00	4,85	3,21	6,07	0,71	2,61	0,56	0,11	0,54	0,09	0,51	0,09	0,27	0,04	0,25	0,04	26,73	3,76	1,46
	10-20 cm		323,33	4,55	3,65	7,30	0,85	3,16	0,69	0,14	0,65	0,11	0,58	0,11	0,30	0,05	0,28	0,05	19,30	4,40	1,47
	20-40 cm		298,00	3,91	3,36	7,43	0,83	3,17	0,76	0,14	0,73	0,12	0,62	0,10	0,28	0,04	0,25	0,04	16,97	5,81	1,59
	40-60 cm		318,00	4,58	3,88	9,44	1,03	4,00	1,02	0,19	0,98	0,16	0,79	0,13	0,34	0,05	0,30	0,05	8,71	7,19	1,88
	60-80 cm		306,67	4,51	3,94	9,45	1,08	4,29	1,13	0,20	1,12	0,17	0,88	0,14	0,35	0,04	0,30	0,04	4,26	7,52	2,02
	00-05 cm	T10	153,00	9,01	1,41	2,56	0,29	1,13	0,23	0,12	0,54	0,09	0,23	0,04	0,12	0,02	0,12	0,02	66,00	1,53	0,52
	05-10 cm		353,33	14,13	3,33	6,58	0,72	2,74	0,57	0,26	1,24	0,19	0,49	0,09	0,26	0,04	0,25	0,04	87,95	3,97	1,34
	10-20 cm		251,00	13,70	3,61	7,43	0,82	3,15	0,66	0,28	1,36	0,21	0,51	0,09	0,26	0,04	0,25	0,04	68,10	4,36	1,24
	20-40 cm		218,00	9,35	2,64	5,81	0,63	2,49	0,58	0,24	1,25	0,19	0,45	0,08	0,21	0,03	0,19	0,03	57,35	4,92	1,18
	40-60 cm		233,33	11,49	3,12	7,65	0,80	3,22	0,79	0,32	1,69	0,26	0,59	0,10	0,26	0,03	0,23	0,03	28,46	6,16	1,45
	60-80 cm		243,00	12,77	3,35	8,11	0,89	3,61	0,91	0,36	1,96	0,30	0,67	0,11	0,28	0,04	0,24	0,03	12,95	6,32	1,62

Site-acide	profondeur	Temps	Rb	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
---	cm	-	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
VP- VP- Oxa	00-05 cm	T11	179,33	13,43	2,12	3,80	0,45	1,66	0,34	0,08	0,34	0,05	0,32	0,06	0,18	0,03	0,16	0,03	71,09	2,40	0,72
	05-10 cm		291,00	18,07	4,08	8,28	0,91	3,36	0,68	0,14	0,62	0,09	0,54	0,10	0,29	0,04	0,28	0,04	59,38	5,05	1,41
	10-20 cm		197,00	21,53	5,25	10,87	1,20	4,44	0,89	0,16	0,73	0,11	0,59	0,11	0,31	0,04	0,29	0,04	41,04	5,82	1,35
	20-40 cm		204,33	15,50	3,49	7,78	0,86	3,24	0,73	0,13	0,64	0,10	0,52	0,09	0,25	0,03	0,23	0,03	33,81	6,19	1,31
	40-60 cm		199,00	15,43	3,49	8,35	0,91	3,52	0,83	0,15	0,75	0,11	0,60	0,10	0,27	0,04	0,24	0,03	12,55	6,49	1,43
	60-80 cm		185,00	15,50	3,45	8,22	0,93	3,62	0,90	0,15	0,81	0,12	0,63	0,10	0,27	0,04	0,24	0,03	4,83	6,11	1,47

Annexe 11 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de HP, de T1 à T11, lessivés avec HCl

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
HP-HCl	00-05 cm	T1	0,39	0,21	0,09	0,05	0,40	477,73	3,27	5,33E-04	337,43
	05-10 cm		0,34	0,10	0,03	0,07	0,04	164,25	3,34	4,55E-04	194,93
	10-20 cm		0,34	0,07	0,03	0,08	0,02	128,30	3,50	3,19E-04	153,23
	20-40 cm		0,33	0,02	0,02	0,07		54,18	3,93	1,18E-04	85,17
	40-60 cm		0,33	0,01	0,01	0,05		31,67	4,20	6,36E-05	65,87
	60-80 cm		0,33	0,01	0,01	0,02		17,39	4,23	5,84E-05	58,00
HP-HCl	00-05 cm	T2	0,33	0,04	0,02	0,01	0,22	131,87	3,38	4,14E-04	190,57
	05-10 cm		0,32	0,01		0,03	0,04	52,88	3,48	3,34E-04	126,07
	10-20 cm		0,32	0,01		0,03	0,02	41,43	3,55	2,84E-04	105,63
	20-40 cm		0,32	0,01		0,04		21,93	3,88	1,33E-04	70,97
	40-60 cm		0,32	0,01		0,03		12,95	4,06	8,71E-05	58,10
	60-80 cm		0,32	0,01		0,01		8,02	4,19	6,51E-05	52,27
HP-HCl	00-05 cm	T3	0,33	0,01	0,01	0,00	0,13	78,02	3,50	3,14E-04	127,30
	05-10 cm		0,32	0,01		0,02	0,04	37,92	3,51	3,12E-04	106,73
	10-20 cm		0,33	0,01		0,02	0,02	29,74	3,58	2,61E-04	94,60
	20-40 cm		0,33	0,01		0,03		15,69	3,90	1,27E-04	63,83
	40-60 cm		0,33	0,01		0,03		9,51	4,09	8,09E-05	51,60
	60-80 cm		0,33	0,01		0,01		5,40	4,21	6,12E-05	47,77

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
HP-HCl	00-05 cm	T4	0,33	0,00			0,09	69,13	3,65	2,24E-04	119,43
	05-10 cm		0,33	0,00			0,03	28,44	3,61	2,47E-04	108,87
	10-20 cm		0,33	0,00			0,02	19,96	3,68	2,07E-04	95,17
	20-40 cm		0,33	0,01		0,02		10,04	3,96	1,11E-04	66,60
	40-60 cm		0,33	0,01		0,02		6,57	4,14	7,25E-05	55,67
	60-80 cm		0,33	0,01		0,01		3,84	4,24	5,80E-05	50,33
	00-05 cm	T5	0,32				0,05	45,55	3,60	2,54E-04	105,43
	05-10 cm		0,32			0,01	0,03	22,42	3,64	2,27E-04	96,93
	10-20 cm		0,32			0,01	0,02	17,77	3,71	1,97E-04	85,70
	20-40 cm		0,32	0,00		0,01		6,61	3,96	1,09E-04	62,67
	40-60 cm	T6	0,32	0,00		0,00		4,26	4,14	7,31E-05	52,70
	60-80 cm		0,32	0,01		0,01		2,99	4,28	5,30E-05	48,07
	00-05 cm		0,28				0,04	52,57	3,59	2,59E-04	104,23
	05-10 cm		0,27			0,00	0,03	30,49	3,63	2,35E-04	95,63
	10-20 cm	T7	0,27	0,00		0,00	0,02	22,13	3,64	2,28E-04	86,03
	20-40 cm		0,27	0,00		0,00		7,15	3,82	1,50E-04	68,40
	40-60 cm		0,27	0,01		0,00		5,63	4,06	8,71E-05	54,53
	60-80 cm		0,27	0,01		0,01		3,62	4,20	6,31E-05	48,73
	00-05 cm	T7	0,30	0,00			0,04	59,59	3,57	2,69E-04	98,63
	05-10 cm		0,31	0,00		0,00	0,02	26,47	3,65	2,26E-04	84,30
	10-20 cm		0,30	0,00		0,00	0,02	18,95	3,67	2,13E-04	75,03
	20-40 cm		0,30	0,00		0,00		5,85	3,79	1,62E-04	59,73
	40-60 cm		0,31	0,00		0,00		4,99	3,98	1,04E-04	50,07
	60-80 cm		0,30	0,00		0,00		3,01	4,17	6,72E-05	48,53

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
HP-HCl	00-05 cm	T8	0,32	0,01			0,03	51,19	3,58	2,61E-04	99,57
	05-10 cm		0,32	0,00			0,02	30,53	3,60	2,50E-04	84,27
	10-20 cm		0,32	0,00			0,01	19,65	3,68	2,09E-04	76,17
	20-40 cm		0,32	0,00			5,39	3,84	1,45E-04	62,23	
	40-60 cm		0,32	0,00			4,70	4,02	9,63E-05	50,60	
	60-80 cm		0,32	0,00	0,00		2,94	4,12	7,59E-05	48,27	
	00-05 cm		0,36	0,01			0,02	67,19	3,56	2,74E-04	124,37
	05-10 cm		0,36	0,00			0,02	44,89	3,70	2,02E-04	100,73
	10-20 cm		0,36	0,00			0,02	27,38	3,78	1,66E-04	89,87
	20-40 cm		0,36					5,98	3,95	1,11E-04	72,50
T9	40-60 cm	T9	0,36					5,02	4,15	7,08E-05	63,80
	60-80 cm		0,36					3,29	4,24	5,71E-05	58,97
	00-05 cm		0,33	0,01			0,03	94,78	3,75	1,79E-04	112,43
	05-10 cm		0,33				0,01	88,12	3,97	1,06E-04	72,57
	10-20 cm		0,34				0,02	74,45	4,10	8,00E-05	68,57
	20-40 cm		0,34					16,68	4,24	5,69E-05	53,23
	40-60 cm		0,33					7,39	4,34	4,53E-05	50,93
	60-80 cm		0,34					4,81	4,36	4,32E-05	49,63
	00-05 cm		0,34	0,01			0,02	274,63	3,69	2,06E-04	99,13
	05-10 cm		0,34	0,00			0,01	84,77	4,04	9,22E-05	65,10
T10	10-20 cm	T10	0,34	0,00			0,02	84,82	4,27	5,35E-05	54,23
	20-40 cm		0,35	0,00			0,04	85,13	4,55	2,82E-05	50,57
	40-60 cm		0,34	0,01			0,02	39,88	4,54	2,87E-05	48,90
	60-80 cm		0,35	0,01			0,02	26,74	4,78	1,66E-05	49,13

Annexe 12 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide acétique

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
	00-05 cm		0,00					303,44	3,74	1,80E-04	233,20
	10-20 cm	T1	0,00					253,70	3,54	2,89E-04	136,43
	40-60 cm		0,00					213,90	3,84	1,45E-04	115,30
	00-05 cm		0,00					204,78	3,64	2,27E-04	141,53
	10-20 cm	T2	0,00					163,28	3,57	2,70E-04	111,53
	40-60 cm		0,00					154,85	3,67	2,11E-04	100,20
	00-05 cm		0,00					166,99	3,73	1,85E-04	116,57
	10-20 cm	T3	0,00					158,23	3,57	2,70E-04	108,26
	40-60 cm		0,00					151,03	3,71	1,96E-04	99,20
	00-05 cm		0,00					182,42	3,71	1,94E-04	106,50
VP-Ace	10-20 cm	T4	0,00					136,64	3,60	2,53E-04	97,30
	40-60 cm		0,00					146,03	3,72	1,90E-04	96,80
	00-05 cm		0,00					62,49	3,66	2,18E-04	105,23
	10-20 cm	T5	0,00					109,00	3,64	2,30E-04	94,57
	40-60 cm		0,00					137,57	3,77	1,72E-04	95,47
	00-05 cm		0,00					87,26	3,72	1,91E-04	102,50
	10-20 cm	T6	0,00					106,30	3,66	2,17E-04	87,70
	40-60 cm		0,00					129,03	3,78	1,68E-04	90,63
	00-05 cm		0,00					147,80	3,61	2,44E-04	100,30
	10-20 cm	T7	0,00					128,53	3,69	2,05E-04	85,50
	40-60 cm		0,00					134,93	3,83	1,48E-04	94,50

Annexe 13 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec HCl

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
VP-HCl	00-05 cm	T1	0,39	0,05	0,01		0,34	123,05	3,99	1,02E-04	165,17
	05-10 cm		0,34	0,04	0,02	0,07	0,05	121,93	3,40	3,98E-04	183,47
	10-20 cm		0,32	0,02	0,01	0,04	0,02	62,10	3,55	2,82E-04	131,43
	20-40 cm		0,32	0,02	0,01	0,06	0,01	63,58	3,81	1,54E-04	95,67
	40-60 cm		0,32	0,02	0,01	0,02		36,21	3,95	1,13E-04	78,67
	60-80 cm		0,32	0,01	0,01	0,01		18,96	4,04	9,19E-05	69,10
	00-05 cm	T2	0,33	0,01			0,18	62,94	4,05	8,86E-05	100,33
	05-10 cm		0,32	0,01		0,03	0,04	41,55	3,50	3,19E-04	122,10
	10-20 cm		0,32	0,00		0,02	0,02	21,57	3,58	2,63E-04	100,90
	20-40 cm		0,32	0,01		0,02	0,01	17,24	3,80	1,58E-04	73,87
	40-60 cm		0,32	0,00		0,01		10,44	3,87	1,35E-04	66,57
	60-80 cm		0,32	0,00		0,01		6,30	3,93	1,18E-04	61,73
T3	00-05 cm	T3	0,33	0,01			0,11	49,70	4,07	8,45E-05	80,37
	05-10 cm		0,33			0,02	0,03	29,47	3,54	2,88E-04	105,60
	10-20 cm		0,32	0,01		0,01	0,02	16,37	3,61	2,47E-04	92,40
	20-40 cm		0,33	0,01		0,02	0,01	9,53	3,79	1,62E-04	67,87
	40-60 cm		0,33	0,01		0,01		6,24	3,94	1,14E-04	59,77
	60-80 cm		0,33	0,01		0,01		3,94	3,97	1,06E-04	58,67
	00-05 cm	T4	0,33	0,00			0,08	47,66	4,03	9,36E-05	87,77
	05-10 cm		0,33			0,03	0,03	29,39	3,61	2,44E-04	106,07
	10-20 cm		0,33			0,02	0,02	14,52	3,64	2,31E-04	93,63
	20-40 cm		0,33					7,17	3,88	1,31E-04	70,57
T4	40-60 cm		0,33					4,35	3,99	1,02E-04	62,17
	60-80 cm		0,33					2,68	4,04	9,06E-05	59,13

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
VP-HCl	00-05 cm	T5	0,32	0,00			0,05	32,93	4,00	1,00E-04	73,57
	05-10 cm		0,32				0,02	21,70	3,63	2,32E-04	93,97
	10-20 cm		0,32		0,00	0,01	9,60	3,71	1,97E-04	84,73	
	20-40 cm		0,32		0,00		3,79	3,90	1,27E-04	66,50	
	40-60 cm		0,32				2,69	3,99	1,02E-04	59,30	
	60-80 cm		0,32				1,74	4,05	8,91E-05	56,37	
	00-05 cm		0,27	0,01			0,04	34,18	3,95	1,11E-04	76,47
	05-10 cm		0,27				0,02	23,03	3,64	2,31E-04	91,50
	10-20 cm		0,27				0,01	11,79	3,70	1,98E-04	81,33
	20-40 cm		0,27					3,82	3,86	1,37E-04	65,27
T6	40-60 cm	T6	0,27					3,43	4,00	1,01E-04	57,67
	60-80 cm		0,27					2,17	4,07	8,58E-05	54,67
	00-05 cm		0,30	0,00			0,03	43,88	3,84	1,43E-04	78,93
	05-10 cm		0,30	0,00			0,02	22,49	3,60	2,53E-04	84,87
	10-20 cm		0,30				0,01	11,77	3,70	1,98E-04	72,63
	20-40 cm		0,30					3,50	3,86	1,40E-04	59,47
	40-60 cm		0,30					2,39	3,99	1,02E-04	52,70
	60-80 cm		0,30					2,16	4,05	8,82E-05	50,23
	00-05 cm		0,32	0,01			0,03	58,47	3,67	2,12E-04	95,37
	05-10 cm		0,32	0,00			0,01	28,55	3,56	2,74E-04	91,43
T7	10-20 cm	T7	0,32	0,00			0,01	17,09	3,73	1,85E-04	72,23
	20-40 cm		0,32					4,06	3,86	1,37E-04	60,67
	40-60 cm		0,32					2,73	4,00	9,93E-05	53,33
	60-80 cm		0,32					1,89	4,11	7,83E-05	50,00

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
VP-HCl	00-05 cm	T9	0,36	0,01			0,02	54,45	3,71	1,95E-04	112,33
	05-10 cm		0,36				0,01	39,87	3,64	2,29E-04	107,07
	10-20 cm		0,36				0,01	18,66	3,87	1,36E-04	78,23
	20-40 cm		0,36					3,71	3,95	1,13E-04	69,54
	40-60 cm		0,36					2,34	4,08	8,33E-05	63,80
	60-80 cm		0,36					1,69	4,21	6,21E-05	60,23
	00-05 cm		0,33	0,01			0,02	71,19	3,73	1,88E-04	104,43
T10	05-10 cm	T10	0,34				0,01	61,16	3,77	1,70E-04	84,57
	10-20 cm		0,34				0,01	52,63	4,26	5,51E-05	53,20
	20-40 cm		0,34				0,01	12,00	4,34	4,54E-05	50,80
	40-60 cm		0,34					7,95	4,55	2,81E-05	47,93
	60-80 cm		0,34					8,19	4,65	2,25E-05	46,60
	00-05 cm		0,34	0,01			0,01	64,08	3,62	2,38E-04	102,63
	05-10 cm		0,35	0,00				123,84	3,74	1,83E-04	79,07
T11	10-20 cm	T11	0,34	0,00			0,01	63,88	4,35	4,43E-05	51,50
	20-40 cm		0,35	0,00			0,02	27,62	4,53	2,98E-05	49,80
	40-60 cm		0,34	0,00			0,01	20,42	4,58	2,62E-05	48,73
	60-80 cm		0,34	0,00			0,01	26,72	4,74	1,80E-05	48,67

Annexe 14 : Concentration en anion, COD, pH et conductivité dans les solutions de lessivage des sols de VP, de T1 à T11, lessivés avec l'acide oxalique

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X	
	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm	
VP-Oxa	00-05 cm	T1		0,06	0,05	0,01		0,35	127,67	4,07	8,52E-05	126,03
	05-10 cm			0,02	0,05	0,02	0,27	0,07	106,76	3,49	3,21E-04	135,93
	10-20 cm			0,01	0,02	0,01	0,21	0,03	64,68	3,69	2,03E-04	81,37
	20-40 cm			0,01	0,03	0,01	0,24	0,02	56,91	3,96	1,10E-04	55,67
	40-60 cm			0,01	0,02	0,01	0,22	0,02	50,30	4,20	6,34E-05	36,60
	60-80 cm			0,01	0,01	0,01	0,20	0,01	28,59	4,41	3,85E-05	26,36
	00-05 cm	T2		0,01	0,01			0,18	58,50	4,36	4,40E-05	59,73
	05-10 cm			0,00	0,01		0,25	0,05	58,11	3,64	2,29E-04	78,33
	10-20 cm			0,00	0,01		0,23	0,03	35,65	3,79	1,63E-04	53,13
	20-40 cm			0,00	0,01		0,26	0,02	33,98	4,07	8,45E-05	30,53
	40-60 cm			0,00	0,00		0,26	0,01	24,82	4,30	5,02E-05	22,73
	60-80 cm			0,00	0,00		0,26	0,01	18,21	4,34	4,53E-05	17,95
T3	00-05 cm	T3		0,00	0,01			0,11	57,80	4,34	4,61E-05	43,47
	05-10 cm			0,00			0,26	0,03	43,69	3,72	1,91E-04	60,53
	10-20 cm			0,00	0,01		0,21	0,03	30,99	3,85	1,41E-04	45,10
	20-40 cm			0,00	0,01	0,01	0,28	0,02	27,28	4,22	5,99E-05	25,77
	40-60 cm			0,00	0,01		0,29	0,02	21,73	4,40	4,02E-05	18,20
	60-80 cm			0,00	0,01		0,29	0,01	15,73	4,52	3,02E-05	15,17
	00-05 cm	T4		0,00	0,01			0,07	52,61	4,49	3,27E-05	35,40
	05-10 cm			0,00			0,19	0,03	37,10	3,83	1,48E-04	52,23
	10-20 cm			0,00			0,21	0,03	26,05	3,97	1,07E-04	40,77
	20-40 cm			0,00			0,16	0,02	18,56	4,27	5,34E-05	22,80
	40-60 cm			0,00			0,06	0,01	11,52	4,59	2,55E-05	13,63
	60-80 cm			0,00			0,08	0,01	7,67	4,78	1,66E-05	9,90

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
VP-Oxa	00-05 cm	T5		0,00	0,00		0,05	41,90	4,33	4,67E-05	31,70
	05-10 cm			0,00			0,02	30,27	4,00	9,97E-05	30,13
	10-20 cm			0,00			0,02	18,58	4,23	5,83E-05	16,85
	20-40 cm			0,00		0,00	0,02	11,91	4,49	3,22E-05	10,66
	40-60 cm			0,00			0,01	7,31	5,01	9,71E-06	7,38
	60-80 cm			0,00			0,01	4,63	5,11	7,74E-06	5,86
	00-05 cm			0,00	0,01		0,04	33,52	4,44	3,64E-05	29,87
	05-10 cm			0,00			0,02	32,99	4,05	8,83E-05	23,53
	10-20 cm			0,00			0,02	19,36	4,21	6,13E-05	14,73
	20-40 cm			0,00		0,00	0,02	13,06	4,52	3,03E-05	10,08
T6	40-60 cm	T6		0,00			0,02	9,72	4,88	1,32E-05	7,21
	60-80 cm			0,00			0,02	7,10	4,96	1,10E-05	6,92
	00-05 cm			0,00	0,01		0,03	59,50	4,34	4,61E-05	38,07
	05-10 cm			0,00	0,00		0,02	34,25	4,03	9,43E-05	26,38
	10-20 cm			0,00			0,02	22,03	4,16	6,89E-05	15,57
	20-40 cm			0,00		0,00	0,02	14,64	4,53	2,94E-05	9,22
	40-60 cm			0,00		0,00	0,02	9,70	4,68	2,11E-05	7,55
	60-80 cm			0,00		0,00	0,02	6,85	4,99	1,01E-05	6,83
	00-05 cm			0,01	0,00		0,02	51,21	4,22	6,05E-05	37,20
	05-10 cm			0,01	0,00		0,01	39,27	3,94	1,14E-04	24,44
T7	10-20 cm	T7		0,01			0,01	22,75	4,31	4,94E-05	12,15
	20-40 cm			0,00			0,02	15,03	4,51	3,10E-05	8,80
	40-60 cm			0,00			0,01	9,91	4,95	1,13E-05	7,03
	60-80 cm			0,01		0,00	0,01	7,68	5,01	9,82E-06	7,00

Site-acide	profondeur	Temps	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Oxalate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	COD	pH	H <sup>+</sup>	X
---	cm	-	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	ppm	-	mol/L	µS/cm
VP-Oxa	00-05 cm	T9		0,00	0,01		0,02	46,41	4,12	7,60E-05	47,10
	05-10 cm			0,00	0,00		0,01	64,70	4,10	7,90E-05	27,95
	10-20 cm			0,00			0,01	35,02	4,72	1,89E-05	11,80
	20-40 cm			0,00			0,02	23,53	5,15	7,14E-06	9,39
	40-60 cm			0,00			0,02	18,13	5,35	4,43E-06	8,99
	60-80 cm			0,00		0,02	0,02	15,92	5,61	2,45E-06	10,19
	00-05 cm			0,00	0,00		0,02	79,47	4,09	8,05E-05	54,23
T10	05-10 cm	T10		0,00	0,00		0,01	74,04	4,20	6,28E-05	29,82
	10-20 cm			0,00			0,01	65,81	4,93	1,17E-05	13,14
	20-40 cm			0,00			0,03	40,18	5,26	5,50E-06	11,27
	40-60 cm			0,00			0,03	33,09	5,40	4,00E-06	11,47
	60-80 cm			0,00		0,00	0,03	33,82	5,33	4,72E-06	10,90
	00-05 cm			0,01	0,01		0,01	39,15	3,97	1,07E-04	50,40
	05-10 cm			0,01	0,00		0,01	93,82	4,15	7,03E-05	26,25
T11	10-20 cm	T11		0,01	0,00		0,01	70,87	5,05	8,99E-06	13,70
	20-40 cm			0,01	0,00		0,03	46,19	5,03	9,40E-06	13,22
	40-60 cm			0,01			0,03	33,16	5,21	6,13E-06	12,09
	60-80 cm			0,01		0,01	0,02	28,65	5,28	5,29E-06	13,39









Matthias Oursin

# Développement d'une approche expérimentale pour mieux comprendre l'évolution de la fertilité des sols en zone de moyenne montagne

## Résumé

Les forêts sont soumises à de nombreuses perturbations naturelles et/ou anthropiques, à court et à long terme. Une meilleure compréhension des interactions sol/eau/plante et des réponses des écosystèmes aux modifications devient de plus en plus cruciale pour une meilleure gestion des ressources naturelles et renouvelables. Dans un environnement granitique, comme dans les Vosges (NE de la France), le déclin des forêts peut être lié au lessivage des nutriments du sol par les pluies acides et par les processus naturels d'acidification des sols qui peuvent être plus importants avec des résineux qu'avec des feuillus. L'acidification peut modifier la disponibilité des nutriments dans le sol et l'équilibre entre les différents réservoirs de nutriments.

Avec cette étude, nous développons une approche expérimentale afin de reproduire et d'analyser en laboratoire le lessivage des sols à plus petite échelle. Les résultats montrent un comportement chimique très variable selon l'élément, le type de sol, les horizons et le type d'acide. De plus, nous avons observé des résultats inattendus pour le calcium : la quantité totale de Ca extraite après 150 jours correspond à une très faible proportion du calcium échangeable obtenu avec la cobaltihexamine, soulignant une biodisponibilité complexe de ce nutriment dans le sol.

## Summary

Forests are subject to several natural and/or anthropogenic perturbations, over short and long terms time. A better understanding of how soil/water/plant interactions can react and response to modifications become more and more crucial for a better management of natural and renewable resources. In granitic environment, as in the Vosges Mountains (NE France) forest decline can be related to soil nutrient leaching by acid rain. Acidity from atmospheric pollution can modify the availability of nutrients in soil, and the equilibrium between different nutrient pools.

With this study we develop an experimental approach to reproduce and analyze in laboratory soil leaching at smaller scale. The results show highly variable chemical behavior versus element, type of soil, horizons and type of acid. In addition, we observed unexpected results for calcium: the total quantity of Ca extracted after 150 days correspond to a very low proportion of the calcium exchangeable obtained with cobaltihexamine, underlining a complex bioavailability of this nutrient in soil.