AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

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

Ecole Doctorale RP2E « Ressources, Procédés, Produits, Environnement »
Université de Lorraine – Faculté des Sciences et Technologies
Institut National de la Recherche Agronomique - Centre Grand-Est
UR 1138 Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité Sciences agronomiques

Par

Mélanie Court

Etude des cycles du Ca et Mg dans cinq hêtraies du nord de la France et des modifications induites par un amendement calco-magnésien :

utilisation combinée des approches élémentaires et isotopiques ($\delta^{26/24}$Mg, $\delta^{44/40}$Ca et ^{87}Sr/^{86}Sr)

Soutenance publique le 9 Juillet 2018

Membres du jury :

Rapporteurs :	Mme Anne-Désirée Schmitt	Maître de Conférence, Université de Strasbourg, France
	M. Jean-Paul Laclau	Directeur de recherche, CIRAD, France
Examinateurs :	Mme Sylvie Dousset	Professeur, Université de Lorraine, France
	M. Christophe Hissler	Chargé de recherche, LIST, Luxembourg
Directeur de thèse :	M. Laurent Saint-André	Directeur de recherche, INRA – BEF, France
Co-encadrant :	M. Arnaud Legout	Chargé de recherche, INRA – BEF, France
Invités :	Mme Claudine Richter	Ingénieure R&D, ONF
	M. Gregory van der Heijden	Chargé de recherche, INRA – BEF, France

INRA Centre Grand Est - UR1138 BEF - Route d'Amance, 54280 Champenoux

Remerciements

Ce travail de doctorat a été financé par la région Lorraine et l'Office National des Forêts et a été réalisé au sein de l'unité de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (BEF) de l'INRA – Centre Grand-Est.

Je tiens tout d'abord à remercier Laurent Saint-André de m'avoir accueillie au sein de l'unité BEF et d'avoir accepté la responsabilité officielle de directeur de thèse. Merci pour tes conseils et ton enthousiasme communicatif.

Mes remerciements vont ensuite à Arnaud Legout et à Gregory van der Heijden, co-encadrants de cette thèse, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour leur confiance, leurs conseils et leur disponibilité. Deux encadrants dont l'harmonie des cœurs breton et normand ne saurait être perturbée même par l'épineuse question de l'appartenance du Mont Saint-Michel !

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir évalué cette thèse de doctorat ainsi que pour leurs conseils et leurs recommandations sur ce travail : Mme Anne-Désirée Schmitt et M. Jean-Paul Laclau (rapporteurs), Mme Sylvie Dousset et M. Christophe Hissler (examinateurs) et Mme Claudine Richter (invitée).

Je remercie également l'ensemble des membres du comité de pilotage de thèse pour leurs conseils avisés : M. Emile Bolou-Bi, M. Julien Bouchez, M. Guillaume Caro, M. Mathieu Jonard, Mme Pascale Louvat, Mme Anne Poszwa, Mme Noémie Pousse et Mme Claudine Richter.

Ce travail est le fruit de plusieurs collaborations scientifiques impliquant des personnels de l'unité BEF, du CRPG et de l'IPGP, que je souhaite ici remercier.

CRPG :

Merci à Guillaume Caro pour m'avoir formée au TIMS, pour sa disponibilité et pour son aide à l'acquisition et l'interprétation des données isotopiques du calcium. Merci à Aimeryc Schumacher pour son aide à l'utilisation du PrepFast pour les chimies séparatives du calcium et les discussions sympathiques en salle blanche. Merci à Catherine Zimmermann pour les analyses isotopiques du strontium. Enfin, merci à Precillia Morino pour l'accueil chaleureux dans son bureau pendant mon petit séjour au CRPG, et pour les nombreux moments de complicité.

IPGP :

Merci à Pascale Louvat qui m'a transmis (presque) tous les secrets du Neptune Plus, bien que son utilisation réserve toujours des surprises ! Merci pour ta grande gentillesse et ta disponibilité. Merci à Jessica Dallas pour son aide aux réglages du Neptune Plus. Merci à Julien Bouchez de m'avoir initiée aux chimies séparatives du strontium et aux mesures isotopiques du strontium sur Neptune Plus. Enfin, je remercie les autres membres de l'IPGP pour les discussions en salle blanche ou au coin café.

BEF :

Je remercie Claude Nys pour le temps qu'il a consacré à me transmettre ses connaissances des sites expérimentaux et pour son aide à retrouver les échantillons archivés. Merci également à Serge Didier qui garde si bien rangés ses cahiers de terrain, ce qui m'a aidé pour la connaissance des sites. Merci à Emile Bolou-Bi qui m'a fait découvrir le monde des chimies séparatives, de la salle blanche et de l'analyse isotopique, le tout avec une bonne humeur communicative ! Merci à Léa Bédel pour ses précieux conseils d'organisation et son partage d'expérience du travail en salle blanche. Il s'en est passé des choses depuis nos premiers tris et nettoyages de racines pendant ta première année de thèse… des moments dont je garde un bon souvenir ! J'en profite d'ailleurs pour remercier les

personnes qui m'ont donné l'opportunité de travailler avec eux avant la thèse : Anne Poszwa, Jacques Ranger et Magnus Simonsson. Votre confiance, votre disponibilité, vos conseils et le partage de votre expérience m'ont inspirée, guidée et amenée à travailler sur ce sujet de thèse. Un grand merci à Benoit Pollier pour m'avoir formée à l'ICP-OES ainsi que pour ses coups de pouce en manips. Merci à Isabelle Martin pour la gestion budgétaire du projet de thèse.

Un énorme merci à Delphine Derrien qui a partagé son bureau avec moi et qui a toujours trouvé les mots pour me remotiver dans les moments difficiles. Un merci spécial également à Christine Gehin et Carine Cochet pour les moments de décompression tellement indispensables !

J'adresse ici mes remerciements globaux à l'ensemble de mes collègues du BEF avec qui j'ai partagé ces années de travail : Gil Kirchen, Arnaud Reichard, Emila Akroume, Philippe Santenoise, Bernd Zeller, Gilles Nourrisson, Frederic Darboux, Marie-Pierre Turpault, Stéphane Uroz, Christophe Calvaruso, Félix Brédoire, Nicolas Bilot, Julien Sainte-Marie, Joseph Michel, Pascal Bonnaud, Jérémie Bel, Jérome Demaison, Véronique Sagres, Nathalie Schvester, Louisette Gelhaye, Séverine Bienaimé, Ingride Jesus van der Kellen, Justine Rama, Maximilien Beuret, Nhu Vo, Marie-Clothilde Maintenant, Célia Krieger et Marie Dincher.

J'ai une pensée émue pour Fadi Hajj, un enthousiaste et sympathique collègue de géochimie isotopique disparu.

Je remercie chaleureusement les organisateurs et les participants de Ma thèse en 180 secondes, Peb&Fox et les participants de la formation en communication orale et corporelle, avec qui j'ai partagé des moments riches en émotions.

Je tiens également à remercier Aurélien Eglinger, Roland Salardon, Eleonora Carocci, Hélène Legros et Guillaume Barré du laboratoire GeoRessources, avec qui j'ai passé de bons moments.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille qui m'ont encouragée et soutenue au cours de ces années de thèse.

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère,

A Matthieu,

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction générale **1**
1. La forêt française **1**
1.1. Généralités sur la forêt française 1
1.2. Les usages de la forêt 2
1.3. Le Hêtre 4
2. Contexte général de l'étude **5**
2.1. Fertilité des sols forestiers 5
2.2. Rôles du Ca et Mg 8
2.3. Cycles biogéochimiques 8
2.4. Durabilité de la fertilité chimique des sols forestiers 10
3. L'amendement dans les écosystèmes forestiers **12**
3.1. Qu'est-ce qu'un amendement ? 12
3.2. Pratique de l'amendement dans les écosystèmes forestiers 12
3.3. Mode d'action de l'amendement dans le sol 13
3.4. Effets de l'amendement sur le fonctionnement des écosystèmes forestiers 14
3.4.1. Effets sur les propriétés physico-chimique du sol *15*
3.4.2. Effets sur l'activité biologique des sols : micro- et macrofaune *16*
3.4.3. Effets sur les humus *17*
3.4.4. Effets sur la végétation : nutrition foliaire et croissance *17*
3.4.5. Durée des effets de l'amendement *18*
4. Cycles biogéochimiques : approche classique **19**
4.1. Stocks de nutriments 19
4.2. Bilans de flux entrées-sorties 20
4.3. Modélisation des cycles biogéochimiques 20
4.4. Limites, contradictions entre les méthodes 21
5. Cycles biogéochimiques : approche isotopiques **21**
5.1. Isotopie du magnésium 22
5.1.1. Variations des compositions isotopiques en Mg à l'échelle terrestre *23*
5.1.2. Utilisation de l'isotopie Mg pour l'étude des écosystèmes forestiers *23*
5.1.3. Utilisation de l'isotopie Mg pour l'étude de l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers *26*
5.2. Isotopie du calcium 27
5.2.1. Variations des compositions isotopiques en Ca à l'échelle terrestre *27*
5.2.2. Utilisation de l'isotopie Ca pour l'étude des écosystèmes forestiers *28*
5.3. Isotopie du strontium 30
5.3.1. Variations des compositions isotopiques en Sr à l'échelle terrestre *31*
5.3.2. Utilisation de l'isotopie Sr pour l'étude des écosystèmes forestiers *32*
5.3.3. Utilisation de l'isotopie Sr pour l'étude de l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers *33*
5.4. Intérêts et limites des approches isotopiques 34
5.4.1. L'isotopie, un outil complémentaire aux approches conventionnelles *34*
5.4.2. L'isotopie pour tracer l'amendement *35*
6. Objectifs et hypothèses **36**

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes **51**
1. Sites expérimentaux **51**
1.1. Coat-an-Hay 53
1.2. Darney 56
1.3. Fougères 59
1.4. Humont 62
1.5. Potées 65
2. Suivis des sites expérimentaux : collecte et traitement des échantillons **67**
2.1. Les sols 68
2.2. Les humus 69
2.3. Les feuilles vertes 69
2.4. La biomasse 69
3. Méthodes de calcul **70**
3.1. Biomasse et minéralomasse 70
3.2. Comparaison des placettes témoins et amendées 71
3.3. Comparaison des propriétés chimiques des sols des sites par ACP 71
4. Sélection et pré-traitement des échantillons pour l'isotopie **71**
4.1. Sélection des échantillons pour l'isotopie 71
4.2. Pré-traitement des échantillons sélectionnés 72
5. Analyses isotopiques **73**
5.1. Principe du MC-ICP-MS 74
5.2. Principe du TIMS 75
5.3. Interférences spectrales, interférences non spectrales et biais de masse 76
5.3.1. Interférences spectrales et non spectrales *76*
5.3.2. Biais de masse *78*
5.4. Mesures sur MC-ICP-MS 79
5.5. Mesures isotopiques sur TIMS 80
6. Chimies séparatives **82**
6.1. Chimie séparative du Mg 84
6.2. Chimie séparative du Ca 85
6.3. Chimie séparative du Sr 86

Chapitre 3 : Long-term effects of forest liming on mineral soil, organic layer and foliage chemistry: insights from multiple beech experimental sites in Northern France. **89**
1. Introduction **91**
2. Material and methods **93**
2.1. Study Sites 93
2.2. Applied liming products 95
2.3. Monitoring of the limed and control plots 97
2.4. Data and statistical analysis 99
3. Results **99**
3.1. Long-term trends in the control plots 99
3.1.1. Foliar nutrient concentrations *99*
3.1.2. Soil chemical properties *102*

3.2. Response of ecosystem compartments to liming additions of Ca and Mg 108
3.2.1. Tree nutrition *108*
3.2.2. Tree growth *110*
3.2.3. Soil chemical properties *110*
3.2.4. Soil organic layer *112*
3.3. Recovery of liming Mg and Ca in the different ecosystem compartments 113
4. Discussion **115**
4.1. Effects of liming on forest ecosystems 115
4.1.1. Reduction of soil acidity and improvement of soil chemical fertility *115*
4.1.2. Improvement of the organic matter turnover rate *116*
4.1.3. Liming operations improve tree nutrition and growth *117*
4.2. Liming response patterns 118
4.3. Importance of biological cycling 119
4.4. Long term nutritional imbalances 121
5. Conclusion **122**

Chapitre 4 : Mg isotope composition in beech forest ecosystems and variations induced by liming: insights from four experimental sites in Northern France. **129**
1. Introduction **129**
2. Material and Methods **132**
2.1. Study sites 132
2.2. Liming experimental design 132
2.3. Site monitoring: Sampling and elemental analysis 133
2.3.1. Organic layer *133*
2.3.2. Mineral soil *133*
2.3.3. Green tree leaves *134*
2.4. Magnesium isotopic composition analysis 134
2.4.1. Sample preparation *134*
2.4.2. Sample purification *135*
2.4.3. Isotope ratio analysis *136*
2.4.4. Isotope ratio data validation *136*
3. Results **137**
3.1. Mg concentrations of green leaves, soils and organic layer in the control plots 137
3.2. Mg isotope compositions of green leaves, soils and organic layer 141
3.3. Relationship between Mg concentrations and Mg isotope compositions 143
3.4. Mg isotope variations between ecosystems compartments 145
3.5. Mg isotope variations between limed and control plots 148
4. Discussion **151**
4.1. Variations of the Mg isotope composition in forest ecosystems and possible controlling factors 152
4.1.1. Influence of the geochemical cycle? *152*
4.1.2. Relation between Mg availability and soil-plant level isotope variation *152*
4.1.3. Evidence of specific isotope fractionation processes occurring in the organic layer *153*
4.2. Liming effect on Mg isotope composition and cycling 155
4.2.1. Soil exchangeable Mg isotope variations induced by liming *155*

4.2.2. Foliar Mg isotope variations induced by liming *156*
4.2.3. Organic layer Mg isotope variations induced by liming *157*
5. Conclusion **158**

Chapitre 5 : Effet de l'amendement calco-magnésien sur les compositions isotopiques Ca et Sr des sols, des humus et de la végétation : étude de cas dans le nord-est de la France. **165**
1. Introduction **165**
2. Matériels et méthodes **167**
2.1. Sites expérimentaux 167
2.2. Suivis du site : prélèvements et analyses élémentaires 168
2.2.1. Les sols *168*
2.2.2. Les humus *169*
2.2.3. Les feuilles vertes *169*
2.3. Analyse de la composition isotopique du calcium et du strontium 170
2.3.1. Traitement des échantillons *170*
2.3.2. Chimies séparatives *171*
2.3.3. Analyses des rapports isotopiques *172*
3. Résultats **174**
3.1. Compositions isotopiques en Sr et Ca des sols, des humus et des feuilles sur les placettes témoins du site des Potées 174
3.1.1. Compositions isotopiques en Sr des placettes témoins et pré-traitement amendé *174*
3.1.2. Compositions isotopiques en Ca des placettes témoins et pré-traitement amendé *176*
3.1.3. Evolution temporelle des concentrations en Ca, des rapports 87Sr/86Sr et des $\delta^{44/40}Ca$ sur les placettes témoins *178*
3.2. Compositions isotopiques en Sr et Ca des sols, des humus et des feuilles sur les placettes amendées du site des Potées 180
3.2.1. Compositions isotopiques en Sr des placettes amendées *180*
3.2.2. Compositions isotopiques en Ca des placettes amendées *180*
3.2.3. Evolution temporelle des concentrations en Ca, des rapports 87Sr/86Sr et des $\delta^{44/40}Ca$ sur les placettes amendées *181*
3.3. Variations du $\delta^{44/40}Ca$ entre les compartiments de l'écosystème forestier 181
4. Discussion **182**
4.1. Compréhension du fonctionnement des placettes témoins du site des Potées 182
4.1.1. Apport de l'étude des rapports 87Sr/86Sr *182*
4.1.2. Apport de l'étude des $\delta^{44/40}Ca$ *183*
4.2. Modifications du cycle du calcium induite par l'amendement sur le site des Potées 185
4.2.1. Apport de l'étude des rapports 87Sr/86Sr *185*
4.2.2. Apport de l'étude des $\delta^{44/40}Ca$ *186*
5. Conclusion **188**

Chapitre 6 : Synthèse et conclusions générales **193**
1. Caractérisation des écosystèmes forestiers témoins et de leur évolution **193**
1.1. Les sols 193
1.1.1. Propriétés physico-chimiques des sols témoins *193*

1.1.2. Composition isotopique des sols témoins *194*
1.1.3. Evolution temporelle des propriétés physico-chimiques et des compositions isotopiques des sols témoins *200*
1.2. Les peuplements 201
1.2.1. Nutrition foliaire des peuplements témoins *201*
1.2.2. Compositions isotopiques foliaires des peuplements témoins *204*
1.2.3. Evolution temporelle de la nutrition foliaire et des compositions isotopiques des peuplements témoins *206*
1.3. Caractérisation des interactions sol/plante/humus 207
1.3.1. Relations entre teneurs en Ca et Mg dans les sols et les feuilles vertes *207*
1.3.2. Relation entre la disponibilité du Mg dans le sol et les variations isotopiques au niveau sol/plante *209*
1.3.3. Processus de fractionnement des isotopes du Mg dans les humus *214*
1.3.4. Empreinte du cycle biologique dans ces sites à faible fertilité chimique *217*
2. Réponses de l'écosystème forestier à l'apport de produits d'amendement **219**
2.1. Effet de l'amendement sur les sols, les humus, la nutrition et la croissance des peuplements 219
2.2. Patterns de réponse et variables de contrôle 221
2.2.1. Evolution temporelle et durée des effets *221*
2.2.2. Effet de la fertilité initiale du site sur la réponse à l'amendement *225*
2.2.3. Carences induites et déséquilibres nutritionnels *225*
2.3. Devenir des produits apportés dans l'écosystème 227
2.3.1. Recouvrement des éléments apportés par amendement et pertes estimées *227*
2.3.2. Répartition des éléments issus de l'amendement dans l'écosystème et modification de processus associés aux cycles *229*
2.3.3. Importance du cycle biologique *234*
3. Apports et limites de l'utilisation des outils isotopiques **237**
3.1. Traceurs de sources : isotopie Mg, Ca et Sr 237
3.2. Traceurs de processus : isotopie Mg et Ca 239
3.3. Recommandations sur l'échantillonnage 239
4. Conclusions générales **241**
4.1. Réponses aux hypothèses 241
4.2. Conseils aux gestionnaires forestiers 244

Annnexe 1 **249**

Liste des figures

Fig. 1 : Taux de boisement des sylvoécorégions (A) et Répartition de la composition des peuplements en France métropolitaine (B). Source : ©IGN 2017. 1

Fig. 2 : Evolution de la surface forestière domaniale en France métropolitaine depuis la Révolution française. Source : ONF 2015 (Bilan patrimonial 2015). 2

Fig. 3 : Récolte commercialisée (35,8 Mm^3) et bois de feu (21,5 Mm^3) de l'exploitation forestière française en 2015 (volume sur écorce. Source : Mémento 2017, FCBA). 3

Fig. 4 : Stocks de carbone en France métropolitain, par surface, compartiment et occupation du sol en million de tonnes de carbone (MtC). Biomasse : tronc et branches (640 MtC), racines (140 MtC), feuillage (40 MtC) et ligneux bas + végétation non ligneuse + bois mort (40 MtC). Sol : humus (120 MtC dont la litière) et horizons minéraux (1020 MtC entre 0 et 30 cm de profondeur). 4

Fig. 5 : Répartition du Hêtre commun (*Fagus sylvatica* L.) en France métropolitaine. Source : ©IGN 2017. 5

Fig. 6 : Carte du pH de surface des sols forestiers français estimé par le caractère bioindicateur de la flore spontanée. Source : ©IGN 2017. 6

Fig. 7 : Cycles biogéochimiques du magnésium (Mg), du calcium (Ca) et du potassium (K) dans les écosystèmes forestiers : flux d'entrées en bleu, flux de sorties en rouge et recyclage en vert. Les valeurs de stocks pour le sol échangeable ($kg.ha^{-1}$), et les flux ($kg.ha^{-1}.an^{-1}$) de drainage, d'altération des minéraux et de dépôts atmosphériques sont données pour des hêtraies et extraites de Legout *et al*., (en préparation). 10

Fig. 8 : Evolution des composés atmosphériques SO2 et NOx au cours du temps. Source : CITEPA. 11

Fig. 9 : Compositions isotopiques du magnésium ($\delta^{26/24}Mg$) de divers réservoirs terrestres extrait de Geske *et al.* (2015). Les réservoirs sont les roches calcaires (limestones), l'eau de mer (seawater), les précipitations (rainwater), les roches silicatées (silicate rocks), et du matériel végétal (biogénic material). Les lignes en pointillées représentent les valeurs moyennes de l'eau de mer (bleu foncé) et des roches silicatées (brun). La zone jaune représente la gamme de valeurs de $\delta^{26/24}Mg$ existante pour les différents types de dolomies étudiées : dolomie issue d'évaporation marine (marine evaporite dolomites (sabkha)), dolomite marine altérée (altered marine dolomites), dolomie issue d'évaporation non marine (non-marine evaporite dolomites) et les dolomies hydrothermales (hydrothermal dolomites). 23

Fig. 10 : Compositions isotopiques du magnésium ($\delta^{26/24}Mg$) de divers réservoirs de l'écosystème forestier extrait de Schmitt *et al.* (2012). En figurés verts les données pour l'épicéa et en figurés blancs les données pour le hêtre. 24

Fig. 11 : Schéma du transport du Mg dans la plante extrait de Bolou-Bi *et al.* (2010). 25

Fig. 12 : Comparaison des compositions isotopiques du magnésium ($\delta^{26/24}Mg$) de différentes dolomies extrait de Geske *et al.* (2015). n = nombre de mesures [nombre d'échantillons]. 26

Fig. 13 : Compositions isotopiques du calcium ($\delta^{44/40}Ca$) de divers réservoirs terrestres extrait de (Schmitt, 2016). 28

Fig. 14 : Compositions isotopiques du calcium ($\delta^{44/40}Ca$) de divers réservoirs de l'écosystème forestier extrait de Schmitt *et al.* (2012). En figurés verts les données pour l'épicéa et en figurés blancs les données pour le hêtre. 29

Fig. 15 : Fractionnements isotopiques du calcium ($\delta^{44/40}Ca$) dans la végétation d'après Schmitt *et al.* (2017). Localisation des fractionnements : 1) Interface solution du sol/racines, 2) dans la sève du xylème, 3) dans les feuilles et les organes de reproduction et 4) dans l'écorce externe. 30

Fig. 16 : Compositions isotopiques du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de divers réservoirs de l'écosystème forestier d'après Schmitt *et al.* (2017) pour le hêtre. Données de Septembre 2011 en figurés pleins et de Juin 2012 en figurés vides. 33

Fig. 17 : Localisation des sites expérimentaux sur la carte de la France. 51

Fig. 18 : Localisation du site expérimental de Coat-an-Hay. 53

Fig. 19 : Carte géologique du site expérimental de Coat-an-Hay. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Belle-Isle-En-Terre (N°241). 54

Fig. 20 : Plan du site expérimental de Coat-an-Hay. En bleu le traitement « Témoin » et en rouge le traitement « $Ca/MgCO_3$ ». I-IV : identification des placettes. 1 et 2 : réplicats de traitement. 55

Fig. 21 : Localisation du site expérimental de Darney. 56

Fig. 22 : Carte géologique du site expérimental de Darney. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Vittel (N°338) et d'Epinal (N°339). 57

Fig. 23 : Plan du site expérimental de Darney. En bleu le traitement « Témoin », en orange le traitement « $CaCO_3$ », en vert le traitement $NPKCaCO_3$ et en hachuré blanc le traitement « MgO » appliqué en 2006. 1-11 : identification des placettes. II et IV : réplicats de traitement. 58

Fig. 24 : Localisation du site expérimental de Fougères. 59

Fig. 25 : Carte géologique du site expérimental de Fougères. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Fougères (N°283). 60

Fig. 26 : Plan du site expérimental de Fougères. En bleu le traitement « Témoin », en orange le traitement « $CaCO_3$ », en vert le traitement $NPKCaCO_3$ et en hachuré blanc le traitement « MgO » appliqué en 2006. I-IV : réplicats de traitement. 61

Fig. 27 : Localisation du site expérimental de Humont. 62

Fig. 28 : Carte géologique du site expérimental de Humont. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Plombières-les-bains (N°375) et de Remiremont (N°376). 63

Fig. 29 : Plan du site expérimental de Humont. En bleu le traitement « Témoin » et en rouge le traitement « $Ca/MgCO_3$ ». 4, 10-12,15,16 et 19 : identification des parcelles forestières. 64

Fig. 30 : Localisation du site expérimental des Potées. 65

Fig. 31 : Carte géologique du site expérimental des Potées. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Rocroi (N°52) et de Renwez (N°68). 66

Fig. 32 : Plan du site expérimental de Potées. En bleu le traitement « Témoin » et en rouge le traitement « $Ca/MgCO_3$ ». 1 et 2 : réplicats de traitement. 67

Fig. 33 : Synthèse des dates d'installation des sites expérimentaux, des opérations d'amendement et d'échantillonnages pour les cinq sites étudiés. 68

Fig. 34 : Schéma du principe de mesure par spectrométrie de masse. 74

Fig. 35 : Schéma d'une source plasma à couplage inductif. 75

Fig. 36 : Schéma d'une source d'ionisation thermique selon la technique du double filament. 75

Fig. 37 : Schéma du procédé de chromatographie ionique : a) insertion de l'échantillon dans la colonne contenant la résine, b) début de l'élution et c) récupération des différentes fractions de l'échantillon 83

Fig. 38 : Exemple de chromatogramme montrant la variation de la quantité éluée des éléments (A,B et C) composants un échantillon en fonction du volume élué. 83

Fig. 39: Localization of the experimental sites. 93

Fig. 40: Combined score and loading plot for the principal component analysis (PCA) of the soil chemical properties [0-15cm] of the control plots of the five sites. The x and the y axis respectively represent the first and the second principal components. PCA1: ECEC (17%), BS (16%), Al (16%), C (13%), N (11%), Mn (7%), K (7%) and pH (6%). PCA2: Mg (33%) and Ca (27%). 95

Fig. 41: Evolution of the foliar concentrations over the 1972-2016 period for the control plots of the studied sites. Horizontal dashed lines indicate the optimal (green) and deficiency levels (yellow) defined by Jabiol et al. (2009) (no deficiency level defined for Ca). 100

Fig. 42: Evolution of the soil exchangeable pools of Ca, Mg and K in the 0-15cm mineral soil layer over the 1992-2016 for the control plots of the studied sites. Horizontal dashed lines indicate the intermediate (yellow) and insufficient soil fertility levels (red) defined by Jabiol et al. (2009). The intermediate levels (respectively 1.6 and 0.65 $cmol_c.kg^{-1}$) are above the range represented on the Y-axis. 103

Fig. 43: Growth, foliar concentrations and soil exchangeable pool [0-15cm] response patterns (values from the limed plots are standardized to the control plot: see Methods section). Response patterns reported in previous studies are represented in grey (details in the supplementary material 3). For Potées and Coat-an-Hay sites, pre-treatment values match to time after liming is equal to zero. 108

Fig. 44: Foliar Mg concentration and soil exchangeable Mg [0-15cm] of the different fertilization/liming treatments ($CaCO_3$, $CaCO_3$+MgO, NPKCa and NPKCa+MgO) at Fougères and Darney. 112

Fig. 45: Relationship between foliar concentrations and soil exchangeable [0-15cm] calcium, magnesium and potassium in the limed plots. Soil exchangeable and foliar concentrations are standardized to the control plots (see methods section). 120

Fig. 46: Representation of the limed plots of the different sites at each sampling date in the combined score and loading plot defined by the principal component analysis of the soil chemical properties [0-15cm] of the control plots of the five sites (Fig. 40). Filled markers: centroids of limed plots for each studied year. Empty markers: centroids of control plots for all studied years. 120

Fig. 47: Variations of δ^{26}Mg in compartments of the forest ecosystems for control (blue) and limed (dark red) plots of the studied sites: Potées (a), Humont (b), Fougères (c) and Darney (d). The data of this study shown for leaves (circle), organic layer (square), [0-15cm] exchangeable soils (cross), bulk soils (triangle) and dolostone (red line), and literature data shown for precipitation (black line) (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). 142

Fig. 48: Relationship between δ^{26}Mg and Mg concentration of [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layer (b) and leaves (c) for control (blue) and limed (red) plots. Dashed lines: regression curve for control plots (blue), limed plots (red) and control + limed plots (black). 144

Fig. 49: Relationship between $\Delta_{compartments}{}^{26}$Mg and Mg concentration for leaves (a, b) organic layer (c, d) and exchangeable soil (e, f) with control plots in blue and limed plots in red. The literature $\Delta_{compartments}{}^{26}$Mg are shown in black (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). 147-148

Fig. 50: Differences of Mg concentration (empty markers) and of δ^{26}Mg (filled markers) between limed and control plots ($\Delta_{Limed\text{-}Control}{}^{26}$Mg) as a function of the time after liming for [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layers (b) and leaves (c). 150

Fig. 51: Variations of δ^{26}Mg in compartments of the terrestrial ecosystems: literature data for atmospheric (dark blue), vegetation (green), soils (red), waters (light blue) and rocks (brown), and data of this study in white (control plots) or black (limed plots) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). 151

Fig. 52 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). 175

Fig. 53 : $\delta^{44/40}$Ca des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). Précipitations (-0,34 à 1,36 ‰) d'après (Schmitt, 2016). 177

Fig. 54 : Concentration Ca, $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $\delta^{44/40}$Ca dans les feuilles (a, b, c) et dans le réservoir échangeable des sols (d, e, f) en fonction du temps après amendement sur les placettes témoin et amendée du site des Potées. 179

Fig. 55 : $\delta^{44/40}$Ca en fonction des $^{87}Sr/^{86}Sr$ pour les différentes profondeurs de sols (réservoirs échangeables) étudiés du site des Potées. Précipitations d'après (Schmitt, 2016) et Hajj *et al.* (2017). 187

Fig. 56 : $\delta^{44/40}$Ca en fonction des $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les différents compartiments de l'écosystème forestiers (réservoirs totaux et échangeables des sols, feuilles) du site des Potées. Précipitations d'après (Schmitt, 2016) et Hajj *et al.* (2017). 189

Fig. 57 : Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) des propriétés chimiques du sol [0-15 cm] des placettes témoins des cinq sites étudiés (C : Coat-an-Hay, P : Potées, F : Fougères, D : Darney, H : Humont). Les figurés vides représentent la répétition d'un échantillon de sol 0-15 à une date donnée, les figurés pleins représentent le barycentre des répétitions. Les axes x et y représentent respectivement les première et seconde composantes principales. PC1 : ECEC (17%), BS (16%), Al (16%), C (13%), N (11%), Mn (7%), K (7%) et pH (6%). PC2 : Mg (33%) et Ca (27%). Extrait du Chapitre 3, Fig. 40. 194

Fig. 58: Variations of δ^{26}Mg in compartments of the terrestrial ecosystems: literature data for atmospheric (dark blue), vegetation (green), soils (red), waters (light blue) and rocks (brown), and data of this study in white (control plots) or black (limed plots) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016).Extrait du Chapitre 4, Fig. 51. 195

Fig. 59: Variations of $\delta^{26}Mg$ in compartments of the forest ecosystems for control plots (blue) of the studied sites: Potées (a), Humont (b), Fougères (c) and Darney (d). The data of this study shown for leaves (circle), organic layer (square), [0-15cm] exchangeable soils (cross) and bulk soils (triangle), and literature data shown for precipitation (black line) (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). Extrait du Chapitre 4, Fig. 47. 197

Fig. 60 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). Extrait du Chapitre 5, Fig. 52. 198

Fig. 61 : $\delta^{44/40}Ca$ des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). Précipitations (-0,34 à 1,36 ‰) d'après (Schmitt, 2016). Extrait du Chapitre 5, Fig. 53. 199

Fig. 62 : Concentration Ca, $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $\delta^{44/40}Ca$ dans les feuilles (a, b, c) et dans le réservoir échangeable des sols (d, e, f) en fonction du temps après amendement sur les placettes témoin et amendée du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Fig. 54. 202

Fig. 63: Evolution of the foliar concentrations over the 1972-2016 period for the control plots of the studied sites. Horizontal dashed lines indicate the optimal (green) and deficiency levels (yellow) defined by Jabiol et al. (2009) (no deficiency level defined for Ca). Extrait du Chapitre 3, Fig. 41. 203

Fig. 64 : Relations entre les concentrations en Ca, Mg, K et P dans les sols 0-15cm et les feuilles vertes pour les placettes témoins. 208

Fig. 65: Relationship between $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ and Mg concentration for leaves (a, b) organic layer (c, d) and exchangeable soil (e, f) with control plots in blue and limed plots in red. The literature $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ are shown in black (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). Extrait du Chapitre 4, Fig. 49. 213-214

Fig. 66: Relationship between $\delta^{26}Mg$ and Mg concentration of [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layer (b) and leaves (c) for control (blue) and limed (red) plots. Dashed lines: regression curve for control plots (blue), limed plots (red) and control + limed plots (black). Extrait du Chapitre 4, Fig. 48. 216

Fig. 67 : Profils de concentrations en Ca et Mg échangeables dans les sols de Fougères et Darney sur les placettes témoins. Les lignes pointillées indiquent les teneurs moyennes et insuffisantes pour les arbres jeunes et adultes définis par Jabiol *et al.* (2009). 217

Fig. 68 : Profils de concentrations en Ca et Mg échangeable dans les sols de Potées et Darney sur les placettes témoins et amendées. 220

Fig. 69: Growth, foliar concentrations and soil exchangeable pool [0-15cm] response patterns (values from the limed plots are standardized to the control plot: see Methods section). Response patterns reported in previous studies are represented in grey (details in the supplementary material 3). For Potées and Coat-an-Hay sites, pre-treatment values match to time after liming is equal to zero. Extrait du Chapitre 3, Fig. 43. 223

Fig. 70: Differences of Mg concentration (empty markers) and of $\delta^{26}Mg$ (filled markers) between limed and control plots ($\Delta_{Limed-Control}{}^{26}Mg$) as a function of the time after liming for [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layers (b) and leaves (c). Extrait du Chapitre 4, Fig. 50. 224

Fig. 71: Foliar Mg concentration and soil exchangeable Mg [0-15cm] of the different fertilization/liming treatments ($CaCO_3$, $CaCO_3$+MgO, NPKCa and NPKCa+MgO) at Fougères and Darney. Extrait du Chapitre 3, Fig. 44. 227

Fig. 72 : Relation entre les concentrations en Ca et en Mg dans les feuilles et les réservoirs échangeables de sol (0-15 cm) à Potées (rouge), Humont (jaune), Coat-an-Hay (vert), Fougères (bleu) et Darney (violet). Les concentrations des placettes amendées sont normalisées par rapport à celles des placettes témoins. Les flèches représentent l'évolution temporelle des concentrations. 230

Fig. 73: Relationship between foliar concentrations and soil exchangeable [0-15cm] calcium, magnesium and potassium in the limed plots. Soil exchangeable and foliar concentrations are standardized to the control plots (see methods section). Extrait du Chapitre 3, Fig. 45. 235

Fig. 74 : Synthèse des observations de cette étude sur les placettes témoins et amendées. 244

Fig. S1: Summary of site installation, liming operation and sampling dates for the five study sites. 249

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse non-exhaustive d'études portant sur les effets de l'amendement en milieu forestier en Europe et en Amérique du Nord. 14

Tableau 2 : Masses et abondances des isotopes stables du magnésium d'après Lide (2008). 22

Tableau 3 : Masses et abondances des isotopes stables du calcium d'après Lide (2008). 27

Tableau 4 : Masses et abondances des isotopes stables du strontium d'après Lide (2008). 31

Tableau 5 : Comparaison des compositions isotopiques du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de différents types de roches extrait de Hajj *et al.* (2017). 32

Tableau 6 : Paramètres stationnels des sites étudiés du réseau fertilisation-amendement. 52

Tableau 7 : Description des placettes de chaque site étudié et des traitements apportés. 52

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du sol de Caot-an-Hay dans la placette témoin en 1995. 53

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du sol de Darney dans la placette témoin en 1995. 56

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques du sol de Fougères dans la placette témoin en 1994. 59

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques du sol de Humont dans la placette témoin en 2007. 62

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques du sol de Potées dans la placette témoin en 1995. 65

Tableau 13 : Sélection des échantillons pour l'isotopie. 72

Tableaux 14 : Les interférents potentiels sur les isotopes du Mg extrait de Bolou-bi (2009). 77

Tableaux 15 : Les interférents potentiels sur les isotopes du Sr extrait de Vroon *et al.* (2008). 77

Tableaux 16 : Les interférents potentiels sur les isotopes du Ca extrait de Heuser *et al.* (2016). 78

Tableau 17 : Configuration de cages pour la mesure des isotopes du calcium. 81

Tableau 18 : Première étape de la chimie séparative du magnésium. 84

Tableau 19 : Deuxième étape de la chimie séparative du magnésium. 85

Tableau 20 : Troisième étape de la chimie séparative du magnésium. 85

Tableau 21 : Etapes de la chimie séparative du calcium sur PrepFast. 86

Tableau 22 : Etapes de la chimie séparative du strontium. 86

Table 23: General description of the study sites. 94

Table 24: General forest information on the beech stands in control and limed plots at start of the studies for Potées, Darney and Fougères. DBH= Diameter Breast Height. 94

Table 25: Description of the treatment plots at each site, sampling subplots and applied liming products. The sampling subplots were centered within plots. 96

Table 26: Average foliar concentrations for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic. 101

Table 27: Average soil chemical properties of the different soil layers (0-5, 5-15, 15-30, 30-45, 45-60cm) for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic. ECEC = Effective cationic exchange capacity. BS = Base saturation. 104-107

Table 28: Average nutrient concentrations and dry weight of the organic layer for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic. 113

Table 29: Recovery of Ca and Mg released from the liming in the different ecosystem compartments expressed in $kg.ha^{-1}$ and in percentage of the applied Ca and Mg for Fougères, Darney and Potées sites. n.s.= no sampling. 114

Table 30: The K, Ca and Mg concentrations and Mg isotopes signatures of leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils for each studied site and for literature data (Bolou Bi, 2009; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). 138-140

Table 31: The Δ^{26}Mg between the different compartments of the forest ecosystems (leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils) are shown for each control plots of the studied sites and for literature data. 146

Table 32: The Δ^{26}Mg between the different compartments of the forest ecosystems (leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils) are shown for each limed plots of the studied sites. 146

Table 33: For each site, differences of δ^{26}Mg between limed and control plots ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}$Mg) in exchangeable soils, organic layers and leaves. 149

Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques du sol de Potées de la placette témoin en 1995. 168

Tableau 35 : Etapes de la chimie séparative du calcium sur PrepFast. 171

Tableau 36 : Etapes de la chimie séparative du strontium. 172

Tableau 37 : Configuration de cages pour la mesure des isotopes du calcium. 173

Tableau 38 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des réservoirs totaux des sols et du produit d'amendement du site des Potées. 175

Tableau 39 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des réservoirs échangeables des sols du site des Potées. 176

Tableau 40 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des feuilles du site des Potées. 176

Tableau 41 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des humus du site des Potées. 177

Tableau 42 : Différences de $\delta^{44/40}$Ca ($\Delta^{44/40}$Ca) entre les différents compartiments de l'écosystème forestier (feuilles, humus et réservoir échangeable du sol 0-5 cm et 5-15 cm) pour les placettes témoins et amendées. 182

Tableau 43 : Différences de concentration en Ca (ΔCa), de $\delta^{44/40}$Ca ($\Delta^{44/40}$Ca) et de ^{87}Sr/^{86}Sr (Δ^{87}Sr/^{86}Sr) entre les placettes amendées et témoins pour le réservoir échangeable des sols et les feuilles du site des Potées. 188

Tableau 44 : Propriétés chimiques du réservoir échangeable des sols 0-5 cm, valeurs moyennes et écart types (en italique) sur la période étudiée d'après les données présentées dans le Tableau 27 du Chapitre 3. 193

Tableau 45 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des réservoirs totaux des sols et du produit d'amendement du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Tableau 38. 198

Tableau 46 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des réservoirs échangeables des sols du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Tableau 39. 199

Tableau 47 : Evolution temporelle des concentrations en Ca, Mg et K échangeables dans l'horizon 0-5cm des placettes témoins. Ecart types en italique. 200

Tableau 48: Average foliar concentrations for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic. Extrait du Chapitre 3, Tableau 26. 204

Tableau 49: The Δ^{26}Mg between the different compartments of the forest ecosystems (leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils) are shown for each control plots of the studied sites and for literature data. Extrait du Chapitre 4, Tableau 31. 206

Tableau 50 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des feuilles du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Tableau 40. 206

Tableau 51: The K, Ca and Mg concentrations and Mg isotopes signatures of leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils for each studied site and for literature data (Bolou Bi, 2009; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). Extrait du Chapitre 4, Tableau 30. 210-212

Tableau 52: Recovery of Ca and Mg released from the liming in the different ecosystem compartments expressed in kg.ha^{-1} and in percentage of the applied Ca and Mg for Fougères, Darney and Potées sites. n.s.= no sampling. Extrait du Chapitre 3, Tableau 29. 228

Tableau 53: For each site, differences of δ^{26}Mg between limed and control plots ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}$Mg) in exchangeable soils, organic layers and leaves. Extrait du Chapitre 4, Tableau 33. 231

Table S2: Description of references used in Fig.5 reporting $CaCO_3$ or $Ca/MgCO_3$ liming effects on Mg and/or Ca (a) foliar concentrations and (b) soil exchangeable pools. 250

INTRODUCTION

Chapitre 1 : Introduction générale

1. La forêt française

1.1. Généralités sur la forêt française

Les forêts sont des surfaces de minimum 0,5 hectares avec un couvert arboré de plus de 10% dont la hauteur des arbres est de 5 mètres minimum (définition adoptée au niveau international, FAO). La forêt en France métropolitaine représente 31% du territoire, soit 16,9 millions d'hectares (IGN, 2017). Il y a de fortes disparités de couvert entre les différents départements du territoire (Fig. 1A). Le couvert est dominé par les feuillus dont les essences les plus représentées sont le chêne (34%), le hêtre (13%) et le châtaignier (7%) (Fig. 1B) (FCBA, 2017).

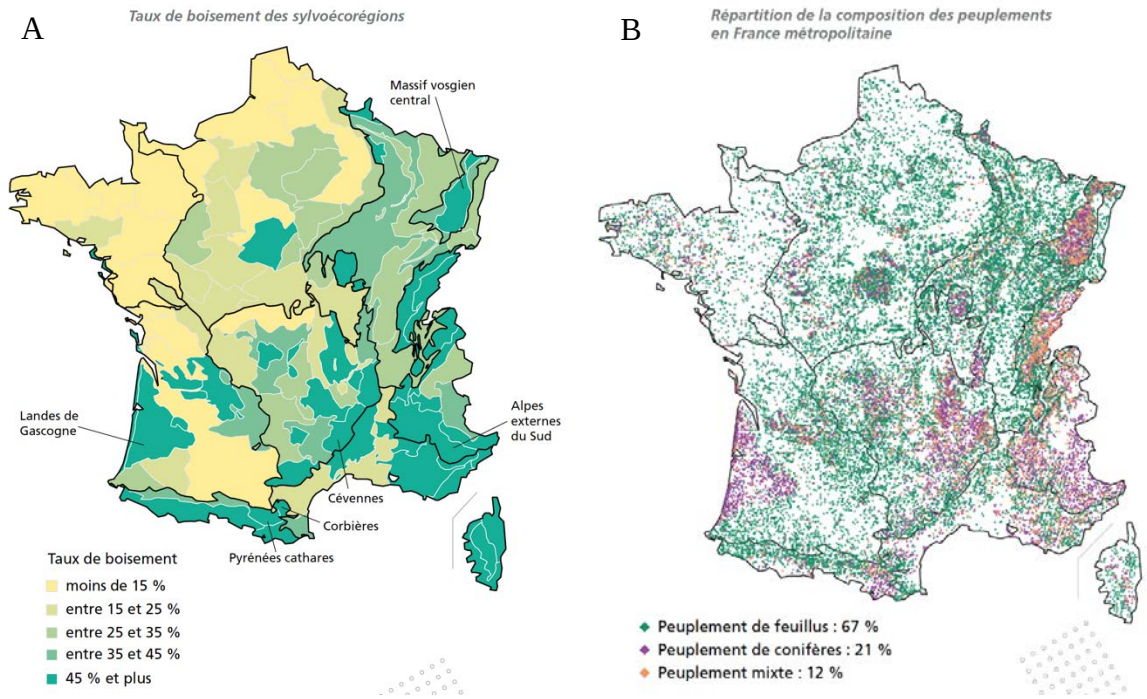


Fig. 1 : Taux de boisement des sylvoécorégions (A) et Répartition de la composition des peuplements en France métropolitaine (B). Source : ©IGN 2017.

La répartition et la composition du milieu forestier ont évolué au cours du temps sous l'influence des activités humaines (*i.e.* apparition de l'agriculture, construction, développement industriel) avec parfois de fortes diminutions du couvert forestier (ONF). Avant le Néolithique, l'Homme avait une faible influence sur la répartition et la composition du milieu forestier. Mais les défrichements débutent avec l'apparition de l'agriculture et la sédentarisation (- 5000 à - 2500 av J.C.), puis s'intensifient avec la maîtrise du bronze et du fer, l'intensification de l'agriculture puis la création de longues voies romaines (-52 av J.C.). Les défrichages

continuent de s'intensifier pour répondre aux besoins de terres cultivables et de bois de construction (XIème au XIIIème siècle), et avec la demande de bois de chauffage, les premières industries et la construction navale (XVIème siècle au XVIIème siècle). En 1669, avec l'Ordonnance de Colbert, les massifs surexploités sont protégés, un quart des forêts est mis en réserve totale, le traitement en futaie est développé et les âges d'exploitabilité sont repoussés. Mais les délits et les coupes sauvages se poursuivent, et peu avant 1789, la forêt a atteint la plus basse surface de couvert forestier de l'histoire avec un total compris entre 6 et 7 millions d'ha de forêts (moins de 12% de la surface du territoire). La tendance s'inverse vraiment à partir de 1827, avec la création du Code forestier qui impose de nombreuses restrictions et aménagements dans les forêts, et par une politique de reboisement (résineux). Par la suite, le Fond Forestier National (FFN) puis de l'Office National des Forêts (ONF) sont créés (Fig. 2).

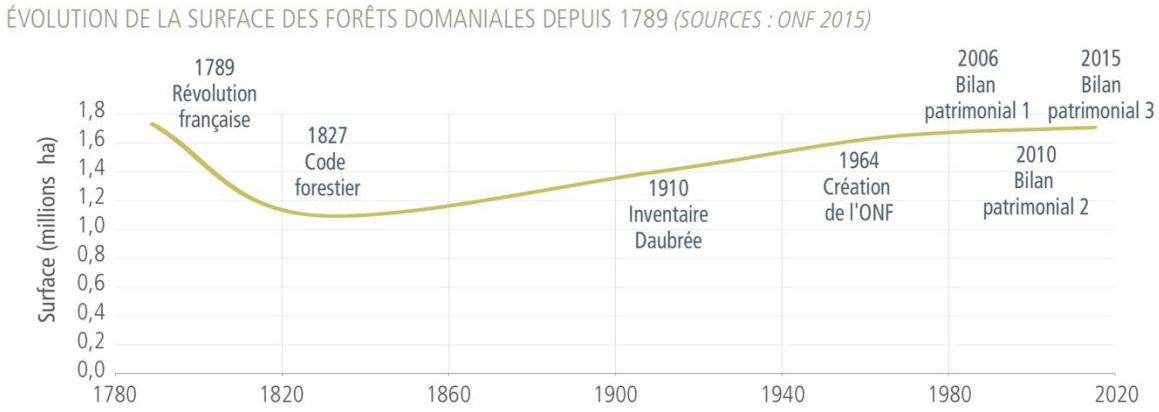


Fig. 2 : Evolution de la surface forestière domaniale en France métropolitaine depuis la Révolution française. Source : ONF 2015 (Bilan patrimonial 2015).

1.2. Les usages de la forêt

Les écosystèmes forestiers fournissent des biens et des services nécessaires au bien-être et au développement de la société humaine (services écosystémiques). Les services écosystémiques ont été classés en 4 catégories par le Millenium Ecosystem Assessment (2005):

- Services d'approvisionnement ou de production : matières premières, potentiellement commercialisables, obtenus à partir des écosystèmes (*i.e.* alimentation, eau, bois, médicaments)
- Services de support ou de soutien : nécessaires à la production des autres services, ils créent les conditions de base au développement de la vie sur Terre (*i.e.* formation des sols)

- Services de régulation : permettent de modérer ou réguler les phénomènes naturels (*i.e.* régulation du climat, régulation de l'érosion, pollinisation)
- Services culturels : bénéfices non matériels que les écosystèmes fournissent (*i.e.* récréation, valeur esthétique)

Les écosystèmes forestiers participent à ces 4 catégories de services ; un exemple est donné ci-après pour chaque catégorie :

Source d'approvisionnement : En France métropolitaine, la production biologique de bois (i.e. l'accroissement de matière bois produit par la croissance des arbres auquel est soustrait leur mortalité sur la même période) est de 83,1 millions de mètres cubes par an (Mm^3/an) en moyenne sur la période 2007-2015. Le volume moyen annuel des prélèvements de bois s'élève à 45,2 millions de mètres cubes (Mm^3/an) sur cette même période (2007-2015) (IGN, 2017). Le bois est principalement utilisé comme bois d'œuvre (18,9 Mm^3, *e.g.* construction civiles, menuiserie), bois d'industrie (10,7 Mm^3, *e.g.* papier, cartons) et bois énergie (7,8 Mm^3, *e.g.* plaquette, pellets) (Fig. 3).

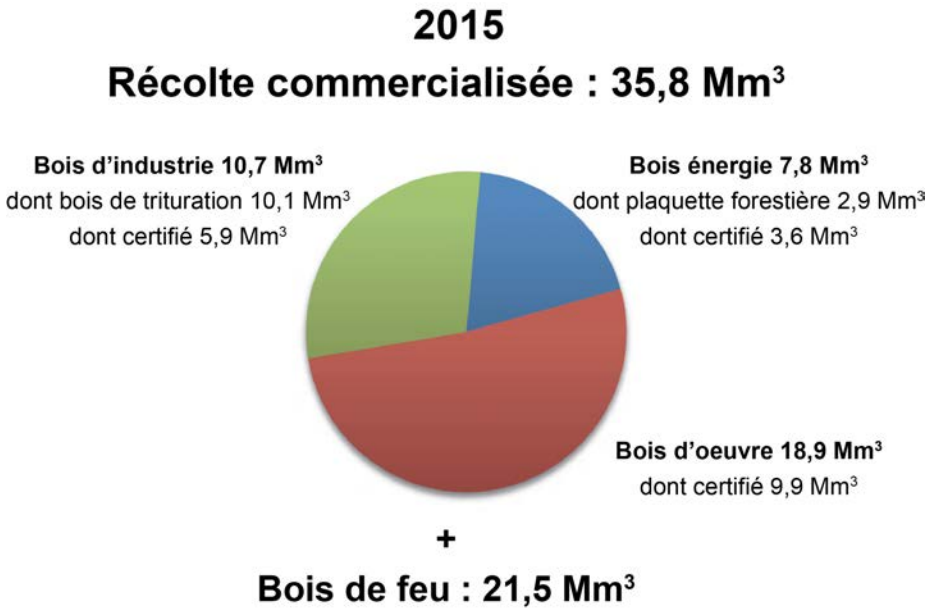


Fig. 3 : Récolte commercialisée (35,8 Mm^3) et bois de feu (21,5 Mm^3) de l'exploitation forestière française en 2015 (volume sur écorce. Source : Mémento 2017, FCBA).

Service de support : Les forêts jouent un rôle central dans la conservation de la biodiversité. Les forêts tropicales abritent la plus grande diversité avec environ 20000 espèces différentes (amphibiens, oiseaux, mammifères et reptiles) (UICN, 2014). La diversité naturelle des espèces est également importante dans les forêts tempérées feuillues et mixtes (≈ 4500 espèces) et les forêts tempérées de conifères (≈ 3500 espèces).

Services de régulation : La forêt permet un stockage de carbone à long terme plus important que d'autres surfaces terrestres. Les sols forestiers et la biomasse permettent de stocker environ 135 tonnes de carbone par hectare (Fig. 4) (Dupouey *et al.*, 1999).

Services culturels : Les activités en forêt sont de plus en plus diversifiées et l'éco tourisme se développe (Bell *et al.*, 2007). De plus, les forêts participent au bien-être mental (Nilsson *et al.*, 2011) et à la santé humaine (Karjalainen *et al.*, 2010) en contribuant à l'amélioration de la qualité de l'air, en stimulant les défenses immunitaires ou encore en faisant baisser le niveau de stress.

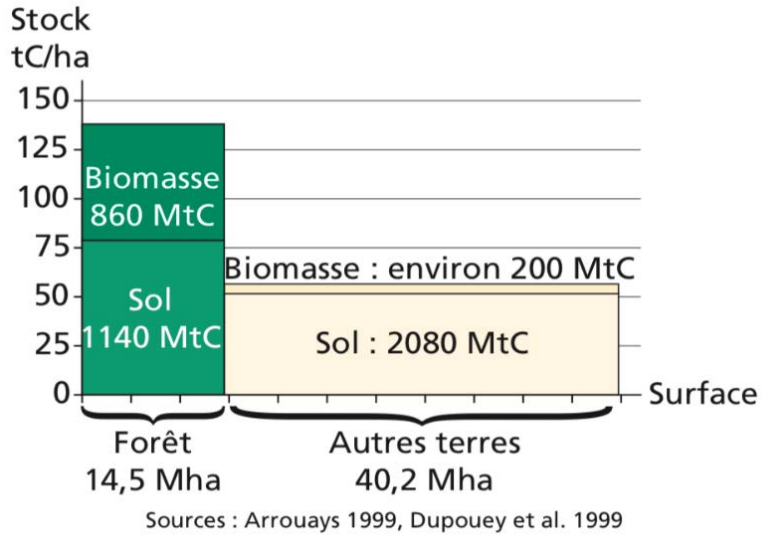


Fig. 4 : Stocks de carbone en France métropolitain, par surface, compartiment et occupation du sol en million de tonnes de carbone (MtC). Biomasse : tronc et branches (640 MtC), racines (140 MtC), feuillage (40 MtC) et ligneux bas + végétation non ligneuse + bois mort (40 MtC). Sol : humus (120 MtC dont la litière) et horizons minéraux (1020 MtC entre 0 et 30 cm de profondeur).

1.3. Le Hêtre

La forte présence du hêtre commun (*Fagus sylvatica* L.) et sa répartition étendue sur le territoire métropolitain de la France, en font une essence pertinente pour les études scientifiques (Fig. 5). Le hêtre commun a besoin d'ombre pour se développer au stade juvénile (sciaphile) et se développe ensuite en pleine lumière (héliophile tolérant). Il nécessite une hygrométrie élevée et une pluviométrie annuelle supérieure à 600mm. Il peut être fragilisé par les gelées tardives ou une forte exposition aux vents. Le hêtre commun requiert une bonne réserve en eau utile du sol et s'adapte à une large gamme de pH (Bastien *et al.*, 2005).

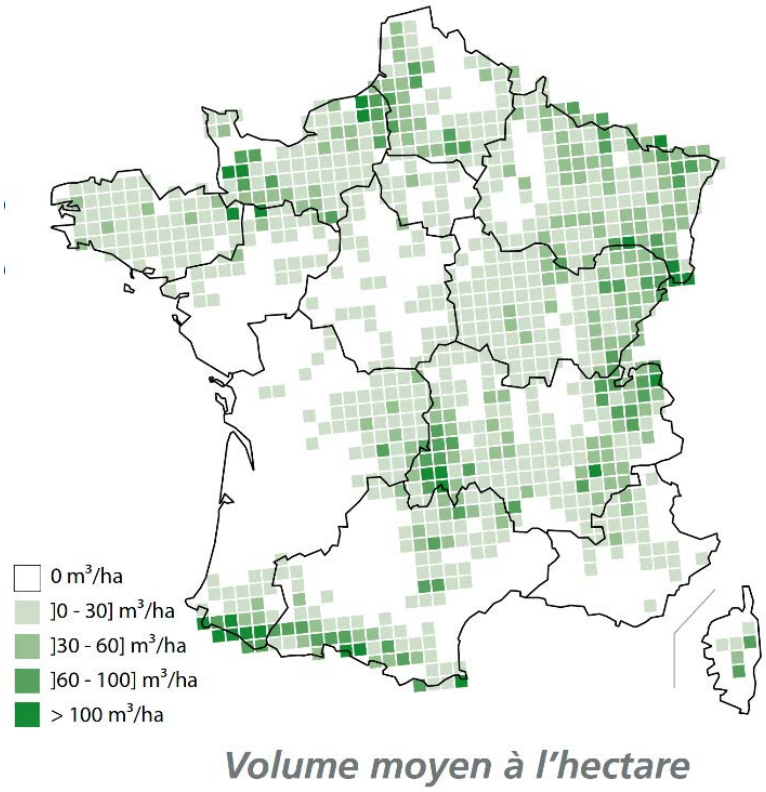


Fig. 5 : Répartition du Hêtre commun (*Fagus sylvatica* L.) en France métropolitaine. Source : ©IGN 2017.

2. Contexte général de l'étude

2.1. Fertilité des sols forestiers

Le sol est le support physique des arbres et leur fournit des éléments nutritifs (N, P, K, Ca, Mg, S) et de l'eau. La fertilité du sol peut être définie comme la capacité de ce dernier à répondre aux besoins physiques, chimiques et biologiques nécessaires à la croissance des plantes. La notion de fertilité peut être déclinée en trois composantes, en interaction forte : physique (*i.e.* structure du sol, porosité, capacité de rétention d'eau), chimique (*i.e.* stocks de nutriments, pH) et biologique (*i.e.* activité de la macro faune et des micro-organismes) (Mérelle, 1998). Historiquement, les sols les plus fertiles ont été utilisés pour la production agricole. Aujourd'hui, les forêts sont donc majoritairement développées sur des sols délaissés par l'agriculture, tels que les sols pauvres chimiquement, les sols acides, les sols à forte teneur en éléments grossiers, et les sols hydromorphes (Badeau *et al.*, 1999) (Fig. 6).

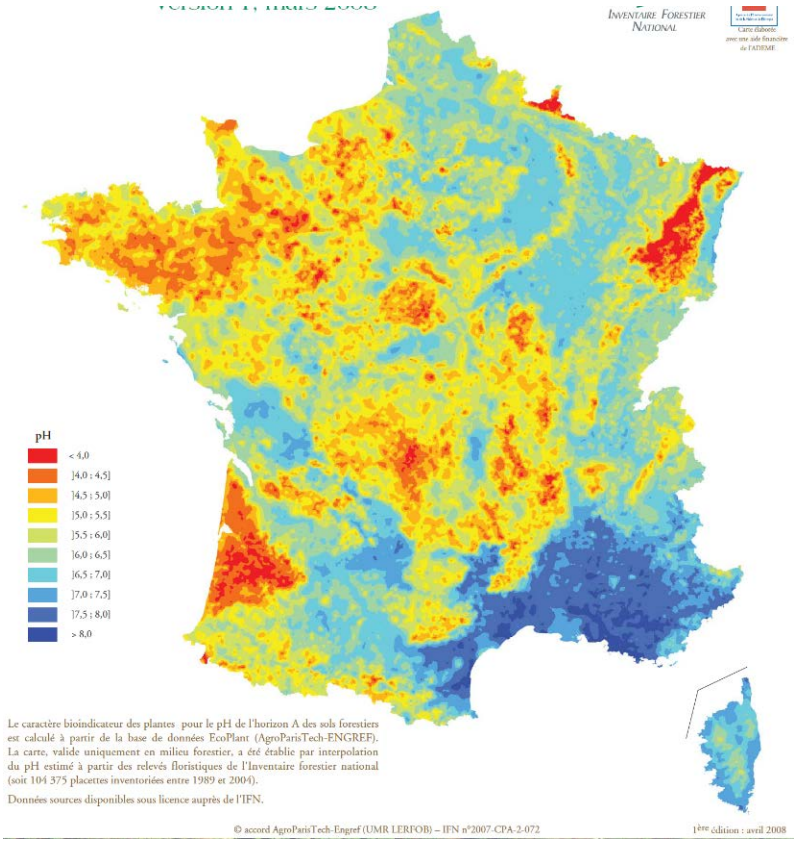


Fig. 6 : Carte du pH de surface des sols forestiers français estimé par le caractère bioindicateur de la flore spontanée. Source : ©IGN 2017.

La formation des sols est un processus long et complexe, qui résulte de l'interaction de nombreux facteurs dont les conditions climatiques et les matériaux parentaux (Kabata-Pendias, 2011). Il peut donc exister sous un même climat différents types de sols dont les matériaux parentaux ont des compositions minérales variées et des vitesses d'altération différentes. Cela confère aux sols des propriétés physico-chimiques variées (WRB, 2006).

Le sol est constitué de trois phases : gazeuse, liquide et solide. La phase gazeuse est principalement composée d'azote, d'oxygène et de gaz carbonique. La phase liquide, aussi appelée solution du sol, est composée d'eau et de composés dissous : e.g. ions minéraux issus de la dissolution des constituants du sol ou apportés par les précipitations, composés organiques et ions minéraux libérés lors de la décomposition de la matière organique.

La phase solide est composée d'une fraction organique et d'une fraction minérale. La fraction organique provient de la décomposition des apports de matière organique (e.g. chute de litière, racines, micro et macrofaune du sol). Les constituants organiques sont de taille variable, allant des débris végétaux grossiers aux macromolécules et molécules organiques simples (substances humiques). La fraction minérale provient de la désagrégation et de l'altération du matériau parental : substrat géologique et/ou minéraux allochtone (e.g. plaquages de limons éoliens). Les

constituants minéraux sont de taille variable et classés en trois catégories : les sables (2 mm à 50 μm), les limons (50 à 2 μm) et les argiles (inférieure à 2 μm). La fraction minérale du sol la plus grossière (sables et limons) est moins réactive chimiquement comparée à la fraction argileuse parce que la surface spécifique des particules de sable et de limons est plus faible et ces fractions sont plus souvent constituées de minéraux hérités et moins facilement altérable. La fraction minérale du sol la plus fine (inférieure à 2 μm) est la phase solide la plus réactive car elle est composée de minéraux argileux (*e.g.* kaolinite, smectite) et d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium qui sont porteurs de charges électriques et dont les surfaces spécifiques sont grandes.

Les minéraux argileux présentent une hétérogénéité de composition chimique et de structure cristalline. Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets construits par empilement de couches tétraédriques (polyèdres composés d'un atome central de silicium et quatre atomes d'oxygène) et de couches octaédriques (polyèdres composés d'un atome central d'aluminium, le plus souvent, et d'atomes d'oxygène). Des substitutions, contrôlées par le diamètre des ions (règles de Pauling), peuvent intervenir au niveau de l'atome central : substitution de Si^{4+} par Al^{3+} (parfois Fe^{3+}) dans les tétraèdres et substitution d'Al^{3+} par Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} dans les octaèdres, conduisant à deux propriétés fondamentales : le caractère plus ou moins expansible des structures et la charge spécifique (Caner, 2011). Ces substitutions entrainent un déficit de charges positives qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative. Cette charge négative est compensée par des cations qui s'adsorbent sur les faces externes des feuillets et qui peuvent s'échanger avec des cations dissous dans la solution du sol.

La charge des minéraux argileux est principalement permanente et négative quelle que soit l'acidité du milieu. En revanche, celle des oxydes et hydroxydes varie selon le pH du sol et peut être positive, neutre ou négative en raison du caractère amphotère des groupements OH. La matière organique du sol, notamment les acides organiques, peut aussi contribuer à la charge totale (négative et positive) du sol. L'ensemble des charges négatives du sol est appelé capacité d'échange cationique (CEC) et l'ensemble des cations adsorbés sur la surfaces de ces particules de sol chargées négativement est appelé « cations échangeables ».

Les substances humiques et les argiles du sol forment des complexes organo-minéraux qui cimentent les particules de toutes tailles entre elles (Andreux *et al.*, 1980). La disponibilité des éléments est donc influencée par la stabilité de ces agrégats qui serait inversement proportionnelle à leur taille (Andreux *et al.*, 1980; Balesdent *et al.*, 1991; Balesdent *et al.*, 1998; Jolivet *et al.*, 2003).

2.2. Rôles du Ca et Mg

D'après Marschner (1995), un élément minéral est essentiel lorsque i) une plante est dans l'incapacité de compléter son cycle de vie sans cet élément, ii) le rôle de l'élément ne peut pas être remplacé par un autre élément et iii) l'élément doit être directement impliqué dans le métabolisme de la plante ou il doit être requis pour une étape métabolique distincte telle qu'une réaction enzymatique. Le calcium et le magnésium sont deux nutriments majeurs et essentiels pour le métabolisme et la croissance des arbres. Ces éléments sont majoritairement prélevés sous forme ionique depuis la solution du sol mais un prélèvement peut aussi exister via les organes aériens (*i.e* feuilles, écorce (Marschner, 1995)).

Dans les plantes, le magnésium intervient dans la photosynthèse, c'est un atome central de la molécule de chlorophylle, dans la connexion croisée des fibrilles de cellulose dans les parois cellulaires, dans la stabilisation d'enzymes et de liaisons à haute énergies, dans la régulation du pH dans le chloroplaste, dans l'osmorégulation et la régulation du pH dans les cellules. Le calcium intervient dans la stabilité des parois cellulaires, liaisons calcium-pectate, et l'osmorégulation (Epstein, 1956; Kirkby and Mengel, 1976; Bush, 1995; Marschner, 1995; Schulze *et al.*, 2005).

Dans le sol, le calcium et magnésium participent au pouvoir tampon pH du sol (échanges cationiques) et jouent un rôle important dans la composante physique de la fertilité du sol en influençant leur structure (*i.e.* formation et stabilité des agrégats). Le calcium et le magnésium sont également deux nutriments indispensables pour la macro-faune et les micro-organismes du sol. Une trop faible biodisponibilité du magnésium et du calcium dans le sol peut avoir un impact fort sur l'activité biologique du sol (composante biologique de la fertilité du sol) (Wolters, 1991).

2.3. Cycles biogéochimiques

Les éléments nutritifs circulent entre les différents compartiments qui composent les écosystèmes forestiers (*i.e.* sols, solutions, racines, feuilles) par des flux d'entrées (*i.e.* altération des minéraux, dépôts atmosphériques), des flux de sorties (*i.e.* pertes par drainage, exportations de biomasse) et un recyclage interne par la végétation (Fig. 7) (Likens, 1992).

L'altération minérale est une transformation chimique ou une dissolution des minéraux (partielle ou totale). Elle résulte de l'action combinée de l'activité biologique (végétation, macro- et micro-organismes) (Drever, 1994; Uroz *et al.*, 2009) (altération biologique) et des conditions environnementales (température, précipitations, pH) (Riebe *et al.*, 2004) (altération géochimique). Les minéraux du sol s'altèrent plus ou moins vite selon leur cristallochimie : *e.g.*

les plagioclases s'altèrent plus rapidement que les feldspaths potassiques (White *et al.*, 2001). L'altération minérale est plus importante dans la rhizosphère car l'activité biologique y est également plus importante et les conditions chimiques y sont particulières (Hinsinger *et al.*, 2009) *e.g.* pH plus bas, présence d'acides organiques, déplacement de l'équilibre chimique par prélèvement racinaire.

Les apports atmosphériques sont composés des dépôts atmosphériques « humides » (éléments dissous dans les eaux de pluie) et des dépôts atmosphériques « secs et occultes » (e.g. gaz, particules fines, brouillard). Dans de nombreux écosystèmes forestiers, bien que l'altération des minéraux permette de fournir des nutriments biodisponibles dans les sols, la contribution de cette source est souvent inférieure à celle des apports atmosphériques dans les écosystèmes forestiers (Chadwick *et al.*, 1999; Drouet *et al.*, 2005; van der Heijden *et al.*, 2013). Par exemple, l'étude d'une hêtraie du site expérimental de Breuil-Chenue (Morvan, France) par van der Heijden *et al.* (2013) a montré que les flux d'altération minérale du calcium (0,2 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$) et du magnésium (0,5 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$) sont inférieurs aux apports atmosphériques en calcium (3,7 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$) et en magnésium (0,8 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$) sur la période de 2003 à 2008.

Le drainage est la circulation verticale de l'eau dans la porosité du sol sous l'influence de la gravité. Le flux de drainage (lixiviation) représente le transport d'éléments minéraux dissous dans les eaux de drainage. Le flux de drainage à la base de la zone racinaire est considéré comme un flux de sortie. Ces pertes par drainage dépendent fortement de la nature physico-chimique des sols, du climat et du couvert végétal (Legout *et al.*, 2009). La lixiviation peut significativement impacter la biodisponibilité des nutriments du sol lorsque celle-ci est importante (Bailey *et al.*, 2005).

Le cycle biologique joue un rôle très important dans le maintien des teneurs en éléments biodisponibles dans le sol tout particulièrement dans les écosystèmes forestiers à faible fertilité chimique : prélèvement de nutriments dans le sol, restitution au sol par la chute de litière et décomposition et minéralisation de la litière (Attiwill and Adams, 1993). La vitesse de minéralisation dépend du matériau (i.e. feuille, branches) et de sa composition chimique (Gosz *et al.*, 1973), de la saison, de l'essence (Dijkstra, 2003) et de l'activité microbienne (Groffman *et al.*, 1996a; Groffman *et al.*, 1996b).

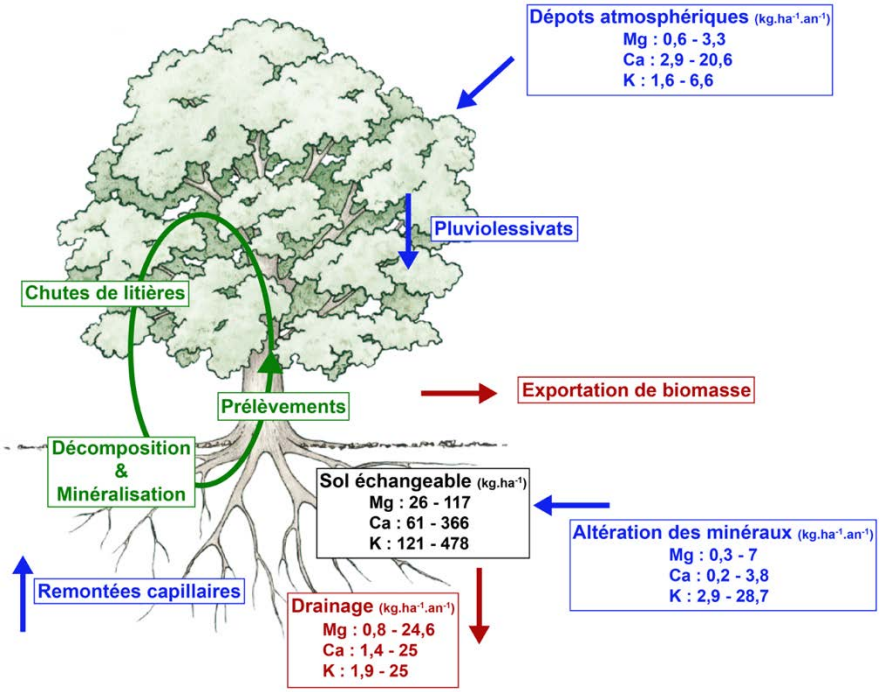


Fig. 7 : Cycles biogéochimiques du magnésium (Mg), du calcium (Ca) et du potassium (K) dans les écosystèmes forestiers : flux d'entrées en bleu, flux de sorties en rouge et recyclage en vert. Les valeurs de stocks pour le sol échangeable ($kg.ha^{-1}$), et les flux ($kg.ha^{-1}.an^{-1}$) de drainage, d'altération des minéraux et de dépôts atmosphériques sont données pour des hêtraies et extraites de Legout *et al.*, (en préparation).

2.4. Durabilité de la fertilité chimique des sols forestiers

Durant les dernières décennies, les pressions exercées sur les écosystèmes forestiers ont fortement augmentées notamment par l'action des pluies acides et des pratiques sylvicoles en Europe (Lefèvre, 1997; Dambrine *et al.*, 1998; Poszwa *et al.*, 1998; de Vries *et al.*, 2003; Jandl *et al.*, 2004; Vuorenmaa, 2004; Rogora *et al.*, 2006; Boxman *et al.*, 2008; Pannatier *et al.*, 2011; Van der Heijden *et al.*, 2011; Lequy *et al.*, 2013; Jonard *et al.*, 2015) et en Amérique du Nord (Johnson *et al.*, 1988; Federer *et al.*, 1989; Hedin and Likens, 1996; Lawrence *et al.*, 1997; Huntington *et al.*, 2000; Bailey *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2008; Bedison and Johnson, 2010). Les émissions dans l'atmosphère d'oxydes de soufre et d'azote (*e.g.* SO_x, NO_x) par les activités anthropiques contribuent fortement à l'acidification des précipitations. En effet, ces gaz se transforment dans l'atmosphère en acide sulfurique (H_2SO_4) et en acide nitrique (HNO_3) au contact du dioxygène et de l'eau. Le faible pH des pluies acides impacte fortement les sols en perturbant leur équilibre chimique. La concentration élevée en ions H^+ accélère l'altération des minéraux primaires et secondaires du sol générant notamment un important flux d'altération en aluminium. Les H^+ et Al^{3+} en solution s'échangent avec le Ca^{2+} et Mg^{2+} sur les sites d'échange cationique, qui peuvent ensuite être entraînés avec les eaux de drainage avec l'excès d'anions

qui sont faiblement retenus dans les sols sous climat tempéré (SO_4^{2-} ou NO_3^-) et ainsi sortir du système sol-plante (Reuss and Johnson, 1986). Sur le moyen-terme (plusieurs décennies) et dans les cas où le flux d'altération minérale ne permet pas de compenser l'accélération des pertes par drainage, les pluies acides accélèrent les processus d'acidification du sol et peuvent mener à une dégradation de la fertilité chimique et biologique des sols (Schulze, 1989; Dambrine *et al.*, 1998).

Suite à la réduction progressive des émissions de polluants à caractère acide à partir des années 1970, la charge acide dans les dépôts atmosphériques sur les écosystèmes a fortement diminué (Fig. 8) mais cette réduction a souvent été accompagnée d'une baisse des apports atmosphériques en cations nutritifs tels que le Ca et le Mg (Likens *et al.*, 1998). Par ailleurs, dans de nombreux cas, la diminution des dépôts atmosphériques d'azote a été faible en comparaison de celle des dépôts de soufre (Vuorenmaa *et al.*, 2017) et demeure élevée (Schöpp *et al.*, 2003; Rogora *et al.*, 2006; Boxman *et al.*, 2008). Ces dépôts d'azote peuvent stimuler la croissance forestière sur le long-terme et contribuer à appauvrir les sols en nutriments (Jonard *et al.*, 2009; Thimonier *et al.*, 2012).

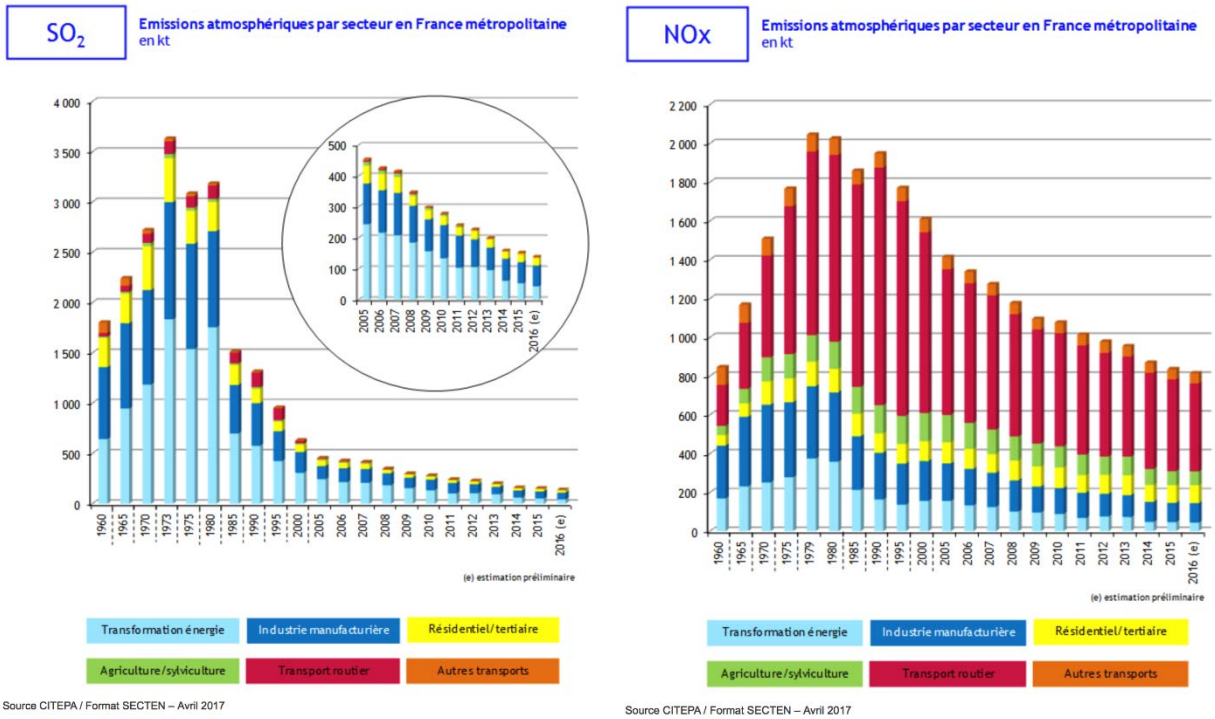


Fig. 8 : Evolution des composés atmosphériques SO2 et NOx au cours du temps. Source : CITEPA.

Plus récemment, la volonté d'atténuer l'augmentation du CO_2 atmosphérique (Conférences ministérielles de Rio (1992) et Helsinki (1993)) a encouragé le développement d'énergies renouvelables, en particulier la biomasse-énergie. Pour répondre à cette augmentation de

demande, les politiques forestières encouragent de plus en plus une exportation accrue de biomasse de la ressource forestière (Ericsson *et al.*, 2004; Puech, 2009). Dans les écosystèmes à faible fertilité chimique, une intensification des prélèvements de biomasse et une modification des pratiques sylvicoles pourraient engendrer une dégradation de la fertilité chimique des sols sur des échelles de temps relativement courtes (Ranger *et al.*, 2011; Achat *et al.*, 2015; Pyttel *et al.*, 2015; Thiffault *et al.*, 2015).

Pour les sols les plus pauvres, ces pressions peuvent sur le long-terme causer une limitation de la productivité forestière, lorsque le réapprovisionnement des réservoirs de nutriments échangeables du sol est faible (altération minérale et dépôts atmosphériques de cations nutritifs faibles).

3. L'amendement dans les écosystèmes forestiers

3.1. Qu'est-ce qu'un amendement ?

L'objectif de la pratique d'un amendement est d'améliorer sur le long terme les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol en vue de favoriser son fonctionnement et plus généralement celui de l'écosystème forestier. Contrairement au concept de fertilisation dont l'objectif est d'accroître la production de biomasse principalement par l'apport d'azote et de phosphore (Bonneau, 1995), l'objectif d'un amendement est de maintenir ou restaurer un niveau de fertilité d'un écosystème forestier.

Les éléments apportés par amendement sont principalement le calcium et le magnésium via l'épandage à la surface du sol de roches broyées telles que la dolomie, roche sédimentaire composée principalement de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et de calcite ($CaCO_3$), ou des carbonates de calcium ($CaCO_3$) (Smallidge *et al.*, 1993). L'apport de carbonate de calcium et/ou magnésium est parfois complété d'un apport de phosphore et/ou de potassium afin d'éviter des déséquilibres nutritionnels (Ponette *et al.*, 1991).

3.2. Pratique de l'amendement dans les écosystèmes forestiers

D'après un rendez-vous technique de l'ONF (Legout and Richter, 2016), les premières expérimentations françaises de fertilisation forestière datent de la fin des années 60, sous l'impulsion de M. Bonneau (directeur de la Station de Recherche sur les Sols Forestiers et la Fertilisation et enseignant à l'ENGREF). A l'époque, l'objectif était clairement d'accroitre la production et d'adapter le sol aux exigences d'une essence par apport d'éléments minéraux. La France était dépourvue d'essais rigoureux en matière de fertilisation et un ensemble de dispositifs a alors été mis en place, essentiellement en plantation, pour étudier les effets de cette

pratique. Au cours des années 1970 des dépérissements de résineux ont été constatés en Europe centrale et des symptômes de dépérissement des forêts ont été observés dans plusieurs régions françaises au début des années 1980 (Vosges puis Ardennes). Le programme de recherche DEFORPA (1983-1995, (Landmann, 1995)) s'est intéressé à l'analyse des causes et aux recommandations pour gérer la crise et prévenir de nouveaux dommages. Les investigations ont notamment porté sur les relations entre pluies acides, dépérissement et fertilité des sols. Les essais de première génération (mentionnés ci-dessus) ont été réexaminés au regard de cette problématique, et de nouveaux essais ont été mis en place. Orientés sur l'amendement calco-magnésien (apport de Ca et Mg), ces nouveaux essais ont utilement complété les anciens, qui portaient plutôt sur les fertilisants N, P et K. Ces essais sont aujourd'hui regroupés au sein d'un réseau 'Fertilisation-Amendement' géré par l'unité BEF. Ce réseau a notamment permis d'approfondir la connaissance des effets des amendements en forêt et a contribué à la mise en œuvre de cette pratique à grande échelle à des fins de restauration.

Néanmoins, les opérations d'amendement ont été et sont relativement rares dans les forêts françaises, avec un peu plus de 6000 hectares amendés à ce jour, majoritairement dans les Vosges. Elles ne sont généralement conduites que lorsqu'une déficience de la nutrition des peuplements est diagnostiquée (peuplements carencés et/ou dépérissant), ou pour contrecarrer les effets délétères d'une acidification marquée du sol. La pratique de l'amendement calco-magnésien en forêt est plus répandue à l'étranger, en particulier en Europe du Nord et en Allemagne ou plusieurs centaines de milliers d'hectare ont été amendés depuis les années 1980.

3.3. Mode d'action de l'amendement dans le sol

L'action directe de l'apport d'un amendement calco-magnésien est i) la consommation d'ions H^+ lors de la dissolution des carbonates (Equation 1) et ii) la libération dans le sol d'une quantité de Mg et Ca sous forme ionique (flux d'entrée).

(1) $$H^+ + MeCO_3 \rightarrow Me^{2+} + HCO_3^-$$

Avec Me = Ca ou Mg. Ces deux actions ont différentes conséquences sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques dans les écosystèmes forestiers qui sont détaillées ci-après.

La vitesse de dissolution du produit d'amendement varie en fonction de sa solubilité, sa granulométrie et des conditions environnementales, notamment le pH du sol et les précipitations (Sjöberg and Rickard, 1984; Gautelier *et al.*, 1999; Davis *et al.*, 2007; Pokrovsky *et al.*, 2009).

3.4. Effets de l'amendement sur le fonctionnement des écosystèmes forestiers

De nombreuses études s'intéressent à l'impact de l'amendement sur le fonctionnement des écosystèmes forestiers, notamment en Allemagne et en Europe du Nord (Tableau 1). Cependant, ces études mettent parfois en évidence des effets controversés sur les modifications induites par l'apport d'amendement (Huettl and Zoettl, 1993; Smallidge *et al.*, 1993) pour différents compartiments de l'écosystème (*e.g.* sol, humus, végétation).

Tableau 1 : Synthèse non-exhaustive d'études portant sur les effets de l'amendement en milieu forestier en Europe et en Amérique du Nord.

Localisation	Références	Compartiments étudiés
Allemagne	Huettl (1988)	Végétation
	Huettl (1989)	Végétation
	Huettl and Zoettl (1993)	Sol, racines
	Marschner and Wilczynski (1991)	Humus, biologie, sol
	Qian *et al.* (1998)	Biologie
	Corre *et al.* (2003)	Biologie, sol
	Hüttl and Schneider (1998)	Racines
	Lin *et al.* (2015)	Végétation, humus, racines
	Potthoff *et al.* (2008)	Macro-faune
	Brocksen *et al.* (1988)	Humus
	Guckland *et al.* (2012)	Sol, humus
	Matzner *et al.* (1985)	Sol
	Geissen and Brümmer (1999)	Biologie, sol, humus
	Brahmer (1994)	Solution de sol, sol, végétation, cours d'eau
	Rosenberg *et al.* (2003)	Humus
	Matzner and Meiwes (1990)	Solution de sol, sol
	Meiwes *et al.* (2002)	Humus
Europe du Nord	Rineau and Garbaye (2009c)	Biologie
	Löfgren *et al.* (2009)	Sol
	Saarsalmi *et al.* (2011)	Sol, végétation
	Nohrstedt (1992)	Sol
	Frank and Stuanes (2003)	Sol, humus
	Jonsson *et al.* (1999)	Biologie, sol
	Kjøller and Clemmensen (2009)	Biologie
	Hyvönen and Persson (1990)	Macro-faune
	Valeur *et al.* (2000)	Sol
	Grønflaten *et al.* (2005)	Sol, végétation
	Smolander *et al.* (1996)	Humus, végétation
	Lundell *et al.* (2001)	Racines, sol
	Andersson and Söderström (1995)	Racines
	Aarnio *et al.* (1995)	Sol
	Andersson *et al.* (1999)	Sol
	Andersson and Nilsson (2001)	Biologie, sol
	Frostegård *et al.* (1993)	Biologie
	Huhta (1979)	Macro-faune
	Lohm *et al.* (1984)	Sol
	Saarsalmi and Levula (2007)	Sol, végétation
France	Rineau *et al.* (2010)	Biologie
	Rineau and Garbaye (2009b)	Biologie
	Clivot *et al.* (2012)	Biologie
	Auclerc *et al.* (2012)	Macro-faune
	Deleporte and Tillier (1999)	Biologie, humus
	Brêthes (2009)	Végétation
	Renaud *et al.* (2009)	Sol, humus, végétation
	Rizvi *et al.* (2012)	Humus, biologie
	Sicard *et al.* (2006)	Végétation
	Uroz *et al.* (2011)	Sol, biologie
	Forey *et al.* (2015)	Végétation, sol
	Ranger *et al.* (1994)	Végétation, sol, humus
Belgique	Van der Perre *et al.* (2012)	Humus
	Laudelout (1993)	Sol, biologie
	Ponette *et al.* (1991)	Sol

Localisation	Références	Compartiments étudiés
République tchèque	Borůvka *et al.* (2005)	Sol
	Korenko *et al.* (2008)	Macro-faune
Ecosse	Neale *et al.* (1997)	Humus, biologie
	Tervet and Harriman (1988)	Cours d'eau
Angleterre	Antibus and Linkins (1992)	Biologie, humus, sol
Etats-Unis	(Homan *et al.*, 2016)	Macro-faune
	(Lawrence *et al.*, 2016)	Sol, cours d'eau
	(Knoepp *et al.*, 2016)	Sol, cours d'eau, végétation
	(Melvin *et al.*, 2013)	Humus
	(Yavitt and Newton, 1990)	Sol
	(Fisk *et al.*, 2006)	Macro-faune
	(Battles *et al.*, 2014)	Sol
	(Burke and Raynal, 1998)	Sol, végétation
	(Erich M. Susan and Trusty Georgette M., 1997)	Sol
	(Fiorentino *et al.*, 2003)	Sol, humus, biologie
	(Groffman *et al.*, 2006)	Sol, biologie
	(Liu *et al.*, 1997)	Végétation
	(Pabian and Brittingham, 2007)	Macro-faune
	(Pabian *et al.*, 2012)	Végétation, sol
	(Wilmot *et al.*, 1996)	Végétation, sol
	(Long *et al.*, 2015)	Végétation, sol
	(McCay *et al.*, 2013b)	Humus, macro-faune
	(Moore, 2014)	Macro-faune
	(Moore *et al.*, 2013)	Macro-faune
Canada	(Chagnon *et al.*, 2001)	Macro et micro-faune
	(Houle *et al.*, 2002)	Sol, végétation
	(Moore and Ouimet, 2014)	Végétation, sol
	(Moore *et al.*, 2012b)	Végétation, sol
	(Ouimet and Moore, 2015)	Végétation, sol

3.4.1. Effets sur les propriétés physico-chimique du sol

L'apport d'amendement calco-magnésien induit une augmentation du pH et du taux de saturation de la CEC, principalement localisée dans les 15 premiers centimètres du sol (Antibus and Linkins, 1992; Ranger *et al.*, 1994; Aarnio *et al.*, 1995; Houle *et al.*, 2002) notamment via une augmentation de la concentration en Ca et éventuellement Mg selon le produit d'amendement apporté. Certaines études montrent une augmentation du Ca et/ou Mg et une diminution du Al dans le sol pouvant aller jusqu'à 40 cm de profondeur dès deux ans après l'amendement (Ranger *et al.*, 1994) et jusqu'à 28 ans après amendement (Guckland *et al.*, 2012).

L'intensité de ces modifications est influencée par la quantité de produit apporté (Laudelout, 1993; Houle *et al.*, 2002), par le type de produit (Valeur *et al.*, 2000) et par le temps après apport amendement (Long *et al.*, 2015). Long *et al.* (2015) ont rapporté les effets à moyen-terme (20 ans) sur le sol d'un apport de 22,4 $t.ha^{-1}$ de dolomie réalisé en 1985 dans le Nord de la Pennsylvanie (USA). Dans cette étude, l'amendement a entrainé une augmentation importante du pH (environ 1,2) et des concentrations en Ca et Mg dans l'horizon de sol 0-5 cm ($Mg \approx 2,5$ $cmol.kg^{-1}$; $Ca \approx 8$ $cmol.kg^{-1}$) dès l'année suivant l'application du produit et cet effet a perduré jusqu'en 2006. Dans les horizons de sol 5-10 et 10-15 cm, l'effet de l'amendement a été moins intense l'année suivant l'application du produit mais le pH et les concentrations en Ca et Mg ont augmenté progressivement jusqu'en 2006. La quantité de produit apporté dans cette étude

(22,4 $t.ha^{-1}$) est assez importante est pourrait expliquer l'observation d'effets sur une aussi longue période. Cependant, d'autres études, avec un apport de produit moins important (inférieur à 10 $t.ha^{-1}$) ont également montré un effet à long-terme de l'apport d'amendement sur les propriétés chimiques du sol (Löfgren *et al.*, 2009; Saarsalmi *et al.*, 2011; Guckland *et al.*, 2012).

Dans les cas d'amendement avec du carbonate de calcium, une diminution de la concentration en Mg est parfois observée dans la fraction échangeable du sol (Grove *et al.*, 1981; Edmeades, 1982; S *et al.*, 1995). Il peut en être de même pour la concentration en K lors d'un apport en Ca et/ou Mg (Matzner *et al.*, 1985; Marschner and Wilczynski, 1991). En revanche, certaines études ne montrent pas de diminution de la concentration en K suite à un amendement (Ponette *et al.*, 1991). Une étude de Laudelout (1993), où différentes doses (0 à 8 $t.ha^{-1}$) de $CaCO_3$ ont été apportées sur des parcelles de peuplier (*Quercus robur L*) en Belgique, a montré une augmentation de la concentration en Ca dans les 10 premiers centimètres de sol sans diminution significative des concentrations en Mg et en K deux ans après l'application du produit. Ces variations dépendent des conditions initiales du sol et peuvent entre autres s'expliquer par la compétition cationique dans les réactions d'échanges cationiques entre cations dissous et cations adsorbés sur la capacité d'échange cationique du sol. En effet, l'intensité de fixation des cations dépend de leur valence et de leur hydratation. Les ions bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont plus fortement retenus que les ions monovalents (K^+). Les ions faiblement hydratés ($Ca^{2+} < Mg^{2+}$) sont mieux fixés que les ions fortement hydratés (K^+).

3.4.2. Effets sur l'activité biologique des sols : micro- et macrofaune

La faune du sol joue un rôle important dans la décomposition de la matière organique et la libération des éléments nutritifs et elle est sensible aux conditions édaphiques (Qian *et al.*, 1998). Les modifications des propriétés physico-chimiques des sols et des humus suite à l'apport d'amendement (précédemment détaillées) peuvent engendrer des modifications de l'activité biologique.

L'amendement peut augmenter la biomasse microbienne, son activité et la minéralisation de composés azotés (Neale *et al.*, 1997). Par exemple, l'activité biologique, favorisée par l'augmentation du pH dans les humus, peut engendrer une augmentation de l'ammonification et de la nitrification (Brahmer, 1994). L'amendement peut également engendrer une modification de la communauté des décomposeurs (Rineau and Garbaye, 2009a, c; Rineau *et al.*, 2010).

L'amendement peut aussi induire un changement des communautés de macro invertébrés, avec par exemple la diminution de la présence de certaines espèces telles que les araignées (Auclerc *et al.*, 2012), ou de petits arthropodes tels que les collemboles (Chagnon *et al.*, 2001). A contrario, l'apport d'amendement peut être bénéfique à certaines espèces comme les escargots ou les vers de terre (McCay *et al.*, 2013a).

3.4.3. Effets sur les humus

L'amendement a un fort impact sur les humus et peut augmenter la quantité de Mg et Ca disponibles dans ce compartiment dans les premières années suivant l'apport de produit. À titre d'exemple, dans l'étude de Meiwes *et al.* (2002), 31,5% du produit apporté (dolomie) a été retrouvé dans l'humus 2 ans après l'amendement. Différentes études ont montré que le pH, le S/T (taux de saturation de la CEC), les stocks de Ca et Mg augmentent dans l'humus suite à l'apport d'amendements calco-magnésien, notamment dans les horizons OL et OF (Meiwes *et al.*, 2002; Guckland *et al.*, 2012; Melvin *et al.*, 2013).

La décomposition des humus est dépendant de la nature et de la quantité des retombées des litières, des conditions du milieu et de l'activité biologique qui permet la minéralisation de la matière organique. Il est supposé que l'augmentation du pH et de la disponibilité en Ca dans les humus suite à l'apport d'amendement stimule l'activité biologique, favorisant ainsi la minéralisation et la réduction en masse de ce compartiment. Dans les faits, les réponses sont contrastées et il a été mis en évidence que l'apport d'amendement pouvait (i) stimuler la décomposition de l'humus (Forey *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2015), (ii) la réduire (Melvin *et al.*, 2013) ou (iii) n'avoir aucun effet observable (Houle *et al.*, 2002). Il en est de même pour le rapport C/N des humus : il peut (i) diminuer (Marschner and Wilczynski, 1991; Belkacem and Nys, 1995; Rosenberg *et al.*, 2003), (ii) augmenter (Melvin *et al.*, 2013) ou (iii) ne pas être modifié (Houle *et al.*, 2002) suite à l'apport d'amendement. Enfin, Forey *et al.* (2015), ont montré que l'apport d'amendement peut augmenter la quantité de lignine et diminuer la quantité de cellulose dans les feuilles, pouvant ainsi modifier leur sensibilité à la décomposition.

3.4.4. Effets sur la végétation : nutrition foliaire et croissance

L'amendement calco-magnésien permet le plus souvent une amélioration de la nutrition foliaire en Ca et/ou Mg, en fonction du produit apporté (Ranger *et al.*, 1994; Brêthes, 2009; Moore *et al.*, 2012a; Pabian *et al.*, 2012; Moore and Ouimet, 2014; Long *et al.*, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016), et peut parfois provoquer une diminution de la nutrition foliaire en K (Moore *et al.*, 2000). A titre d'exemple, Forey *et al.* (2015) ont mis en évidence dans les feuilles vertes d'un

peuplement de Hêtre (*Fagus sylvatica* L.) en France, 25 ans après un apport de 7 $t.ha^{-1}$ de $CaCO_3$, (i) une augmentation de la concentration en Ca, (ii) une diminution de la concentration en Mg, (iii) pas de modification de la concentration en K et (iv) une retranslocation avant abscission du Mg et du K des feuilles moins importante après amendement.

L'effet de l'amendement calco-magnésien sur la croissance des arbres est plus contrasté, avec des effets observés positif, négatif ou nul (Huettl and Hunter, 1992; Van der Perre *et al.*, 2012). L'étude menée par Long *et al.* (2011) illustre parfaitement ces contrastes : 23 ans après un apport de 22,4 $t.ha^{-1}$ de dolomie dans un site expérimental en Pennsylvanie, les auteurs ont observé une augmentation de la croissance de l'érable à sucre (*Acer saccharum* Marshall), pas de modification de la croissance du hêtre d'Amérique (*Fagus grandifolia* Ehrh.) et une diminution de la croissance du cerisier tardif (*Prunus serotina* Ehrh). De nombreuses explications ont été avancées dans la littérature lorsqu'une réponse négative ou nulle est observée suite à un apport d'amendement, comme par exemple l'existence d'autre contraintes de croissance (*e.g*. climat), des carences induites ou des doses inappropriées (Huettl and Zoettl, 1993). Notons néanmoins qu'une détection d'une modification de croissance nécessite des suivis réguliers dans le temps, depuis l'apport du produit, ce qui a rarement été fait dans les études.

Suite à l'amélioration des conditions du sol par l'apport d'amendement, la production racinaire peut être stimulée et la biomasse racinaire devenir plus importante (Bakker and Nys, 1999). Plusieurs études ont néanmoins démontré que les systèmes racinaires devenaient plus superficiels et/ou que la biomasse racinaire pouvait diminuer suite à l'apport d'amendement (Kreutzer, 1995; Nowotny *et al.*, 1998; Helmisaari and Hallbäcken, 1999), ce qui pourrait augmenter la sensibilité des peuplements à la sécheresse.

3.4.5. Durée des effets de l'amendement

Bien que des effets parfois controversés aient été mis en évidence, l'amendement calco-magnésien semble dans de très nombreux cas être une méthode efficace de restauration des écosystèmes forestiers autant à court terme (Ranger *et al.*, 1994; Meiwes *et al.*, 2002) qu'à moyen terme (Löfgren *et al.*, 2009; Saarsalmi *et al.*, 2011; Guckland *et al.*, 2012; Forey *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2015; Long *et al.*, 2015). Par exemple, Long *et al.* (2015) ont montré que l'amendement peut améliorer le pH et les réserves en Ca et Mg des sols et la nutrition foliaire en Ca et Mg jusqu'à 21 ans après un apport de 22,4 $t.ha^{-1}$ de dolomie en Pennsylvanie.

Les études montrent que le produit d'amendement apporté dans les écosystèmes forestiers peut rester en partie non dissout pendant quelques années à la surface du sol, dans l'humus, et la

fraction dissoute peut (i) rejoindre la solution du sol, (ii) être drainée hors du sol (e.g. vers les nappes, cours d'eau), (iii) être adsorbée sur la CEC dans les sols, (iv) être absorbée par la végétation et par la macro/micro-faune du sol.

L'impact et la dynamique de l'amendement dans les écosystèmes forestiers restent cependant encore partiellement connus car très peu des études s'intéressent simultanément à l'ensemble de l'écosystème forestier (sol, humus, végétation). Par ailleurs, les études menées jusqu'alors rapportent généralement des modifications de concentrations dans un compartiment x années après l'apport, mais la dynamique et les mécanismes qui ont conduit à ces modifications restent à l'état d'hypothèse. Des questions persistent également concernant l'intensité et la durée des effets visibles dans l'écosystème, les variables de contrôle, le pourcentage d'éléments issus du produit retrouvé dans différents compartiments de l'écosystème et leur temps de résidence.

4. Cycles biogéochimiques : approche classique

Différentes approches existent pour étudier la fertilité chimique du sol dans les écosystèmes forestiers et son évolution au cours du temps. Parmi ces méthodes « conventionnelles » nous pouvons citer i) le calcul des stocks en nutriments dans les compartiments de l'écosystème, ii) le calcul de bilans « entrées-sorties », iii) la modélisation des cycles biogéochimiques. Ces approches sont les plus couramment utilisées en recherche.

4.1. Stocks de nutriments

Cette approche consiste à évaluer l'évolution des stocks de nutriments dans un compartiment de l'écosystème forestier (sol, éventuellement l'humus) en prélevant des échantillons à différentes dates. Les teneurs en éléments chimiques dans les échantillons de sol sont analysés : carbone et azote total, cations échangeables (Ca, Mg, K, …) ou phosphore assimilable. Les stocks sont ensuite calculés en multipliant ces teneurs ($g.kg^{-1}$) par la quantité de sol par hectare (estimée avec la densité apparente du sol).

Dans de nombreuses études, cette approche a permis de mettre en évidence des pertes d'éléments nutritifs dans les sols forestiers liées aux dépôts atmosphériques acides (Lefèvre, 1997; Dambrine *et al.*, 1998; Dupouey *et al.*, 1998; Poszwa *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2008; Bedison and Johnson, 2010), au drainage (Johnson *et al.*, 1988; Trettin *et al.*, 1999; Bailey *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2008; Bedison and Johnson, 2010) et/ou par exportation de biomasse (Johnson *et al.*, 1988; Trettin *et al.*, 1999). A titre d'exemple, Bailey *et al.* (2005) ont sur une période de 30 ans, montré une diminution du calcium et du magnésium échangeable des sols sur une épaisseur de 150 cm pour 4 sites forestiers de Pennsylvanie. La comparaison des

changements des réservoirs de Ca et Mg du sol avec l'accumulation de ces mêmes éléments dans la biomasse indique que la variation des stocks échangeables dans ces sols ne peut être uniquement expliquée par l'immobilisation aérienne, et l'hypothèse d'une perte par lixiviation est avancée par les auteurs. La diminution de ces mêmes éléments n'a pas été mise en évidence sur le court terme (3 ans), car les différences étaient trop faibles.

4.2. Bilans de flux entrées-sorties

Cette approche repose sur le principe de conservation de masse et a pour objectif d'estimer les variations de stocks de nutriments dans le sol. Pour calculer les bilans entrées-sorties, il est nécessaire de quantifier l'ensemble des flux d'entrées et de sorties de l'écosystème (Ranger and Turpault, 1999). Ces flux sont en général quantifiés sur une période allant de l'année à la décennie (Dambrine *et al.*, 1998; Ranger and Turpault, 1999; Augusto and Ranger, 2001). L'application de cette approche par bilan sur une chronoséquence de peuplement (peuplements de même composition en essences, sous le même climat et développés sur un même sol mais d'âges différents) permet d'appréhender les variations de stocks de nutriments dans le sol à l'échelle de la révolution forestière (exemple utilisation de chronoséquences de peuplement : sur le hêtre (Legout, 2008), sur le sapin Douglas (Ranger and Bonneau, 1984; Ranger and Turpault, 1999; Ranger *et al.*, 2002).

Dans de nombreux cas, les entrées et les sorties peuvent être simplifiées aux flux suivants :

- ◊ Entrées = dépôts atmosphériques totaux (humides, secs et occultes) et le flux d'altération des minéraux du sol et éventuels apports anthropiques tels que les fertilisants et/ou amendements.
- ◊ Sorties = exportations par immobilisation et récoltes de biomasse, pertes par drainage.

4.3. Modélisation des cycles biogéochimiques

Les modèles numériques à réservoirs et à flux simulent les différents flux et processus biogéochimiques dans l'écosystème afin de reproduire et prédire l'évolution des réservoirs de nutriments dans les différents compartiments de l'écosystème (*e.g.* horizon de sol, solution du sol). Parmi les principaux modèles numériques simulant les cycles biogéochimiques dans les écosystèmes forestiers, on peut citer NutsFor (van der Heijden *et al.*, 2017), ForSAFE (Wallman *et al.*, 2005), NuCM (Liu *et al.*, 1991; Munson *et al.*, 1992), MAGIC (Cosby *et al.*, 1985) et SMART (De Vries *et al.*, 1989). A titre d'exemple, Van der Heijden *et al.* (2011) ont utilisé le modèle NuCM pour simuler l'effet sur le long-terme de la diminution des apports

atmosphériques et d'une exportation accrue de biomasse sur l'évolution de la fertilité chimique des sols.

4.4. Limites, contradictions entre les méthodes

L'approche par bilan est une approche intéressante dans la mesure où elle permet d'étudier les dynamiques des différents nutriments dans l'écosystème et d'appréhender les interactions entre les cycles. Cette approche est cependant est assez onéreuse à mettre en place car elle nécessite une forte instrumentation des placettes et un suivi/échantillonnage régulier pendant la période d'étude. Cette approche ne peut donc pas être déployée de manière systématique. Les bilans calculés sur une placette sont seulement valides sur la période de suivi de la placette qui est souvent courte (10 ans) comparée à la durée de vie d'un peuplement forestier (> 100 ans). L'approche par chronoséquences permet de simuler l'étude d'un peuplement sur le long terme mais repose sur des hypothèses fortes (e.g. climat et dépôts atmosphériques constant et égaux à ceux mesurer sur la période de suivi). La limite principale de l'approche par calculs de bilans entrée-sortie est la difficulté d'extrapoler les résultats obtenus lors d'une étude à d'autres situations compte tenu de la variabilité des conditions environnementales (e.g. essence, climat, roche mère). De plus, il est dans certains cas difficile de mesurer les flux, notamment les flux d'altération des minéraux du sol (Klaminder *et al.*, 2011).

Une des contraintes de l'approche par calcul de stock est la variabilité spatiale des sites étudiés qui peut s'avérer être plus importante que la différence mesurée entre deux stocks à deux dates (Van der Heijden *et al.* (2011). Par ailleurs, les méthodes de prélèvement et d'analyses doivent être identiques dans le temps afin de ne pas ajouter d'incertitudes sur les mesures.
Enfin, Legout *et al.* (2014) ont montré que l'utilisation de ces différentes approches n'aboutit pas toujours à une estimation de la fertilité chimique identique.

5. Cycles biogéochimiques : approche isotopiques

Les isotopes d'un élément donné contiennent un nombre identique de protons (Z) et d'électrons, mais un nombre de neutrons (N) différent. Il existe deux types d'isotopes : les isotopes radioactifs et les isotopes stables. Les isotopes radioactifs se transforment en d'autres éléments par désintégration nucléaire, contrairement aux isotopes stables dont le temps de demi-vie est supérieur à 10^6 ans. Les propriétés chimiques des différents isotopes stables sont proches mais leur différence de masse peut induire des comportements légèrement différents ce qui peut induire des fractionnements isotopiques lors de processus physico-chimiques.

Le fractionnement isotopique est la variation de la composition isotopique d'un composé au cours de certains processus. Le fractionnement isotopique peut être de plusieurs types : (i) le fractionnement à l'équilibre ou thermodynamique est défini par la constante d'équilibre de la réaction d'échange et est dépendant de la température, et (ii) le fractionnement cinétique est lié à une différence de vitesse au cours de réactions chimiques ou de transport, l'isotope lourd ayant tendance en général à réagir plus lentement que l'isotope léger (Hoefs, 1980).

La composition isotopique est souvent exprimée par le rapport entre l'isotope lourd et l'isotope léger d'un composé rapporté au rapport entre l'isotope lourd et l'isotope léger d'un standard de référence. Cette notation de la composition isotopique est appelée delta (δ) et est exprimée en pour mille (‰) bien que sans unité (Equation 2) :

(2) $$\delta^{x}E\ (‰) = \left(\frac{\left({}^{x_E}/_{y_E} \right)_{échantillon}}{\left({}^{x_E}/_{y_E} \right)_{standard}} - 1 \right) . 10^{3}$$

Avec,

E : élément étudié
x : isotope lourd
y : isotope léger

5.1. Isotopie du magnésium

Le magnésium (Mg) est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 12. Il est le huitième élément le plus abondant de la croûte terrestre (2,1%). Il n'existe pas à l'état natif dans la nature, il se retrouve le plus abondamment à l'état de sels dissous (Mg^{2+}), combiné à l'oxygène dans les silicates ou minéralisé en carbonate de magnésium (dolomite, magnésite) dans les roches calcaires telles que la dolomie.

Le magnésium a trois isotopes stables : ^{24}Mg, ^{25}Mg et ^{26}Mg. L'isotope du magnésium le plus abondant à l'état naturel est le ^{24}Mg (Tableau 2).

Tableau 2 : Masses et abondances des isotopes stables du magnésium d'après Lide (2008).

Isotope	24Mg	25Mg	26Mg
Masse (u)	23.98504190	24.98583702	25.98259304
Abondance (%)	78.99	10.00	11.01

5.1.1. Variations des compositions isotopiques en Mg à l'échelle terrestre

Les études sur l'isotopie du Mg ont permis de déterminer les compositions isotopiques en Mg ($\delta^{26/24}$Mg) de différents réservoirs terrestres et l'amplitude de variation du $\delta^{26/24}$Mg entre ces compartiments (Fig. 9). La gamme de compositions isotopiques en Mg dans ces réservoirs s'étend de ≈ -4,6‰ à ≈ 0,8‰. Les compositions isotopiques les plus basses sont rapportées pour les roches calcaires (limestone). Les roches silicatées (silicate rock, $\delta^{26/24}$Mg ≈ -1 à 0,8‰) et la végétation (biogenic material, $\delta^{26/24}$Mg ≈ -1,5 à 0,8‰) ont les compositions isotopiques les plus élevées. Les compositions isotopiques en Mg de l'eau de mer rapportées dans la littérature sont en moyenne proches de -1‰ et celles des précipitations sont comprises entre -1,6 et -0,5‰.

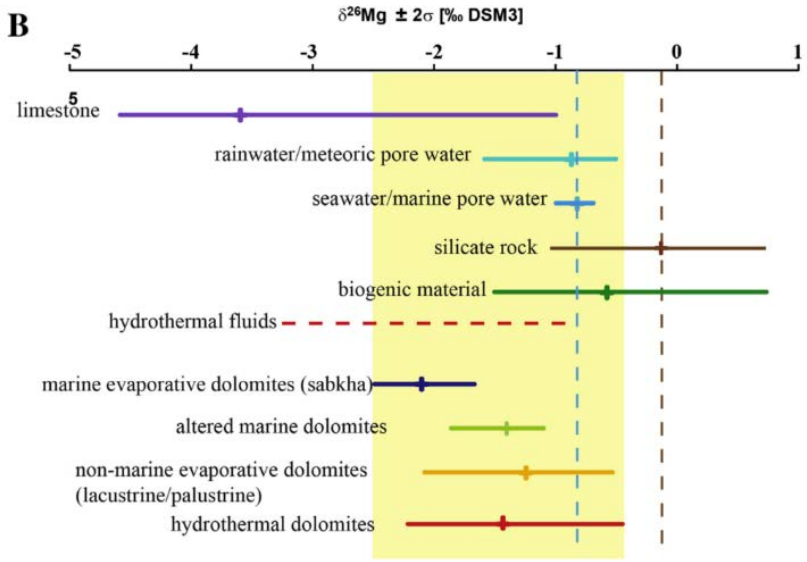


Fig. 9 : Compositions isotopiques du magnésium ($\delta^{26/24}$Mg) de divers réservoirs terrestres extrait de Geske *et al.* (2015). Les réservoirs sont les roches calcaires (limestones), l'eau de mer (seawater), les précipitations (rainwater), les roches silicatées (silicate rocks), et du matériel végétal (biogénic material). Les lignes en pointillées représentent les valeurs moyennes de l'eau de mer (bleu foncé) et des roches silicatées (brun). La zone jaune représente la gamme de valeurs de $\delta^{26/24}$Mg existante pour les différents types de dolomies étudiées : dolomie issue d'évaporation marine (marine evaporite dolomites (sabkha)), dolomite marine altérée (altered marine dolomites), dolomie issue d'évaporation non marine (non-marine evaporite dolomites) et les dolomies hydrothermales (hydrothermal dolomites).

5.1.2. Utilisation de l'isotopie Mg pour l'étude des écosystèmes forestiers

Les études se sont pour la plupart attachées à mesurer la composition isotopique en Mg de divers compartiments des écosystèmes forestiers (*e.g.* sol, racines, feuilles vertes), dans un objectif de compréhension de ce système isotopique et de ses potentiels dans le domaine de la biogéochimie et de l'écologie. Les premières études en forêt sont assez récentes et la

capitalisation de connaissances *in* et *ex situ* sur ce système isotopique permettra à terme de le conceptualiser dans son ensemble. Les études menées ont notamment permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des processus biologiques dans les variations isotopiques du Mg observées à l'échelle de l'écosystème (fractionnement biologique) (Fig. 10).

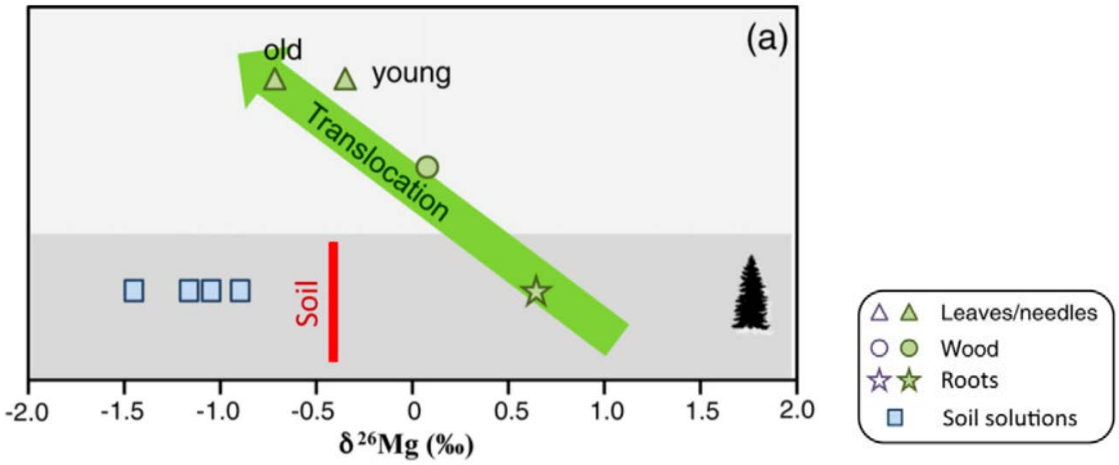


Fig. 10 : Compositions isotopiques du magnésium ($\delta^{26/24}$Mg) de divers réservoirs de l'écosystème forestier extrait de Schmitt *et al.* (2012). En figurés verts les données pour l'épicéa et en figurés blancs les données pour le hêtre.

Le fractionnement isotopique du Mg lié à l'arbre peut survenir à trois niveaux dans les écosystèmes forestiers i) lors de l'adsorption du Mg par les racines, ii) lors du transfert dans la plante et iii) lors de retranslocations dans la plante (Bolou-Bi *et al.*, 2010) (Fig. 11).

Les isotopes lourds du magnésium sont préférentiellement prélevés par les plantes, favorisant l'enrichissement des solutions du sol en isotopes légers (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Schmitt *et al.*, 2012). Les résultats de l'étude de Bolou-Bi *et al.* (2010) suggèrent que le processus d'absorption du Mg par les racines implique l'adsorption préférentielle de l'isotope ^{26}Mg par les molécules organiques composant les racines. De plus, l'intensité du fractionnement serait dépendant de la biodisponibilité du Mg. Le transport du Mg des racines vers les parties aériennes de la plante peut se faire par association du Mg avec des protéines, par des canaux ioniques et/ou par des échangeurs d'ions. Le processus de transfert du Mg est associé à un enrichissement en isotopes légers des parties aériennes de la plante (Bolou-Bi *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012). Le Mg est impliqué dans la synthèse de composés organiques (e.g. Mg–ATP) au niveau des cellules racinaires, qui favorise l'incorporation des isotopes lourds (^{26}Mg). Les molécules organiques et le Mg^{2+} libre migrent vers les feuilles mais avec une migration préférentielle du Mg^{2+} libre. Ce processus

explique en partie l'enrichissement en isotopes légers des feuilles des plantes et la signature lourde des racines (Bolou-Bi *et al.*, 2010).

Enfin, avant l'abscission des feuilles à l'automne, une part non négligeable de Mg dans les feuilles vertes et transférée vers les parties ligneuses (retranslocation). (Bolou-Bi *et al.*, 2012) ont montré l'existence d'un fractionnement isotopique lors de la retranslocation probablement lié au transfert préférentiel du Mg complexé avec des molécules organiques contribuant ainsi à l'appauvrissement en ^{26}Mg dans des feuilles de litière.

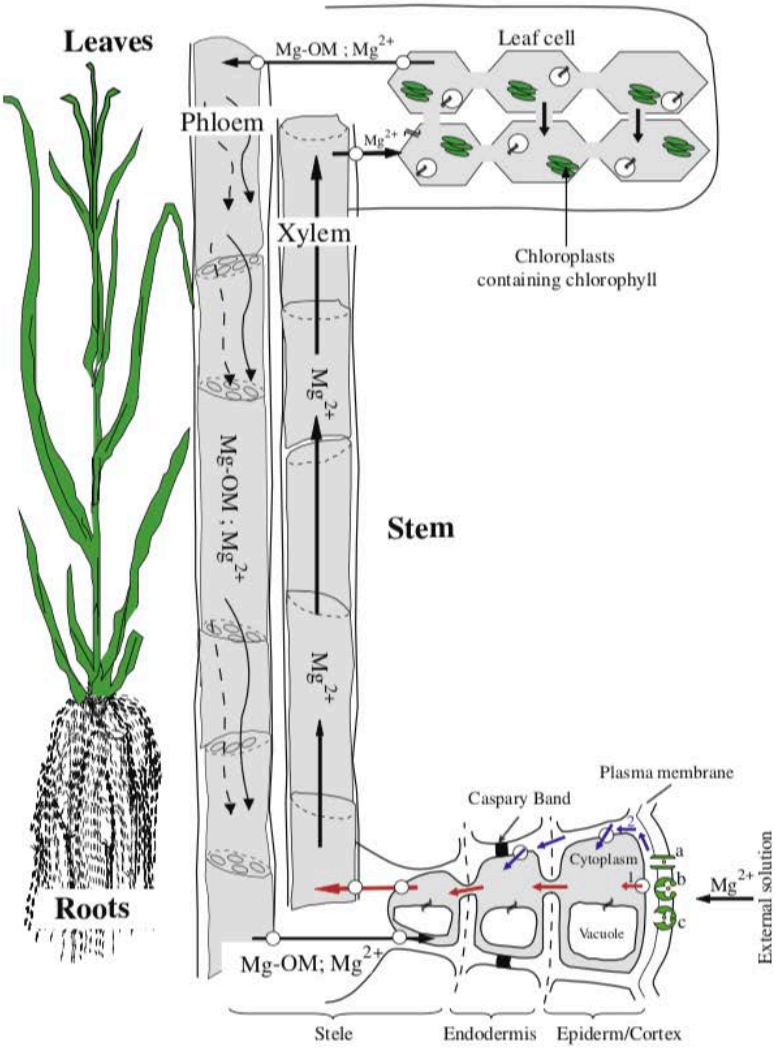


Fig. 6. Schematic of the biological cycle of magnesium within plants. Mg^{2+} is first adsorbed at the root surface and then crosses the membrane through either (a) channels (b) ion exchanger proteins or (c) carrier-proteins who require energy. Once within roots, Mg follows two ways to the xylem: either the symplasmic way (1) or the apoplasmic way (2). Magnesium is transferred via the xylem to leaves as Mg^{2+} ions. In leaves, Mg is involved in the synthesis of immobile (i.e. chlorophyll) or mobile organic molecules (Mg–ATP; Mg–proteins). Under certain conditions, Mg associated with organic molecules (Mg–MO) is translocated through the phloem toward growing (young leaves) or storage (roots) organs.

Fig. 11 : Schéma du transport du Mg dans la plante extrait de Bolou-Bi *et al.* (2010).

5.1.3. Utilisation de l'isotopie Mg pour l'étude de l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers

La composition isotopique en Mg ($\delta^{26/24}$Mg) des dolomies varie de -2,49‰ à -0,45‰ avec une valeur moyenne de -1,75±1.08‰ (n=42) (Geske *et al.*, 2015) (Fig. 12).

A notre connaissance, une seule étude rapporte l'utilisation des isotopes stables du Mg pour étudier l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers. Bolou-Bi *et al.* (2016) ont étudié l'effet d'un apport de dolomie sur deux têtes de bassin versant forestier dans les Vosges (un témoin et un amendé en 2003). La différence de composition isotopique en Mg du produit d'amendement (dolomie, $\delta^{26/24}$Mg = -1.75‰) en comparaison de celle du matériau parental granitique et des sols ($\delta^{26/24}$Mg = -0,40‰), du ruisseau ($\delta^{26/24}$Mg = -0,80‰) et des feuilles vertes des arbres ($\delta^{26/24}$Mg = -0,70‰) dans le bassin-versant témoin, a permis de suivre le devenir et la distribution du Mg libéré par la dissolution de la dolomie dans le bassin versant amendé. Neuf ans après l'amendement, 65% du Mg provenant du produit d'amendement a été retrouvé dans le réservoir échangeable du sol (0-60 cm), 5% dans la végétation et la contribution au cours d'eau est estimé à 20% sur la période 2002-2010.

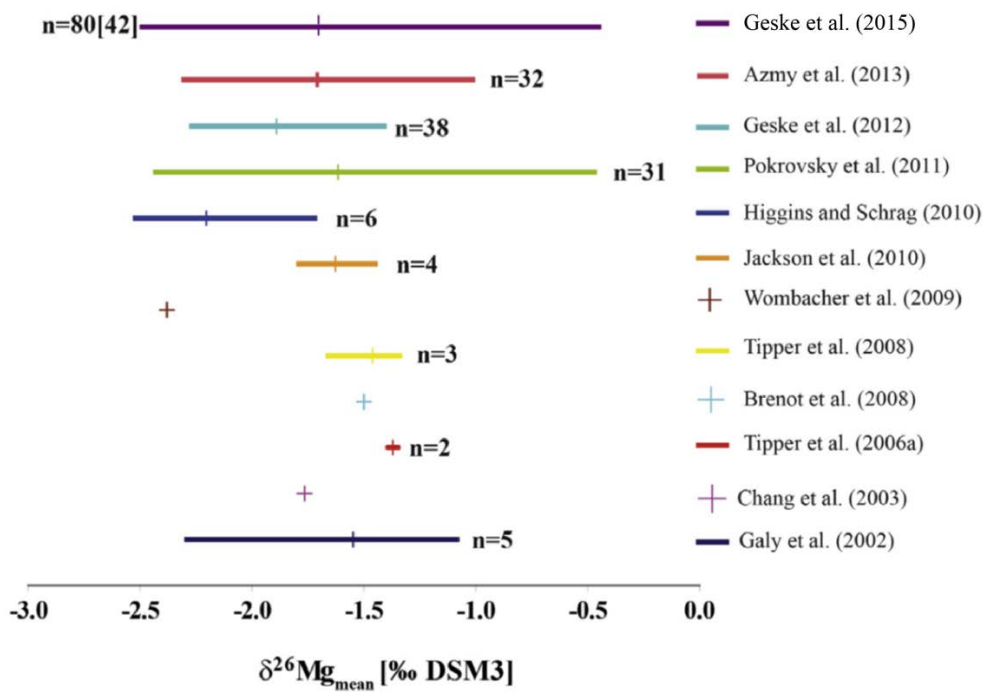


Fig. 12 : Comparaison des compositions isotopiques du magnésium ($\delta^{26/24}$Mg) de différentes dolomies extrait de Geske *et al.* (2015). n = nombre de mesures [nombre d'échantillons].

5.2. Isotopie du calcium

Le calcium (Ca) est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 20. Il est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre (plus de 3%). Il n'existe pas à l'état natif dans la nature, il se retrouve le plus abondamment à l'état de sels dissous (Ca^{2+}) ou minéralisé en carbonate de calcium (calcite, aragonite) dans les roches calcaires telle que la dolomie.
Le calcium a six isotopes stables : ^{40}Ca, ^{42}Ca, ^{43}Ca, ^{44}Ca, ^{46}Ca et ^{48}Ca. L'isotope du calcium le plus abondant à l'état naturel est le ^{40}Ca (Tableau 3).

Tableau 3 : Masses et abondances des isotopes stables du calcium d'après Lide (2008).

Isotope	40Ca	42Ca	43Ca	44Ca	46Ca	48Ca
Masse (u)	39.9625912	41.9586183	42.9587668	43.9554811	45.9536928	47.952534
Abondance (%)	96.941	0.647	0.135	2.086	0.004	0.187

5.2.1. Variations des compositions isotopiques en Ca à l'échelle terrestre

Les études sur l'isotopie du Ca ont permis de déterminer les compositions isotopiques ($\delta^{44/40}Ca$) de différents compartiments terrestres et l'amplitude de variation du $\delta^{44/40}Ca$ entre ces compartiments (Fig. 13). La gamme de compositions isotopiques en Ca dans les divers réservoirs terrestres s'étend de -2,2‰ à 3,8‰. Les compositions isotopiques en Ca les plus basses sont rapportées pour la végétation (-2,2‰ à 1,8‰). Dans les sols, les compositions isotopiques en Ca présentent également une grande variabilité avec de valeurs allant de -0,7‰ à 2,8‰. La composition isotopique en Ca des roches varie moins, avec une variabilité de 2,5‰ pour les roches sédimentaires (-0,8‰ à 1,8‰) et une variabilité de 0,8‰ pour les roches ignées (-0,6‰ à 1,3‰). Les dépôts atmosphériques ont des compositions isotopiques en Ca positives (0,3‰ à 1,4‰). Enfin, les différents types d'eaux ont des valeurs allant de 0,2‰ à 3,8‰ et la composition isotopique en Ca de l'eau de mer est de 1,9‰.

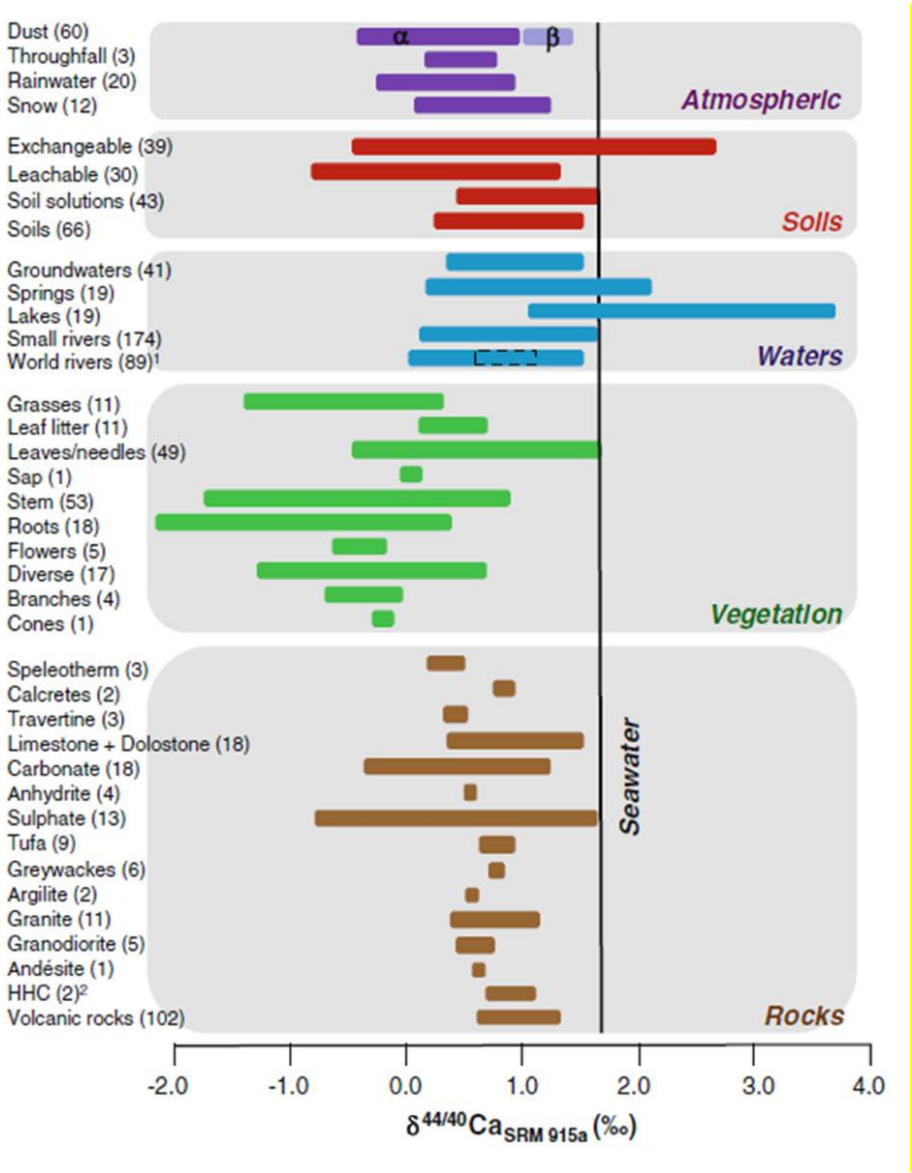


Fig. 13 : Compositions isotopiques du calcium ($\delta^{44/40}Ca$) de divers réservoirs terrestres extrait de (Schmitt, 2016).

5.2.2. Utilisation de l'isotopie Ca pour l'étude des écosystèmes forestiers

Depuis quelques années, des études *in* et *ex situ* ont été menées pour apporter des précisions sur la dynamique du Ca dans les systèmes sol/plante par la mesure des compositions isotopiques en Ca de divers compartiments (*e.g.* sol, racines, feuilles vertes). Similairement au Mg, les études menées ont notamment permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des processus biologiques dans les variations isotopiques du Ca observées à l'échelle de l'écosystème (fractionnement biologique) (Fig. 14).

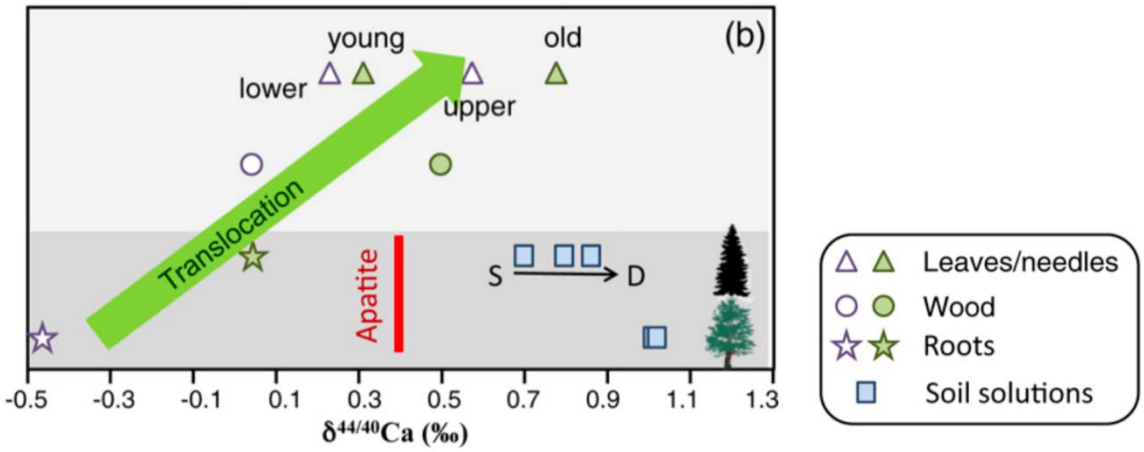


Fig. 14 : Compositions isotopiques du calcium ($\delta^{44/40}$Ca) de divers réservoirs de l'écosystème forestier extrait de Schmitt *et al.* (2012). En figurés verts les données pour l'épicéa et en figurés blancs les données pour le hêtre.

Le fractionnement isotopique du Ca en lien avec l'arbre peut survenir dans les écosystèmes forestiers i) lors de l'adsorption du Ca par les racines, ii) lors du transfert dans la plante, iii) dans les feuilles et les organes de reproduction et iv) lors de la précipitation d'oxalate de calcium dans l'écorce de la plante et dans le phloème (Schmitt *et al.*, 2017) (Fig. 15).

Les isotopes légers du calcium sont préférentiellement prélevés par les plantes, favorisant l'enrichissement des solutions du sol en isotopes lourds (Wiegand *et al.*, 2005; Page *et al.*, 2008; Cenki-Tok *et al.*, 2009; Holmden and Bélanger, 2010; Cobert *et al.*, 2011). L'absorption par les plantes du ^{44}Ca est plus grande sur les sites appauvris en nutriments que sur les sites riches en nutriments (Wiegand *et al.*, 2005; Page *et al.*, 2008). Les résultats de l'étude de Schmitt *et al.* (2013) suggèrent que le processus d'absorption du Ca par les racines suit un fractionnement à l'équilibre en système fermé par la formation de liaisons échangeables entre le Ca et les surfaces racinaires. Ce processus implique l'adsorption préférentielle de l'isotope ^{40}Ca sur des groupes peptidiques RCOO- dans la structure de la paroi cellulaire des racines latérales.

van der Heijden *et al.* (2015) ont mis en évidence dans une hêtraie du Morvan que le transport du Ca des racines vers les parties aériennes de la plante pouvait être lent (>2 ans) et que le processus en jeu pouvait être un déplacement de proche en proche par échange, les parois cellulaires du xylème développant une capacité d'échange cationique. Lors du transport du Ca dans le xylème, l'isotope ^{40}Ca serait préférentiellement retenu par les pectines de la paroi cellulaire du xylème (Schmitt *et al.*, 2012). Il a été observé que les organes reproducteurs de la plante sont plus enrichis en ^{40}Ca que les feuilles, ceci pouvant être due à des liaisons entre le Ca et les protéines de ces organes (Cobert *et al.*, 2011). Enfin, des cristaux d'oxalate de calcium

peuvent se former dans l'écorce et le phloème des plantes et favoriser la séquestration de l'isotope ^{40}Ca dans ces parties de la plante.

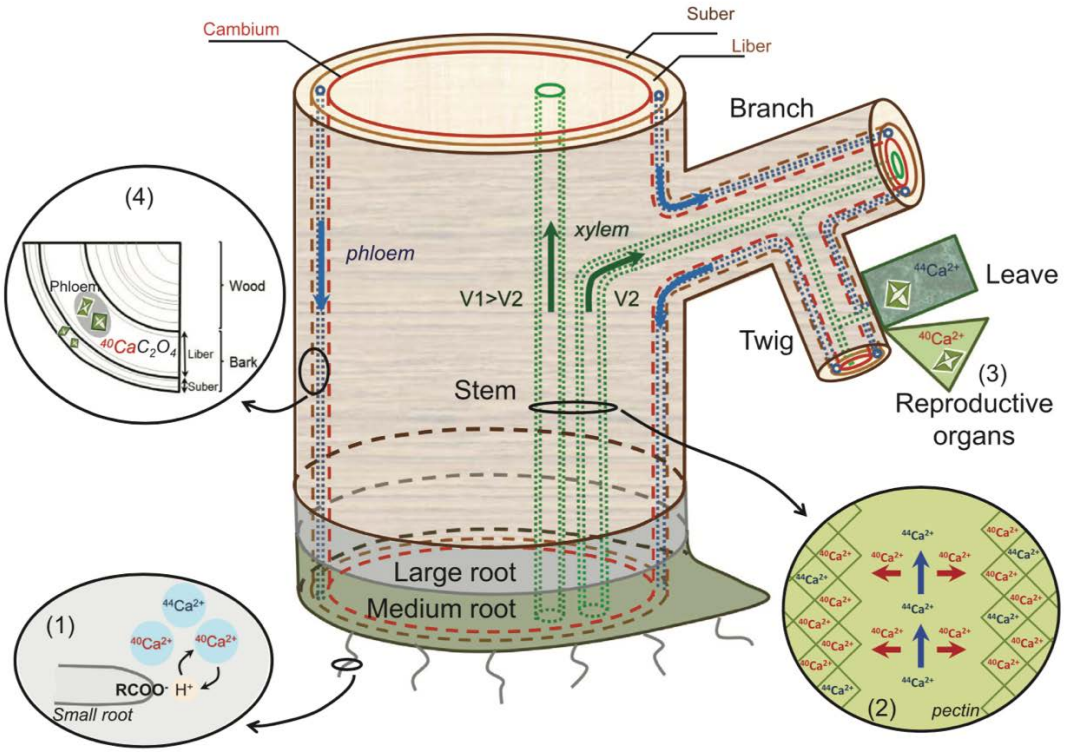


Fig. 15 : Fractionnements isotopiques du calcium ($\delta^{44/40}$Ca) dans la végétation d'après Schmitt *et al.* (2017). Localisation des fractionnements : 1) Interface solution du sol/racines, 2) dans la sève du xylème, 3) dans les feuilles et les organes de reproduction et 4) dans l'écorce externe.

L'isotopie Ca n'a à notre connaissance pas encore été utilisée pour étudier l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers à ce jour.

5.3. Isotopie du strontium

Le strontium (Sr) est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 38. Il est le seizième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il n'existe pas à l'état natif dans la nature, il se retrouve le plus abondamment à l'état de sels dissous (Sr^{2+}), minéralisé en célestite ($SrSO_4$) et en strontianite ($SrCO_3$) ou substitué au calcium dans les carbonate de calcium.

Le strontium a quatre isotopes stables de masse 84, 86, 87 et 88. L'isotope du strontium le plus abondant à l'état naturel est le ^{88}Sr (Tableau 4). L'isotope ^{87}Sr est un isotope radiogénique ; il est produit par la désintégration radioactive du ^{87}Rb.

Le strontium a des propriétés physiques et chimiques similaires à celles de ses deux voisins verticaux du tableau périodique, le calcium et le baryum. Ces éléments appartiennent à la

famille des alcalino-terreux et possèdent deux électrons sur leur couche externe, ce qui leur confère des propriétés chimiques analogues. Bien qu'un fractionnement isotopique du rapport isotopique $^{88}Sr/^{86}Sr$ ait été observé (*e.g.* Halicz *et al.*, 2008; de Souza *et al.*, 2010), aucun fractionnement mesurable entre les isotopes ^{87}Sr et ^{86}Sr n'a été observée au cours de réactions biologiques, physiques et chimiques ce qui en fait un bon traceur de sources du Sr et par extension du Ca.

Tableau 4 : Masses et abondances des isotopes stables du strontium d'après Lide (2008).

Isotope	**^{84}Sr**	**^{86}Sr**	**^{87}Sr**	**^{88}Sr**
Masse (u)	83.913425	85.9092624	86.9088793	87.9056143
Abondance (%)	0.56	9.86	7.00	82.58

5.3.1. Variations des compositions isotopiques en Sr à l'échelle terrestre

Les études sur l'isotopie du Sr ont permis de déterminer les compositions isotopiques ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de différents compartiments terrestres. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés dans l'eau de mer actuelle varient entre 0,7091 et 0,7092. Les dépôts atmosphériques ont une composition proche de celle de l'eau de mer (0,709) car ils proviennent principalement de l'évaporation de l'eau de mer, mais leur composition varie selon la localisation avec une contribution plus ou moins forte des dépôts atmosphériques locaux d'origine anthropiques ou naturels (0,707 à 0,719) (Hajj *et al.*, 2017).

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 (^{87}Rb) qui se désintègre en ^{87}Sr (Faure, 1986). La composition isotopique en Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) des roches calcaires varie de 0,7062 à 0,7156 et celle des roches ignées de 0,7028 à 0,8644 (Hajj *et al.*, 2017) (Tableau 5).

La composition isotopique en Sr des sols est fortement liée à celle du matériau parental. L'altération différentielle des minéraux composant les roches influence directement le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sols. Si les minéraux à faible rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ sont préférablement altérés, les sols présenteront des valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus élevées que la roche mère, tandis que l'altération préférentielle des minéraux avec des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés conduira à des sols avec des valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ inférieures à la roche mère (Hajj *et al.*, 2017).

Tableau 5 : Comparaison des compositions isotopiques du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de différents types de roches extrait de Hajj *et al.* (2017).

Table 2
Range of Sr, Ca, Rb and K contents, $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $\delta^{88/86}Sr$ (‰) values measured in different rock types. Mean $\delta^{88/86}Sr$ (‰) and number of samples is given in brackets.

Rock types	Sr (μg/g)	Ca (mg/g)	Rb (μg/g)	K (mg/g)	$^{87}Sr/^{86}Sr$ range	References for $^{87}Sr/^{86}Sr$	$\delta^{88/86}Sr$ (‰) range (Mean, n)	References for $\delta^{88/86}Sr$
Volcanic								
Basalt	390 to 620	76	30	8	0.7028 to 0.7063	a,d,e,g,j,k, o,p,q,s,t,u	0.08 to 0.42 (0.27, n = 93)	1,2,3,4,5,8, 9,10,11,13
Andesite	–	–	–	–	–	–	0.18 to 0.32 (0.26, n = 19)	1,4,9,10,11
Rhyolite	–	–	–	–	–	–	−0.19 to 0.18 (0.03, n = 5)	4
Other ultrabasic volcanic and metamorphic rocks	–	–	–	–	0.7038 to 0.7071	h	–	–
Various Lavas and Tephra	–	–	–	–	0.7036 to 0.7038	2	−0.02 to 0.27 (0.17, n = 9)	2
Plutonic								
Plutonic and metamorphic basic rocks (Gabbro)	–	–	–	–	0.7038 to 0.7057	1	0.10 to 0.28 (0.20, n = 4)	1
Plutonic and metamorphic acid rocks (Diorite, Gneiss, Granite and Granodiorite)	42 to 440	5 to 25	110 to 170	25 to 42	0.7107 to 0.8644	b,e,g,h,l,p,s	−0.20 to 0.37 (0.26, n = 64)	1,4,5,9,10,18
Sedimentary								
Limestone	101 to 2000	302 to 312	3 to 10	2.7 to 2.9	0.7062 to 0.7156	e,f,h,l,m,n,p,r,16	−0.42 to 0.38 (0.18, n = 280)	6,7,11,12,14, 15,16,17,18,19
Sandstone	20	39	60	11	0.7074 to 0.7536	d,m,n,r	–	–
Shales	–	–	–	–	0.7279 to 0.7547	r	–	–

Values of elements content and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios compiled from (a) Altherr et al., 1990; (b) Bonhomme, 1967; (c) Brenot et al., 2008; (d) English et al., 2001; (e) Faure, 1986; (f) Goede et al., 1998; (g) Grupe et al., 2011; (h) Hodell et al., 2004; (i) Koepnick et al., 1985; (j) Kudo et al., 1972; (k) Laughlin et al., 1971; (l) Probst et al., 2000; (m) Rich et al., 2012; (n) Rich et al., 2015; (o) Shaw et al., 2003; (p) Song et al., 2015; (q) Stein and Hofmann, 1992; (r) Stueber et al., 1987; (s) van der Hoven and Quade, 2002; (t) Weinstein, 2000; (u) Weinstein et al., 2006; (1) Andrews et al., 2016; (2) Bullen and Chadwick, 2016; (16) Shalev et al., 2017.
Values of $\delta^{88/86}Sr$ (‰) compiled from (1) Andrews et al., 2016; (2) Bullen and Chadwick, 2016; (3) Chao et al., 2015; (4) Charlier et al., 2012; (5) de Souza et al., 2010; (6) Halicz et al., 2008; (7) Krabbenhöft et al., 2010; (8) Kramchaninov et al., 2012; (9) Ma et al., 2013; (10) Moynier et al., 2010; (11) Ohno and Hirata, 2007; (12) Ohno et al., 2008; (13) Pearce et al., 2015a; (14) Raddatz et al., 2013; (15) Rüggeberg et al., 2008; (16) Shalev et al., 2017 (17) Stevenson et al., 2014; (18) Stevenson et al., 2016; (19) Vollstaedt et al., 2014.

5.3.2. Utilisation de l'isotopie Sr pour l'étude des écosystèmes forestiers

Les études se sont attachées à mesurer la composition isotopique en Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de divers compartiments des écosystèmes forestiers (*e.g.* sol, racines, feuilles vertes) afin de quantifier les contributions des différentes sources de Ca aux cycles biogéochimiques et à la nutrition des arbres (Fig. 16). Par exemple, de nombreuses études ont estimé les contributions relatives de l'altération et des dépôts atmosphériques aux stocks biodisponibles du sol et à la nutrition des arbres (Capo *et al.*, 1998). Drouet *et al.* (2005) ont montré que les dépôts atmosphériques contribuent de 75 à 78% à l'absorption annuelle totale des arbres Sr dans deux forêts mixtes de hêtres et de chênes en Belgique. Les données sur les isotopes Sr ont également été utilisées pour étudier la distribution de l'absorption des arbres dans le profil du sol (Drouet *et al.*, 2015) et comparer la distribution de l'absorption entre les espèces d'arbres (Poszwa *et al.*, 2004). Bedel *et al.* (2016) ont étudié deux écosystème forestiers du nord de la France à faible fertilité chimique et ont montré la forte contribution d'une source allochtone à la nutrition végétale (jusqu'à 86% des apports totaux en Sr du site) localisée dans les horizons profonds du sol pouvant provenir de remontée capillaire à partir d'un aquifère souterrain.

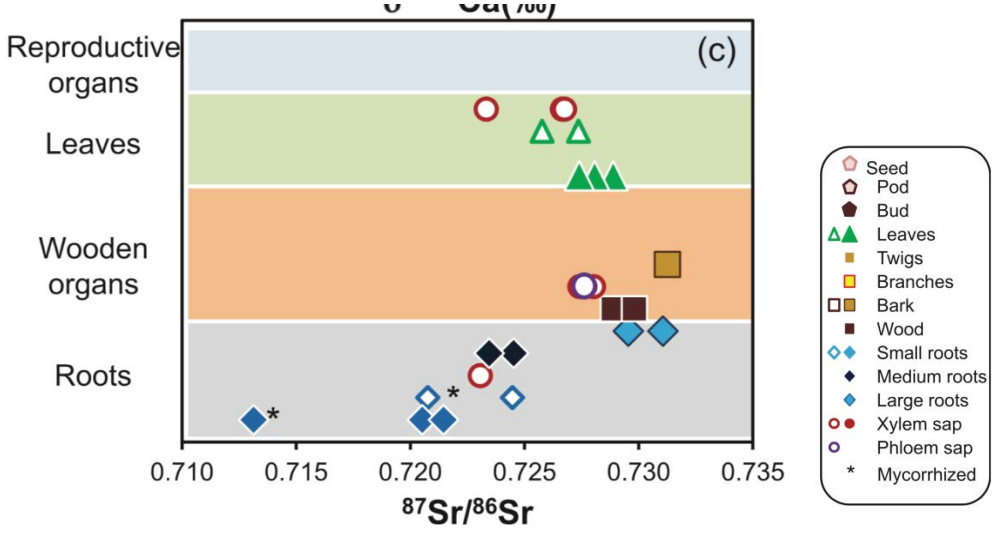


Fig. 16 : Compositions isotopiques du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) de divers réservoirs de l'écosystème forestier d'après Schmitt *et al.* (2017) pour le hêtre. Données de Septembre 2011 en figurés pleins et de Juin 2012 en figurés vides.

Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ ne varie pas lors de processus biologiques dépendant de la masse tels que le prélèvement par les racines et la translocation dans la plante. Il est donc communément admis que le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesuré dans la plante est égal au mélange des différentes sources de Sr prélevées par la plante : *e.g.* réservoir échangeable, apports atmosphériques, l'altération des minéraux (Hajj *et al.*, 2017).

5.3.3. Utilisation de l'isotopie Sr pour l'étude de l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers

A notre connaissance, une seule étude rapporte l'utilisation de l'isotopie Sr pour étudier l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers. Cette étude a été conduite sur quatre bassins versants (2 témoins et 2 amendés) en Pennsylvanie au substrat géologique silicaté, mais uniquement un bassin versant amendé a fait l'objet d'analyses isotopiques (Kim, 2007). La différence de composition isotopique en Sr du produit d'amendement (dolomitic limestone, $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7091) en comparaison de celle du matériau parental silicaté (sandstone, $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,71659±0,00088), des solutions de sols (à 30 cm $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713951 ; à 80 cm $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,714936) et du ruisseau ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7152) avant apport de produit a permis de suivre le devenir du produit d'amendement dans le bassin versant amendé. Seize mois après l'apport, un effet de l'amendement est visible dans le cours d'eau du bassin versant amendé au travers de l'augmentation des concentrations en Ca, Mg et Sr et une diminution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Une augmentation des concentrations en Ca et Mg dans les solutions de sols est également observée sans changement significatif du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. L'absence de changement significatif du

rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les solutions de sols pourrait être expliquée par (i) la qualité des prélèvements des solutions de sol (prélèvement des eaux de percolation, forte contribution des précipitations à cette fraction des eaux du sol), (ii) la variabilité spatiale et temporelle et (iii) la courte durée de l'étude (temps de résidence des eaux dans le sol équivalent à la durée de l'étude, 4 mois).

5.4. Intérêts et limites des approches isotopiques

5.4.1. L'isotopie, un outil complémentaire aux approches conventionnelles

L'étude des écosystèmes forestiers à l'aide d'approches conventionnelles, qui s'appuient sur les concentrations élémentaires, permet une bonne observation globale des cycles biogéochimiques des éléments notamment par la caractérisation chimique de chaque compartiment de l'écosystème, l'estimation des flux entre ces compartiments et l'évolution temporelle de ces conditions. Bien que ces approches permettent de suspecter, de mettre en évidence et d'étudier des flux ou des processus dans les écosystèmes forestiers, celles-ci ne suffisent parfois pas et les conclusions s'en trouvent limitées. En complément, le recours à l'isotopie peut permettre de décortiquer plus finement certains processus mis en jeu et d'étudier la contribution de différentes sources d'éléments (interne et externe) au fonctionnement des écosystèmes forestiers.

Chaque système isotopique sera plus ou moins performant pour étudier les processus et/ou les sources, fonction de ses caractéristiques intrinsèques :

- Les isotopes stables du Mg et du Ca, qui fractionnent lors de processus dépendant de la masse, peuvent être utilisés pour l'étude de processus (Bolou-Bi *et al.*, 2010; Schmitt *et al.*, 2012; Schmitt *et al.*, 2017). En effet, une modification de composition isotopique entre deux compartiments de l'écosystème peut mettre en évidence un processus qui n'aurait pas été visible par la seule observation de la composition élémentaire de ces compartiments. Ces systèmes isotopiques peuvent aussi être utilisés pour l'étude de sources, à condition d'avoir préalablement identifié les fractionnements (sens, intensité) opérant dans l'écosystème.
- En ce qui concerne le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, il n'y a pas à ce jour de processus biologiques connus qui induisent un fractionnement dépendant de la masse (du fait de leur masse élevée). Ce système isotopique peut alors être utilisé pour l'identification et l'étude de sources. A titre d'exemple, une modification du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre les compartiments réservoir échangeable du sol et foliaire d'un écosystème peut alors

permettre de déceler la contribution d'une autre source que le réservoir échangeable à la nutrition de l'arbre (Bedel *et al.*, 2016).

L'utilisation combinée des systèmes isotopiques Ca, Mg et Sr permet donc en théorie d'aider à mieux comprendre et étudier à la fois les processus et les sources associés aux cycles du calcium et du magnésium. Cette combinaison, couplée aux approches classiques, peut permettre de mieux contraindre le système étudié, pour mieux le comprendre. La complémentarité réside aussi dans la singularité de chaque système isotopique, qui peut permettre, pour l'étude de certains processus (altération, acidification…), de pallier à la défection d'un système isotopique (*e.g.* certains compartiments peuvent avoir une gamme de composition isotopiques qui se chevauchent pour un système isotopique mais pas pour l'autre).

5.4.2. L'isotopie pour tracer l'amendement

Nous avons pu montrer précédemment (cf. Partie 3) que l'amendement calco-magnésien pouvait affecter le fonctionnement des écosystèmes forestiers. Les approches conventionnelles se sont souvent attachées à évaluer des changements de concentrations et de réservoirs au cours du temps, dans différents compartiments des écosystèmes forestiers. Les processus en jeu restent bien souvent à l'état d'hypothèses, sans démonstration étayée. Par ailleurs, les approches conventionnelles ne permettent pas de répondre finement aux questions du devenir du produit dans l'écosystème forestier et de la contribution du Mg et/ou du Ca provenant du produit d'amendement aux cycles (réservoirs et flux) et aux processus en jeu : effet direct de l'élément apporté ou déplacement de Ca/Mg natif, incorporation du produit au cycle biologique, ou simple redynamisation des cycles…).

L'outil isotopique peut alors pallier à ces lacunes, en permettant l'étude du devenir de l'amendement dans l'écosystème forestier à certaines conditions. En effet, la composition isotopique du produit d'amendement utilisé (carbonate de calcium, dolomie) doit être différente de la composition isotopique du reste de l'écosystème étudié, en particulier du matériau parental dont est issu le sol. Par exemple, dans le cas du Mg, les roches carbonatées (-5,00 à -1,00 ‰) et les roches silicatées (-0,75 à +0,40 ‰) ont des gammes de composition isotopiques différentes et qui ne se recoupent pas (Bolou-Bi *et al.*, 2016). Un écosystème forestier dont le sol est issu d'un matériau parental silicaté est alors idéal pour l'étude de l'impact de l'amendement. Pour le Ca, les compositions des roches sédimentaires et ignées sont plus proches que pour le Mg, ce qui peut compliquer l'étude de l'effet de l'amendement.

6. Objectifs et hypothèses

L'objectif principal de cette thèse est d'améliorer notre compréhension des cycles biogéochimiques du Mg et Ca dans les écosystèmes forestiers et des modifications de ces cycles induites par un amendement calco-magnésien. Les résultats de ce projet permettront notamment de mieux appréhender l'efficacité des opérations d'amendement calco-magnésien sur le long terme en vue de restaurer/maintenir la fertilité des sols forestiers.

Les modifications des cycles du calcium et du magnésium induites par un amendement calco-magnésien seront étudiées dans plusieurs hêtraies d'un réseau de placettes permanentes (réseau « Fertilisation-Amendement »), en s'appuyant notamment sur les variations isotopiques naturelles du calcium, du magnésium et du strontium, en complément d'approches analytiques plus classiques.

Ce projet de thèse s'attèle à répondre aux questionnements scientifiques et hypothèses suivantes :

1. Quelle est l'évolution de la fertilité chimique des sols et de la nutrition foliaire sur le long terme (>40ans) dans les écosystèmes témoins étudiés ?

Hypothèse 1 :

Une acidification marquée, accompagnée d'une déminéralisation des sols et une dégradation de la nutrition foliaire est perceptible sur la période d'étude pour ces cinq écosystèmes pauvres chimiquement.

Hypothèse 2 :

Dans ces écosystèmes pauvres chimiquement, la composante BIO des cycles biogéochimiques est prépondérante, le cycle biologique permettant le maintien des nutriments dans le système sol-plante.

2. Quel est l'impact de l'amendement sur le fonctionnement de l'écosystème forestier ?

Hypothèse 3 :

L'amendement permet d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques des sols (*e.g.* pH, taux de saturation de la capacité d'échange cationique), la croissance et le statut nutritionnel des peuplements sur le long terme (> 40ans).

Hypothèse 4 :

L'apport d'amendement modifie de nombreux processus opérants à l'interface sol/plante/humus et contribue ainsi à dynamiser le cycle biologique.

Hypothèse 5 :

Un apport $CaCO_3$ en comparaison d'un apport $CaMgCO_3$ entraine des différences de fonctionnement des écosystèmes.

3. Quel est le devenir des éléments issus du produit d'amendement dans l'écosystème ?

Hypothèse 6 :

Les éléments apportés par l'amendement sont incorporés de façon durable dans le sol, l'humus et la végétation.

Hypothèse 7 :

Le cycle biologique est un acteur important du maintien durable des éléments apportés par amendements dans le système sol-plante.

En sus du chapitre 1 qui constitue l'introduction, le projet de thèse se décline en 5 chapitres :

- le chapitre 2 s'attache à décrire les matériels et méthodes utilisés dans ce projet.
- le chapitre 3 traite de l'effet à long terme de l'amendement calco-magnésien sur les réservoirs de nutriments (biomasse aérienne, humus et réservoirs échangeables du sol) et le fonctionnement de cinq hêtraies du nord de la France, en s'appuyant sur des approches conventionnelles .
- le chapitre 4 se concentre sur l'étude du cycle biogéochimique du Mg et aux modifications induites par l'amendement calco-magnésien dans quatre des cinq hêtraies mentionnées ci avant, en s'appuyant notamment sur les variations isotopiques naturelles du Mg ($\delta^{26/24}Mg$).
- le chapitre 5 se concentre sur l'étude du cycle biogéochimique du Ca et aux modifications induites par l'amendement calco-magnésien dans une des cinq hêtraies mentionnées ci avant, en s'appuyant notamment sur les variations isotopiques naturelles du Ca ($\delta^{44/40}Ca$) et Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$).
- Le chapitre 6 est une synthèse générale, qui s'attache notamment à faire le lien entre les résultats des chapitres 3-4-5, afin de répondre aux questions scientifiques posées et statuer sur les hypothèses listées précédemment.

References

Aarnio, T., Derome, J., Martikainen, P.J., 1995. Availability and mobility of nutrients in acid forest soil treated with fast and slow-release nutrients. Plant and Soil 168, 523-531.

Achat, D., Deleuze, C., Landmann, G., Pousse, N., Ranger, J., Augusto, L., 2015. Quantifying consequences of removing harvesting residues on forest soils and tree growth–A meta-analysis. Forest Ecol Manag 348, 124-141.

Andersson, S., Nilsson, I., Valeur, I., 1999. Influence of dolomitic lime on DOC and DON leaching in a forest soil. Biogeochemistry 47, 297-317.

Andersson, S., Nilsson, S.I., 2001. Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil-solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus. Soil Biology and Biochemistry 33, 1181-1191.

Andersson, S., Söderström, B., 1995. Effects of lime (CaCO3) on ectomycorrhizal colonization of picea abies (L.) karst. seedlings planted in a spruce forest. Scandinavian Journal of Forest Research 10, 149-154.

Andreux, F., Bruckert, S., Correa, A., Souchier, B., 1980. Sur une méthode de fractionnement physique et chimique des agrégats des sols: origines possibles de la matière organique des fractions obtenues. Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences. Serie D: Sciences naturelles.

Antibus, R.K., Linkins, A.E., 1992. Effects of liming a red pine forest floor on mycorrhizal numbers and mycorrhizal and soil acid phosphatase activities. Soil Biology and Biochemistry 24, 479-487.

Attiwill, P.M., Adams, M.A., 1993. Nutrient cycling in forests. New Phytol. 124, 561-582.

Auclerc, A., Nahmani, J., Aran, D., Baldy, V., Callot, H., Gers, C., Iorio, E., Lapied, E., Lassauce, A., Pasquet, A., Spelda, J., Rossi, J.-P., Guérold, F., 2012. Changes in soil macroinvertebrate communities following liming of acidified forested catchments in the Vosges Mountains (North-eastern France). Ecological Engineering 42, 260-269.

Augusto, L., Ranger, J., 2001. Impact of tree species on soil solutions in acidic conditions. Annals of Forest Science 58, 47-58.

Badeau, V., Dambrine, E., Walter, C., 1999. Propriétés des sols forestiers français: résultats du premier inventaire systématique. Etude et gestion des sols 6, 165-180.

Bailey, S.W., Horsley, S.B., Long, R.P., 2005. Thirty Years of Change in Forest Soils of the Allegheny Plateau, Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 69, 681-690.

Bakker, M., R., Nys, C., 1999. Effects of lime-induced differences in site fertility on fine roots of oak. Ann. For. Sci. 56, 599-606.

Balesdent, J., Besnard, E., Arrouays, D., Chenu, C., 1998. The dynamics of carbon in particle-size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. Plant and Soil 201, 49-57.

Balesdent, J., Pétraud, J., Feller, C., 1991. Effets des ultrasons sur la distribution granulométrique des matières organiques des sols. Science du sol 29, 95-106.

Bastien, Y., Hein, S., Chavane, A., 2005. Sylviculture du Hêtre: contraintes, enjeux, orientations de gestion. Revue forestière française 57, 111-122.

Battles, J.J., Fahey, T.J., Driscoll, C.T., Blum, J.D., Johnson, C.E., 2014. Restoring Soil Calcium Reverses Forest Decline. Environmental Science & Technology Letters 1, 15-19.

Bedel, L., Poszwa, A., van der Heijden, G., Legout, A., Aquilina, L., Ranger, J., 2016. Unexpected calcium sources in deep soil layers in low-fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, eastern France). Geoderma 264, Part A, 103-116.

Bedison, J.E., Johnson, A.H., 2010. Seventy-Four Years of Calcium Loss from Forest Soils of the Adirondack Mountains, New York. Soil Science Society of America Journal 74, 2187-2195.

Belkacem, S., Nys, C., 1995. Consequences of liming and gypsum top-dressing on nitrogen and carbon dynamics in acid forest soils with different humus forms. Plant and Soil 173, 79-88.

Bell, S., Tyrväinen, L., Sievänen, T., Pröbstl, U., Simpson, M., 2007. Outdoor recreation and nature tourism: A European perspective. Living Reviews in Landscape Research 1, 1-46.

Black, J.R., Epstein, E., Rains, W.D., Yin, Q.Z., Casey, W.H., 2008. Magnesium-isotope Fractionation During Plant Growth. Environmental Science and Technology 42, 7831-7836.

Bolou-Bi, B.E., Dambrine, E., Angeli, N., Pollier, B., Nys, C., Guerold, F., Legout, A., 2016. Magnesium Isotope Variations to Trace Liming Input to Terrestrial Ecosystems: A Case Study in the Vosges Mountains. Journal of Environmental Quality 45, 276-284.

Bolou-Bi, E., Poszwa, A., Leyval, C., Vigier, N., 2010. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2523-2537.

Bolou-Bi, E.B., Vigier, N., Poszwa, A., Boudot, J.-P., Dambrine, E., 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). Geochimica et Cosmochimica Acta 87, 341-355.

Bonneau, M., 1995. Fertilisation des forêts dans les Pays tempérés. ENGREF, Nancy. Francia.

Borůvka, L., Podrázský, V., Mládková, L., Kuneš, I., Drábek, O., 2005. Some Approaches to the Research of Forest Soils Affected by Acidification in the Czech Republic. Soil Science and Plant Nutrition 51, 745-749.

Boxman, A.W., Peters, R.C., Roelofs, J.G., 2008. Long term changes in atmospheric N and S throughfall deposition and effects on soil solution chemistry in a Scots pine forest in the Netherlands. Environmental Pollution 156, 1252-1259.

Brahmer, G., 1994. Effects of whole catchment liming and Mg addition on soil water and runoff at two forested watersheds in the Black Forest (Germany). Forest Ecol Manag 68, 47-60.

Brêthes, A., 2009. Restauration des écosystèmes dégradés dans les forêts du Parc naturel régional Normandie-Maine par apport d'amendement basique. Bilan après cinq ans.

Brocksen, R.W., Zoettl, H.W., Porcella, D.B., Huettl, R.F., Feger, K.-H., Wisniewski, J., 1988. Experimental liming of watersheds: an international cooperative effort between the United States and West Germany. Water, Air, and Soil Pollution 41, 455-471.

Burke, M.K., Raynal, D.J., 1998. Liming influences growth and nutrient balances in sugar maple (Acer saccharum) seedlings on an acidic forest soil. Environmental and Experimental Botany 39, 105-116.

Bush, D.S., 1995. Calcium regulation in plant cells and its role in signaling. Annual review of plant biology 46, 95-122.

Caner, L., 2011. Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification. In. Université de Poitiers.

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

Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.D., Pierret, M.C., Viville, D., Bagard, M.L., Stille, P., 2009. The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 2215-2228.

Chadwick, O.A., Derry, L.A., Vitousek, P.M., Huebert, B.J., Hedin, L.O., 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. Nature 397, 491.

Chagnon, M., Paré, D., Hébert, C., Camiré, C., 2001. Effects of experimental liming on collembolan communities and soil microbial biomass in a southern Quebec sugar maple (Acer saccharum Marsh.) stand. Applied Soil Ecology 17, 81-90.

Clivot, H., Pagnout, C., Aran, D., Devin, S., Bauda, P., Poupin, P., Guérold, F., 2012. Changes in soil bacterial communities following liming of acidified forests. Applied Soil Ecology 59, 116-123.

Cobert, F., Schmitt, A.-D., Bourgeade, P., Labolle, F., Badot, P.-M., Chabaux, F., Stille, P., 2011. Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 5467-5482.

Corre, M.D., Beese, F.O., Brumme, R., 2003. Soil nitrogen cycle in high nitrogen deposition forest : changes under nitrogen saturation and liming. Ecological Applications 13, 287-298.

Cosby, B., Hornberger, G., Galloway, J., Wright, R., 1985. Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. Water Resources Research 21, 51-63.

Dambrine, E., Pollier, B., Poszwa, A., Ranger, J., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Granier, A., 1998. Evidence of current soil acidification in spruce stands in the Vosges Mountains, north-eastern France. Water Air Soil Pollut. 105, 43-52.

Davis, K.J., Nealson, K.H., LÜTtge, A., 2007. Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe–mineral surface interactions. Geobiology 5, 191-205.

de Souza, G.F., Reynolds, B.C., Kiczka, M., Bourdon, B., 2010. Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2596-2614.

De Vries, W., Posch, M., Kämäri, J., 1989. Simulation of the long-term soil response to acid deposition in various buffer ranges. Water, Air, and Soil Pollution 48, 349-390.

de Vries, W., Reinds, G.J., Vel, E., 2003. Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe: 2: Atmospheric deposition and its impacts on soil solution chemistry. Forest Ecol Manag 174, 97-115.

Deleporte, S., Tillier, P., 1999. Long-term effects of mineral amendments on soil fauna and humus in an acid beech forest floor. Forest Ecol Manag 118, 245-252.

Dijkstra, F.A., 2003. Calcium mineralization in the forest floor and surface soil beneath different tree species in the northeastern US. Forest Ecol Manag 175, 185-194.

Drever, J.I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2325-2332.

Drouet, T., Herbauts, J., Demaiffe, D., 2005. Long-term records of strontium isotopic composition in tree rings suggest changes in forest calcium sources in the early 20th century. Global Change Biology 11, 1926-1940.

Drouet, T., Herbauts, J., Demaiffe, D., 2015. Influence of deep soil horizons on Ca nutrition of forest stands along a loessic soil sequence. Plant and Soil 394, 373-389.

Dupouey, J., Pignard, G., Badeau, V., Thimonier, A., Dhote, J., Nepveu, G., Berges, L., Augusto, L., Belkacem, S., Nys, C., 1999. Carbon stores and fluxes in French forests. Comptes Rendus de l'Academie d'Agriculture de France 85, 293-310.

Dupouey, J.L., Thimonier, A., Lefèvre, Y., Le Tacon, F., Bonneau, M., Dambrine, E., Poszwa, A., Landmann, G., 1998. Désaturation et enrichissement en azote des sols forestiers du nord-est de la France au cours des dernières décennies. RFF L-5 : 391-401.

Edmeades, D., 1982. Effects of lime on effective cation exchange capacity and exchangeable cations on a range of New Zealand soils. New Zealand journal of agricultural research 25, 27-33.

Epstein, E., 1956. Mineral nutrition of plants: mechanisms of uptake and transport. Annual Review of Plant Physiology 7, 1-24.

Erich M. Susan, Trusty Georgette M., 1997. Chemical characterization of dissolved organic matter released by limed and unlimed forest soil horizons. Canadian Journal of Soil Science 77, 405-413.

Ericsson, K., Huttunen, S., Nilsson, L.J., Svenningsson, P., 2004. Bioenergy policy and market development in Finland and Sweden. Energy policy 32, 1707-1721.

Faure, G., 1986. Principles of isotope geochemistry. John Wiley and Sons. chapters 6, 8.

FCBA, 2017. Mémento. FCBA.

Federer, C.A., Hornbeck, J.W., Tritton, L.M., Martin, C.W., Pierce, R.S., Smith, C.T., 1989. Long-term depletion of calcium and other nutrients in eastern US forests. Environmental Management 13, 593-601.

Fiorentino, I., Fahey, T.J., Groffman, P.M., Driscoll, C.T., Eagar, C., Siccama, T.G., 2003. Initial responses of phosphorus biogeochemistry to calcium addition in a northern hardwood forest ecosystem. Canadian Journal of Forest Research 33, 1864-1873.

Fisk, M.C., Kessler, W.R., Goodale, A., Fahey, T.J., Groffman, P.M., Driscoll, C.T., 2006. Landscape variation in microarthropod response to calcium addition in a northern hardwood forest ecosystem. Pedobiologia 50, 69-78.

Forey, E., Trap, J., Aubert, M., 2015. Liming impacts Fagus sylvatica leaf traits and litter decomposition 25 years after amendment. Forest Ecol Manag 353, 67-76.

Frank, J., Stuanes, A.O., 2003. Short-term effects of liming and vitality fertilization on forest soil and nutrient leaching in a Scots pine ecosystem in Norway. Forest Ecol Manag 176, 371-386.

Frostegård, Å., Bååth, E., Tunlio, A., 1993. Shifts in the structure of soil microbial communities in limed forests as revealed by phospholipid fatty acid analysis. Soil Biology and Biochemistry 25, 723-730.

Gautelier, M., Oelkers, E.H., Schott, J., 1999. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from −0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C. Chemical Geology 157, 13-26.

Geissen, V., Brümmer, G.W., 1999. Decomposition rates and feeding activities of soil fauna in deciduous forest soils in relation to soil chemical parameters following liming and fertilization. Biol Fertil Soils 29, 335-342.

Geske, A., Goldstein, R., Mavromatis, V., Richter, D., Buhl, D., Kluge, T., John, C., Immenhauser, A., 2015. The magnesium isotope (δ26Mg) signature of dolomites. Geochimica et Cosmochimica Acta 149, 131-151.

Gosz, J.R., Likens, G.E., Bormann, F.H., 1973. Nutrient Release From Decomposing Leaf and Branch Litter in the Hubbard Brook Forest, New Hampshire. Ecological Monographs 43, 173-191.

Groffman, P.M., Eagan, P., Sullivan, W.M., Lemunyon, J.L., 1996a. Grass species and soil type effects on microbial biomass and activity. Plant and Soil 183, 61-67.

Groffman, P.M., Fisk, M.C., Driscoll, C.T., Likens, G.E., Fahey, T.J., Eagar, C., Pardo, L.H., 2006. Calcium additions and microbial nitrogen cycle processes in a northern hardwood forest. Ecosystems 9, 1289-1305.

Groffman, P.M., Hanson, G.C., Kiviat, E., Stevens, G., 1996b. Variation in Microbial Biomass and Activity in Four Different Wetland Types. Soil Science Society of America Journal 60, 622-629.

Grønflaten, L.K., Amundsen, L., Frank, J., Steinnes, E., 2005. Influence of liming and vitality fertilization on trace element concentrations in Scots pine forest soil and plants. Forest Ecol Manag 213, 261-272.

Grove, J.H., Sumner, M.E., Syers, J.K., 1981. Effect of Lime on Exchangeable Magnesium in Variable Surface Charge Soils1. Soil Science Society of America Journal 45, 497-500.

Guckland, A., Ahrends, B., Paar, U., Dammann, I., Evers, J., Meiwes, K.J., Schönfelder, E., Ullrich, T., Mindrup, M., König, N., Eichhorn, J., 2012. Predicting depth translocation of base cations after forest liming: results from long-term experiments. European Journal of Forest Research 131, 1869-1887.

Hajj, F., Poszwa, A., Bouchez, J., Guérold, F., 2017. Radiogenic and "stable" strontium isotopes in provenance studies: A review and first results on archaeological wood from shipwrecks. Journal of Archaeological Science 86, 24-49.

Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M., Lazar, B., 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? Earth and Planetary Science Letters 272, 406-411.

Hedin, L.O., Likens, G.E., 1996. Atmospheric dust and acid rain. Scientific American 275, 88-92.

Helmisaari, H.-S., Hallbäcken, L., 1999. Fine-root biomass and necromass in limed and fertilized Norway spruce (Picea abies (L.) Karst.) stands. Forest Ecol Manag 119, 99-110.

Hinsinger, P., Bengough, A.G., Vetterlein, D., Young, I.M., 2009. Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. Plant and Soil 321, 117-152.

Hoefs, J., 1980. Stable isotope geochemistry. Springer.

Holmden, C., Bélanger, N., 2010. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 995-1015.

Homan, C., Beier, C., McCay, T., Lawrence, G., 2016. Application of lime (CaCO3) to promote forest recovery from severe acidification increases potential for earthworm invasion. Forest Ecol Manag 368, 39-44.

Houle, D., Duchesne, L., Moore, J.-D., Laflèche, M.R., Ouimet, R., 2002. Soil and Tree-Ring Chemistry Response to Liming in a Sugar Maple Stand. Journal of Environmental Quality 31, 1993-2000.

Huettl, R.F., 1988. "New type" forest declines and restabilization/revitalization strategies a programmatic focus. Water, Air, and Soil Pollution 41, 95-111.

Huettl, R.F., 1989. Liming and fertilization as mitigation tools in declining forest ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution 44, 93-118.

Huettl, R.F., Hunter, I., 1992. Nutrient management of forests under stress for improved health and increased productivity. Fertilizer research 32, 71-82.

Huettl, R.F., Zoettl, H., 1993. Liming as a mitigation tool in Germany's declining forests—reviewing results from former and recent trials. Forest Ecol Manag 61, 325-338.

Huhta, V., 1979. Effects of liming and deciduous litter on earthworm (Lumbricidae) populations of a spruce forest, with an inoculation experiment on Allolobophora caliginosa. Pedobiologia 19, 340-345.

Huntington, T.G., Hooper, R.P., Johnson, C.E., Aulenbach, B.T., Cappellato, R., Blum, A.E., 2000. Calcium Depletion in a Southeastern United States Forest Ecosystem 1 Any use of trade, product, or firm names is for descriptive purposes only and does not imply endorsement by the U.S. Geological Survey. Soil Science Society of America Journal 64, 1845-1858.

Hüttl, R.F., Schneider, B.U., 1998. Forest ecosystem degradation and rehabilitation1Presented at the 20th International Union of Forestry Research Organizations (IUFRO) World Congress, Tampere, Finland, August 5–12, 1995.1. Ecological Engineering 10, 19-31.

Hyvönen, R., Persson, T., 1990. Effects of acidification and liming on feeding groups of nematodes in coniferous forest soils. Biol Fertil Soils 9, 205-210.

IGN, 2017. Le mémento de l'inventaire forestier. IGN.

Jandl, R., Alewell, C., Prietzel, J., 2004. Calcium Loss in Central European Forest Soils. Soil Science Society of America Journal 68, 588-595.

Johnson, A.H., Moyer, A., Bedison, J.E., Richter, S.L., Willig, S.A., 2008. Seven Decades of Calcium Depletion in Organic Horizons of Adirondack Forest Soils. Soil Science Society of America Journal 72, 1824-1830.

Johnson, D.W., Henderson, G.S., Todd, D.E., 1988. Changes in nutrient distribution in forests and soils of walker branch watershed, tennessee, over an 11-year period. Biogeochemistry 5, 275-293.

Jolivet, C., Arrouays, D., Leveque, J., Andreux, F., Chenu, C., 2003. Organic carbon dynamics in soil particle-size separates of sandy Spodosols when forest is cleared for maize cropping. European journal of soil science 54, 257-268.

Jonard, M., André, F., Dambrine, E., Ponette, Q., Ulrich, E., 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, 412-412.

Jonard, M., Fürst, A., Verstraeten, A., Thimonier, A., Timmermann, V., Potočić, N., Waldner, P., Benham, S., Hansen, K., Merilä, P., 2015. Tree mineral nutrition is deteriorating in Europe. Global change biology 21, 418-430.

Jonsson, T., Kokalj, S., Finlay, R., Erland, S., 1999. Ectomycorrhizal community structure in a limed spruce forest. Mycological Research 103, 501-508.

Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants (4th edition).

Karjalainen, E., Sarjala, T., Raitio, H., 2010. Promoting human health through forests: overview and major challenges. Environmental health and preventive medicine 15, 1.

Kim, H.J., 2007. Evaluating the effects of forest liming in Appalachian watersheds: Chemistry and multi-isotope approaches. The Pennsylvania State University.

Kirkby, E.A., Mengel, K., 1976. The role of magnesium in plant nutrition. Z. Pflanzen. Bodenk. 139, 209-222.

Kjøller, R., Clemmensen, K.E., 2009. Belowground ectomycorrhizal fungal communities respond to liming in three southern Swedish coniferous forest stands. Forest Ecol Manag 257, 2217-2225.

Klaminder, J., Lucas, R.W., Futter, M.N., Bishop, K.H., Köhler, S.J., Egnell, G., Laudon, H., 2011. Silicate mineral weathering rate estimates: Are they precise enough to be useful when predicting the recovery of nutrient pools after harvesting? Forest Ecol Manag 261, 1-9.

Knoepp, J.D., Vose, J.M., Jackson, W.A., Elliott, K.J., Zarnoch, S., 2016. High elevation watersheds in the southern Appalachians: Indicators of sensitivity to acidic deposition and the potential for restoration through liming. Forest Ecol Manag 377, 101-117.

Korenko, S., Kula, E., Holec, M., Jarab, M., Michalková, V., 2008. Influence of liming on the epigeic spider (Araneae) community of the Krušné hory Mts. (Czech Republic). Eur. J. Soil Biol. 44, 559-566.

Kreutzer, K., 1995. Effects of forest liming on soil processes. In, Nutrient Uptake and Cycling in Forest Ecosystems. Springer, pp. 447-470.

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. Springer, pp. 407-452.

Laudelout, H., 1993. Chemical and microbiological effects of soil liming in a broad-leaved forest ecosystem. Forest Ecol Manag 61, 247-261.

Lawrence, G.B., Burns, D.A., Riva-Murray, K., 2016. A new look at liming as an approach to accelerate recovery from acidic deposition effects. Sci. Total Environ. 562, 35-46.

Lawrence, G.B., David, M.B., Bailey, S.W., Shortle, W.C., 1997. Assessment of soil calcium status in red spruce forests in the northeastern United States. Biogeochemistry 38, 19-39.

Lefèvre, Y., 1997. Essai de mise en évidence d'une évolution récente du pH et de la teneur en cations « basiques » de quelques sols forestiers des Vosges (nord-est de la France). Ann. For. Sci. 54, 483-492.

Legout, Richter, 2016. Le réseau Amendement pour le suivi sur le long terme de la restauration ou du maintien de la fertilité en forêt. Rendez-vous technique de l'ONF.

Legout, A., 2008. Cycles biogeochimiques et bilans de fertilite minerale en hetraies de plaine. In. AgroParisTech-ENGREF, Nancy, p. 281.

Legout, A., Hansson, K., Heijden, G.v.d., Laclau, J.P., Augusto, L., Ranger, J., 2014. Chemical fertility of forest soils: basic concepts
Fertilite chimique des sols forestiers: concepts de base. Revue Forestiere Francaise 66, 413-424.

Legout, A., Nys, C., Picard, J.-F., Turpault, M.-P., Dambrine, E., 2009. Effects of storm Lothar (1999) on the chemical composition of soil solutions and on herbaceous cover, humus and soils (Fougères, France). Forest Ecol Manag 257, 800-811.

Lequy, É., Legout, A., Conil, S., Turpault, M.P., 2013. Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles. Atmos Environ 80, 281-289.

Lide, D.R., 2008. CRC Handbook of Chemistry and Physics. In: Francis, C.P.T.a. (Ed.).

Likens, G.E., 1992. The ecosystem approach: its use and abuse. Ecology Institute, Nordbünte 23, 21385 Oldendorf.

Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., Siccama, T.G., Johnson, C.E., Lovett, G.M., Fahey, T.J., Reiners, W.A., Ryan, D.F., Martin, C.W., Bailey, S.W., 1998. The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. Biogeochemistry 41, 89-173.

Lin, N., Bartsch, N., Heinrichs, S., Vor, T., 2015. Long-term effects of canopy opening and liming on leaf litter production, and on leaf litter and fine-root decomposition in a European beech (Fagus sylvatica L.) forest. Forest Ecol Manag 338, 183-190.

Liu, S., Munson, R., Johnson, D., Gherini, S., Summers, K., Hudson, R., Wilkinson, K., Pitelka, L., 1991. Application of a nutrient cycling model (NuCM) to a northern mixed hardwood and a southern coniferous forest. Tree Physiol. 9, 173-184.

Liu, X., Ellsworth, D.S., Tyree, M.T., 1997. Leaf nutrition and photosynthetic performance of sugar maple (Acer saccharum) in stands with contrasting health conditions. Tree Physiol. 17, 169-178.

Löfgren, S., Cory, N., Zetterberg, T., Larsson, P.-E., Kronnäs, V., 2009. The long-term effects of catchment liming and reduced sulphur deposition on forest soils and runoff chemistry in southwest Sweden. Forest Ecol Manag 258, 567-578.

Lohm, U., Larsson, K., Nômmik, H., 1984. Acidification and liming of coniferous forest soil: Long-term effects on turnover rates of carbon and nitrogen during an incubation experiment. Soil Biology and Biochemistry 16, 343-346.

Long, R.P., Bailey, S.W., Horsley, S.B., Hall, T.J., Swistock, B.R., DeWalle, D.R., 2015. Long-Term Effects of Forest Liming on Soil, Soil Leachate, and Foliage Chemistry in Northern Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 79, 1223-1236.

Long, R.P., Horsley, S.B., Hall, T.J., 2011. Long-term impact of liming on growth and vigor of northern hardwoods. Canadian Journal of Forest Research 41, 1295-1307.

Lundell, Y., Johannisson, C., Högberg, P., 2001. Ion leakage after liming or acidifying fertilization of Swedish forests — a study of lysimeters with and without active tree roots. Forest Ecol Manag 147, 151-170.

Marschner, B., Wilczynski, A.W., 1991. The effect of liming on quantity and chemical composition of soil organic matter in a pine forest in Berlin, Germany. Plant and Soil 137, 229-236.

Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants. In: Marschner, H. (Ed.), Mineral Nutrition of Higher Plants (Second Edition). Academic Press, London, pp. v-vi.

Matzner, E., Khanna, P.K., Meiwes, K.J., Ulrich, B., 1985. Effects of fertilization and liming on the chemical soil conditions and element distribution in forest soils. Plant and Soil 87, 405-415.

Matzner, E., Meiwes, K.J., 1990. Effects of lining and fertilization on soil solution chemistry in North German Forest Ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution 54, 377-389.

McCay, T.S., Cardelus, C.L., Neatrour, M.A., 2013a. Rate of litter decay and litter macroinvertebrates in limed and unlimed forests of the Adirondack Mountains, USA. Forest Ecol Manag 304, 254-260.

McCay, T.S., Cardelús, C.L., Neatrour, M.A., 2013b. Rate of litter decay and litter macroinvertebrates in limed and unlimed forests of the Adirondack Mountains, USA. Forest Ecol Manag 304, 254-260.

Meiwes, K.J., Mindrup, M., Khanna, P.K., 2002. Retention of Ca and Mg in the forest floor of a spruce stand after application of various liming materials. Forest Ecol Manag 159, 27-36.

Melvin, A.M., Lichstein, J.W., Goodale, C.L., 2013. Forest liming increases forest floor carbon and nitrogen stocks in a mixed hardwood forest. Ecological Applications 23, 1962-1975.

Mérelle, F., 1998. L'analyse de terre aujourd'hui. GEMAS.

Millenium Ecosystem Assessment, 2005. Rapport de synthèse de l'Évaluation des Écosystèmes pour le Millénaire. Version provisoire finale destinée à la revue pour impression.

Moore, J.-D., Camiré, C., Ouimet, R., 2000. Effects of liming on the nutrition, vigor, and growth of sugar maple at the Lake Clair Watershed, Quebec, Canada. Canadian Journal of Forest Research 30, 725-732.

Moore, J.-D., Ouimet, R., Duchesne, L., 2012a. Soil and sugar maple response 15years after dolomitic lime application. Forest Ecol Manag 281, 130-139.

Moore, J.D., 2014. Short-term effect of forest liming on eastern red-backed salamander (Plethodon cinereus). Forest Ecol Manag 318, 270-273.

Moore, J.D., Ouimet, R., 2014. Effects of two types of Ca fertilizer on sugar maple nutrition, vigor and growth after 7 years. Forest Ecol Manag 320, 1-5.

Moore, J.D., Ouimet, R., Bohlen, P.J., 2013. Effects of liming on survival and reproduction of two potentially invasive earthworm species in a northern forest Podzol. Soil biology & biochemistry 64, 174-180.

Moore, J.D., Ouimet, R., Duchesne, L., 2012b. Soil and sugar maple response 15 years after dolomitic lime application. Forest Ecol Manag 281, 130-139.

Munson, R., Liu, S., Gherini, S., Johnson, D., Wilkinson, K., Hudson, R., White, K., Summers, K., 1992. NuCM Code Version 2.0: An IBM PC Code for Simulating Nutrient Cycling in Forest Ecosystems Final Report. Electric Power Research Institute.

Neale, S.P., Shah, Z., Adams, W.A., 1997. Changes in microbial biomass and nitrogen turnover in acidic organic soils following liming. Soil Biology and Biochemistry 29, 1463-1474.

Nilsson, K., Sangster, M., Konijnendijk, C.C., 2011. Forests, trees and human health and well-being: Introduction. In, Forests, trees and human health. Springer, pp. 1-19.

Nohrstedt, H.Ö., 1992. Soil water chemistry as affected by liming and im fertilization at two Swedish coniferous forest sites. Scandinavian Journal of Forest Research 7, 143-153.

Nowotny, I., Dähne, J., Klingelhöfer, D., Rothe, G., 1998. Effect of artificial soil acidification and liming on growth and nutrient status of mycorrhizal roots of Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.). Plant and Soil 199, 29-40.

Ouimet, R., Moore, J.D., 2015. Effects of fertilization and liming on tree growth, vitality and nutrient status in boreal balsam fir stands. Forest Ecol Manag 345, 39-49.

Pabian, S.E., Brittingham, M.C., 2007. Terrestrial liming benefits birds in an acidified forest in the northeast. Ecological Applications 17, 2184-2194.

Pabian, S.E., Ermer, N.M., Tzilkowski, W.M., Brittingham, M.C., 2012. Effects of Liming on Forage Availability and Nutrient Content in a Forest Impacted by Acid Rain. PLoS One 7, 10.

Page, B., Bullen, T., Mitchell, M., 2008. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. Biogeochemistry 88, 1-13.

Pannatier, E.G., Thimonier, A., Schmitt, M., Walthert, L., Waldner, P., 2011. A decade of monitoring at Swiss Long-Term Forest Ecosystem Research (LWF) sites: can we observe trends in atmospheric acid deposition and in soil solution acidity? Environ Monit Assess 174, 3-30.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., Castillo, A., 2009. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO2: New constraints on CO2 sequestration in sedimentary basins. Chemical Geology 265, 20-32.

Ponette, Q., Frankart, R., Poma Rojas, W., Petit, C., 1991. Évolution physico-chimique d'un sol brun acide ardennais sous hêtraie suite à l'apport d'amendements minéraux. Pédologie 41, 89.

Poszwa, A., Dambrine, E., Pollier, B., Fichter, J., 1998. Mise en évidence directe de l'acidification d'un sol forestier à Aubure (bassin versant du Strengbach, Haut-Rhin). Société française d'écologie, Paris, FRANCE.

Poszwa, A., Ferry, B., Dambrine, E., Pollier, B., Wickman, T., Loubet, M., Bishop, K., 2004. Variations of bioavailable Sr concentration and Sr-87/Sr-86 ratio in boreal forest ecosystems - Role of biocycling, mineral weathering and depth of root uptake. Biogeochemistry 67, 1-20.

Potthoff, M., Asche, N., Stein, B., Muhs, A., Beese, F., 2008. Earthworm communities in temperate beech wood forest soils affected by liming. Eur. J. Soil Biol. 44, 247-254.

Puech, J., 2009. Mise en valeur de la forêt française et développement de la filière bois. Rapport technique.

Pyttel, P.L., Kohn, M., Bauhus, J., 2015. Effects of different harvesting intensities on the macro nutrient pools in aged oak coppice forests. Forest Ecol Manag 349, 94-105.

Qian, X.M., Kottke, I., Oberwinkler, F., 1998. Influence of liming and acidification on the activity of the mycorrhizal communities in a Picea abies (L.) Karst. stand. Plant and Soil 199, 99-109.

Ranger, J., Ahamed, D.M., Gelhaye, D., 1994. Effet d'un amendement calco-magnésien associé ou non à une fertilisation, sur le cycle biogéochimique des éléments nutritifs dans une plantation d'épicéa commun (Picea abies Karst) dépérissante dans les Vosges. In, Annales des sciences forestières. EDP Sciences, pp. 455-475.

Ranger, J., Allie, S., Gelhaye, D., Pollier, B., Turpault, M.P., Granier, A., 2002. Nutrient budgets for a rotation of a Douglas-fir plantation in the Beaujolais (France) based on a chronosequence study. Forest Ecol Manag 171, 3-16.

Ranger, J., Augusto, L., BERTHELOT, A., BOUCHON, J., CACOT, E., DAMBRINE, E., GAVALAND, A., LACLAU, J.-P., LEGOUT, A., NICOLAS, M., NYS, C., PONETTE, Q., OTTORINI, J.-M., SAINT-ANDRE, L., 2011. Sylviculture et protection des sols. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy, FRANCE.

Ranger, J., Bonneau, M., 1984. Effets prévisibles de l'intensification de la production et des récoltes sur la fertilité des sols de forêt. Le cycle biologique en forêt. Revue Forestière Française, 93.

Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. Forest Ecol Manag 122, 139-154.

Renaud, J.-P., Picard, J.-F., Richter, C., Legout, A., Nys, C., 2009. Amendements calco-magnésiens et fonctionnement écologique: bilan des expériences conduites dans l'Est de la France (massif vosgien et Ardennes).

Reuss, J.O., Johnson, D.W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. Springer-Verlag New York.

Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Finkel, R.C., 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. Earth and Planetary Science Letters 224, 547-562.

Rineau, F., Garbaye, J., 2009a. Does forest liming impact the enzymatic profiles of ectomycorrhizal communities through specialized fungal symbionts? Mycorrhiza 19, 493-500.

Rineau, F., Garbaye, J., 2009b. Does forest liming impact the enzymatic profiles of ectomycorrhizal communities through specialized fungal symbionts? Mycorrhiza 19, 493.

Rineau, F., Garbaye, J., 2009c. Effects of liming on ectomycorrhizal community structure in relation to soil horizons and tree hosts. Fungal Ecology 2, 103-109.

Rineau, F., Maurice, J.-P., Nys, C., Voiry, H., Garbaye, J., 2010. Forest liming durably impact the communities of ectomycorrhizas and fungal epigeous fruiting bodies. Annals of Forest Science 67, 110-110.

Rizvi, S.H., Gauquelin, T., Gers, C., Guerold, F., Pagnout, C., Baldy, V., 2012. Calcium-magnesium liming of acidified forested catchments: Effects on humus morphology and functioning. Applied Soil Ecology 62, 81-87.

Rogora, M., Mosello, R., Arisci, S., Brizzio, M.C., Barbieri, A., Balestrini, R., Waldner, P., Schmitt, M., Stähli, M., Thimonier, A., Kalina, M., Puxbaum, H., Nickus, U., Ulrich, E., Probst, A., 2006. An Overview of Atmospheric Deposition Chemistry over the Alps: Present Status and Long-term Trends. Hydrobiologia 562, 17-40.

Rosenberg, W., Nierop, K.G.J., Knicker, H., de Jager, P.A., Kreutzer, K., Weiß, T., 2003. Liming effects on the chemical composition of the organic surface layer of a mature Norway spruce stand (Picea abies [L.] Karst.). Soil Biology and Biochemistry 35, 155-165.

S, R.K., L, R.D., Keith, S.J., 1995. Effect of liming on the chemical composition of soils. Journal of the Science of Food and Agriculture 69, 159-167.

Saarsalmi, A., Levula, T., 2007. Wood ash application and liming: effects on soil chemical properties and growth of Scots pine transplants. Baltic Forestry 13, 149-157.

Saarsalmi, A., Tamminen, P., Kukkola, M., Levula, T., 2011. Effects of liming on chemical properties of soil, needle nutrients and growth of Scots pine transplants. Forest Ecol Manag 262, 278-285.

Schmitt, A.-D., 2016. Earth-surface Ca isotopic fractionations. In, Calcium Stable Isotope Geochemistry. Springer, pp. 145-172.

Schmitt, A.-D., Cobert, F., Bourgeade, P., Ertlen, D., Labolle, F., Gangloff, S., Badot, P.-M., Chabaux, F., Stille, P., 2013. Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply. Geochimica et Cosmochimica Acta 110, 70-83.

Schmitt, A.-D., Gangloff, S., Labolle, F., Chabaux, F., Stille, P., 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.

Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F., 2012. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. Comptes Rendus Geoscience 344, 704-722.

Schöpp, W., Posch, M., Mylona, S., Johansson, M., 2003. Long-term development of acid deposition (1880? 2030) in sensitive freshwater regions in Europe. Hydrology and Earth System Sciences Discussions 7, 436-446.

Schulze, E.-D., 1989. Air pollution and forest decline in a spruce (Picea abies) forest. Science, 776-783.

Schulze, E.-D., Beck, E., Müller-Hohenstein, K., 2005. Plant Ecology.

Sicard, C., Saint-Andre, L., Gelhaye, D., Ranger, J., 2006. Effect of initial fertilisation on biomass and nutrient contentof Norway spruce and Douglas-fir plantations at the same site. Trees 20, 229-246.

Sjöberg, E.L., Rickard, D.T., 1984. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 485-493.

Smallidge, P.J., Brach, A.R., Mackun, I.R., 1993. Effects of watershed liming on terrestrial ecosystem processes. Environmental Reviews 1, 157-171.

Smolander, A., Kitunen, V., Paavolainen, L., Mälkönen, E., 1996. Decomposition of Norway spruce and Scots pine needles: Effects of liming. Plant and Soil 179, 1-7.

Tervet, D.J., Harriman, R., 1988. Changes in pH and calcium after selective liming in the catchment of Loch Dee, a sensitive and rapid-turnover loch in south-west Scotland. Aquaculture Research 19, 191-203.

Thiffault, E., Bechard, A., Pare, D., Allen, D., 2015. Recovery rate of harvest residues for bioenergy in boreal and temperate forests: A review. Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment 4, 429-451.

Thimonier, A., Pannatier, E.G., Schmitt, M., Waldner, P., Schleppi, P., Braun, S., 2012. Dépôts atmosphériques azotés et leurs effets en forêt: un bilan des sites d'observation à long terme. Schweiz Z Forstwes 163, 343-354.

Tipper, E.T., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., White, A.F., 2010. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: evidence from Santa Cruz, California. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3883-3896.

Trettin, C.C., Johnson, D.W., Todd, D.E., 1999. Forest nutrient and carbon pools at Walker Branch Watershed: Changes during a 21-year period. Soil Science Society of America Journal 63, 1436-1448.

UICN, 2014. Indicateurs de biodiversité pour les collectivités territoriales: cadre de réflexion et d'analyse pour les territoires. Comité français de l'UICN.

Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.-P., Frey-Klett, P., 2009. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. Trends in Microbiology 17, 378-387.

Uroz, S., Turpault, M.P., Van Scholl, L., Palin, B., Frey-Klett, P., 2011. Long term impact of mineral amendment on the distribution of the mineral weathering associated bacterial communities from the beech Scleroderma citrinum ectomycorrhizosphere. Soil biology & biochemistry 43, 2275-2282.

Valeur, I., Andersson, S., Nilsson, S.I., 2000. Calcium content of liming material and its effect on sulphur release in a coniferous forest soil. Biogeochemistry 50, 1-20.

van der Heijden, G., Belyazid, S., Dambrine, E., Ranger, J., Legout, A., 2017. NutsFor a process-oriented model to simulate nutrient and isotope tracer cycling in forest ecosystems. Environmental Modelling & Software 95, 365-380.

van der Heijden, G., Dambrine, E., Pollier, B., Zeller, B., Ranger, J., Legout, A., 2015. Mg and Ca uptake by roots in relation to depth and allocation to aboveground tissues: results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. Biogeochemistry 122, 375-393.

Van der Heijden, G., Legout, A., Nicolas, M., Ulrich, E., Johnson, D.W., Dambrine, E., 2011. Long-term sustainability of forest ecosystems on sandstone in the Vosges Mountains (France) facing atmospheric deposition and silvicultural change. Forest Ecol Manag 261, 730-740.

van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Mareschal, L., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., 2013. Assessing Mg and Ca depletion from broadleaf forest soils and potential causes – A case study in the Morvan Mountains. Forest Ecol Manag 293, 65-78.

Van der Perre, R., Jonard, M., André, F., Nys, C., Legout, A., Ponette, Q., 2012. Liming effect on radial growth depends on time since application and on climate in Norway spruce stands. Forest Ecol Manag 281, 59-67.

Vuorenmaa, J., 2004. Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973–2000). Environmental Pollution 128, 351-362.

Vuorenmaa, J., Augustaitis, A., Beudert, B., Clarke, N., de Wit, H.A., Dirnböck, T., Frey, J., Forsius, M., Indriksone, I., Kleemola, S., 2017. Long-term sulphate and inorganic nitrogen mass balance budgets in European ICP Integrated Monitoring catchments (1990–2012). Ecological Indicators 76, 15-29.

Wallman, P., Svensson, M.G., Sverdrup, H., Belyazid, S., 2005. ForSAFE—an integrated process-oriented forest model for long-term sustainability assessments. Forest Ecol Manag 207, 19-36.

White, A.F., Bullen, T.D., Schulz, M.S., Blum, A.E., Huntington, T.G., Peters, N.E., 2001. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 847-869.

Wiegand, B.A., Chadwick, O.A., Vitousek, P.M., Wooden, J.L., 2005. Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. Geophysical Research Letters 32.

Wilmot, T.R., Ellsworth, D.S., Tyree, M.T., 1996. Base cation fertilization and liming effects on nutrition and growth of Vermont sugar maple stands. Forest Ecol Manag 84, 123-134.

Wolters, V., 1991. Soil Invertebrates-Effects on Nutrient Turnover and Soil Structure-A Review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 154, 389-402.

WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103.

Yavitt, J.B., Newton, R.M., 1990. Liming effects on some chemical and biological parameters of soil (spodosols and histosols) in a hardwood forest watershed. Water, Air, and Soil Pollution 54, 529-544.

MATERIELS ET METHODES

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

1. Sites expérimentaux

Ce projet de thèse se focalise sur cinq sites expérimentaux situées dans cinq forêts domaniales (Darney, Fougères, Potées, Coat-An-Hay et Humont) de hêtre commun (*Fagus sylvatica* L.) du nord de la France (Fig. 17) qui ont été mis en place et suivis par l'unité « Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers » (BEF, INRA Grand Est) dans le cadre du réseau « Fertilisation-Amendement ».

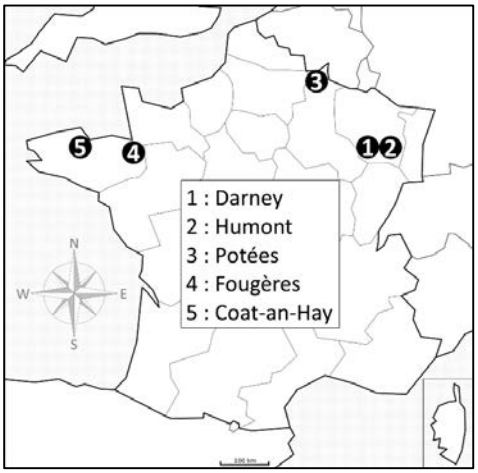


Fig. 17 : Localisation des sites expérimentaux sur la carte de la France.

Sur chaque site, des placettes ont été délimitées et un apport de produits d'amendement (carbonate de calcium broyé ou dolomie broyée) a été réalisé sur les placettes « amendées ». L'approche par étude comparative des placettes amendées et témoins (placettes n'ayant reçu aucun apport d'amendement) est utilisée ici pour caractériser et quantifier les effets de ces apports sur le fonctionnement biogéochimique de l'écosystème. L'approche multi-sites peut permettre quant à elle d'étudier l'effet des variations des conditions pédo-climatiques (Tableau 6) sur la réponse des écosystèmes à l'apport d'amendement. Darney et Fougères, les plus anciens sites, ont été amendés avec du carbonate de calcium broyé ($CaCO_3$). Des traitements contenant de l'azote, du phosphore et du potassium ont également été appliqués à Fougères et Darney sur des placettes supplémentaires adjacentes (Tableau 7) ; certaines de ces placettes ont recu quelques années après leur mise en place un apport de Mg.

Les trois autres sites (Humont, Potées, Coat-an-Hay) ont été amendés avec une dolomie broyée ($Ca/MgCO_3$) : dolomie pure pour Humont et produit élaboré du commerce (Resilvert, Meac) pour le site des Potées et Coat-an-hay.

Les produits d'amendement et les quantités appliquées ont été adaptés à chaque site en fonction des propriétés physiques et chimiques du sol et des besoins en éléments nutritifs des arbres (le détail est donné ci après pour chaque site). La granulométrie des produits d'amendement appliqués était <2 mm et les produits ont été appliqués manuellement (2-3 passages croisés pour homogénéiser l'application du produit).

Tableau 6 : Paramètres stationnels des sites étudiés du réseau fertilisation-amendement.

Sites	Date d'établissement (années)	Altitude (m)	Roche	Sols (WRB)	Humus (Brethes *et al.* 1995)	Age arbre lors de l'amendement (années)
Darney	1971	400	Grès	Dystric Cambisols	Moder	97
Humont	1991	570	Grès	Dystric Cambisols	Moder	64
Potées	1995	325	Schiste	Dystric Cambisols	Moder	9
Fougères	1972	185	Granodiorite	Luvic Cambisols	Moder	58
Coat-an-Hay	1995	264	Gneiss	Luvic Cambisols	Moder	15

Tableau 7 : Description des placettes de chaque site étudié et des traitements apportés.

Sites	Année de l'amendement	Traitements$_{année}$	Nombre de placettes	Taille placettes (m x m)	Taille placettes (ha)	Taille sous-placettes (m x m)	Taille sous-placettes (ha)	Quantité d'éléments apportés (kg.ha^{-1})	Forme
Darney	1971 (sauf MgO en 2006)	Témoin	2	55 x 55	0,3	40 x 40	0,16	Ca: 1070	Carbonate
		$CaCO_{3\ 1971}$	1					Mg: 90	Oxyde
		$CaCO_{3\ 1971}$ + *MgO_{2006}	1					N: 200	Ammonitrate
		$NPKCaCO_{3\ 1971}$	1					P: 105	Scories
		$NPKCaCO_{3\ 1971}$ + *MgO_{2006}	1					K: 106	Sulfate
Humont	1991	Témoin	2	100 x 100	1	80 x 80	0,64	Ca: 541	Carbonate
		$Ca/MgCO_{3\ 1991}$	2					Mg: 228	Carbonate
Potées	1995	Témoin	2	125 x 90	1,125	100 x 70	0,7	Ca: 543	Carbonate
								Mg: 120	Carbonate
		**$Ca/MgCO_{3\ 1995}$	2					P: *inconnu*	*inconnu*
								K: *inconnu*	*inconnu*
Fougères	1973 (sauf MgO en 2006)	Témoin	4	40 x 40	0,16	30 x 30	0,09	Ca: 1070	Carbonate
		$CaCO_{3\ 1973}$	4					Mg: 90	Oxyde
		$NPKCaCO_{3\ 1973}$	2					N: 200	Ammonitrate
		$NPKCaCO_{3\ 1973}$ + *MgO_{2006}	2					P: 65	Supertriple
								K: 106	Sulfate
Coat-an-Hay	1995	Témoin	2	64 x 110	0,7	60 x 30	0,18	Ca: 543	Carbonate
		**$Ca/MgCO_{3\ 1995}$	2					Mg: 120	Carbonate

* Renomag®, TIMAC (nom commercial)
** Resilvert®, MEAC (nom commercial)

1.1. Coat-an-Hay

Le site expérimental de Coat-an-Hay se trouve en Bretagne, dans la forêt domaniale de Coat-an-Hay (Fig. 18) et a été installé en 1995. Le site se situe à une altitude de 264 m. La pluviométrie moyenne annuelle s'élève à 860 mm et la température moyenne annuelle est de 12 °C sur la période de 1981 à 2010 (station météorologique de Ploumanac'h, Météo France).

Le substrat géologique local correspond à des roches métamorphiques d'âge Paléozoïque (Cambrien à Dévonien), essentiellement d'origine sédimentaire, consistant en une alternance de quartzite, micaschiste et gneiss, avec des niveaux d'amphibolites massives. (Fig. 19).

Le sol est un Luvic Cambisol (WRB, 2006) ou un sol brun acide lessivé (Duchaufour, 1965) avec une texture de limon argilo-sableux (Jamagne, 1967) (Tableau 8). Le pH du sol varie de 5 dans les horizons de surface (0-5 cm) et profonds (30-60 cm) à 4,8 dans les horizons intermédiaires (5-30 cm). Le taux de saturation (S/T) de la capacité d'échange cationique (CEC) varie de 50% en surface (0-5 cm) et en profondeur (45-60 cm) à 35% pour les horizons intermédiaires (5-45 cm). L'humus est de type Moder (Brêthes *et al.*, 1995).

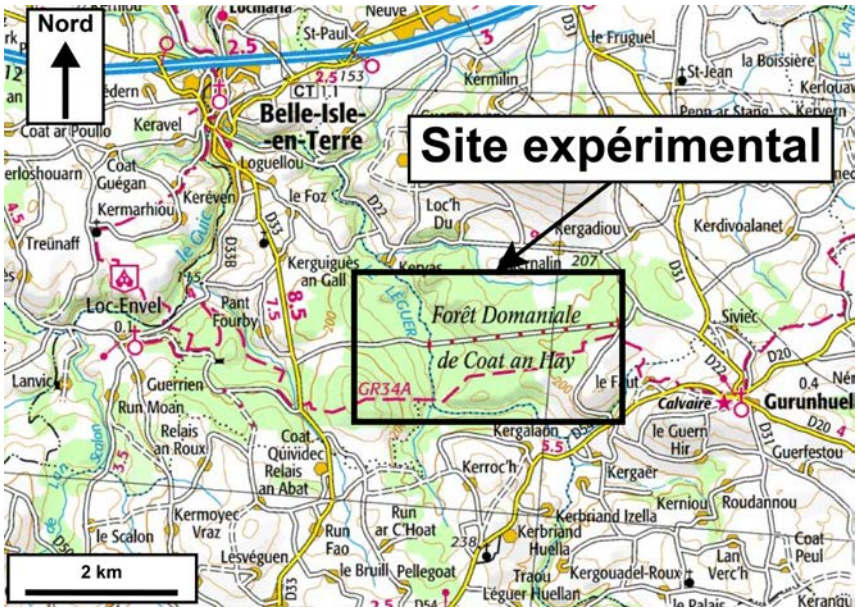
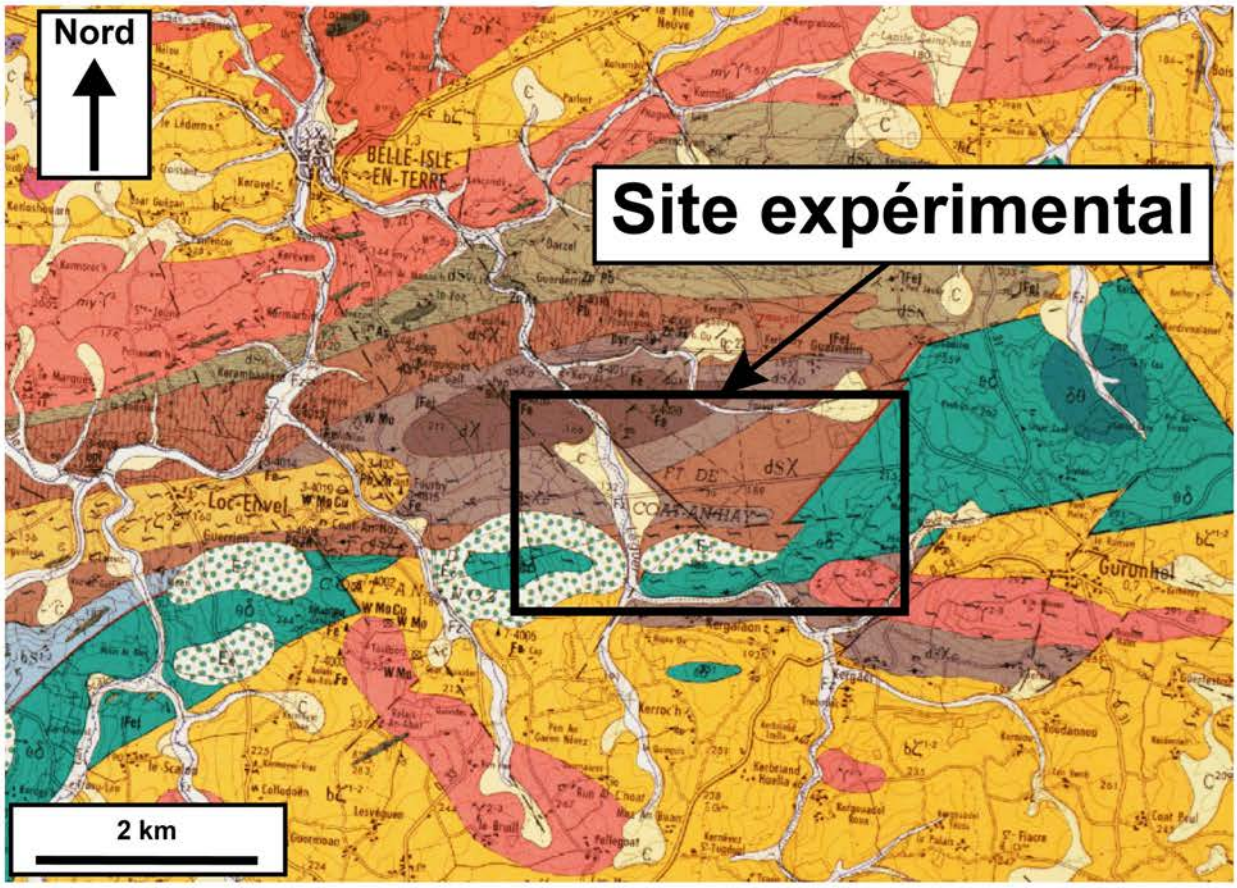


Fig. 18 : Localisation du site expérimental de Coat-an-Hay.

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du sol de Caot-an-Hay dans la placette témoin en 1995.

							Texture							Capacité d'échange cationique					
Horizon	Profondeur (cm)	Densité (0 < 2 mm)	EG (%)	C (g kg^{-1})	C/N	pH_{H2O}	Argile (g kg^{-1})	Limon fin (g kg^{-1})	Limon grossier (g kg^{-1})	Sable fin (g kg^{-1})	Sable grossier (g kg^{-1})	ECEC (cmolc kg^{-1})	S/T (%)	Mg (cmolc kg^{-1})	Ca (cmolc kg^{-1})	K (cmolc kg^{-1})	Al (cmolc kg^{-1})	H (cmolc kg^{-1})
0-5	0-5	0,88	27,42	40,39	14,11	4,94	240	273	315	109	63	4,07	51,09	0,56	0,79	0,28	1,68	0,31
5-15	5-15	1,13	24,49	24,86	15,99	4,82	227	282	318	120	53	2,38	37,55	0,24	0,22	0,22	1,34	0,12
15-30	15-30	0,98	32,26	5,66	12,40	4,86	235	293	280	101	91	3,74	34,89	1,09	0,17	0,18	1,97	0,24
30-45	30-45	1,12	28,25	5,77	12,63	4,91	247	276	279	103	95	3,07	23,35	0,30	0,19	0,12	2,15	0,21
45-60	45-60	1,07	30,67	3,95	9,36	5,04	231	286	288	116	79	4,83	47,14	1,48	0,63	0,13	2,32	0,19



Eboulis de pentes de gabbros
Alluvions récentes fluviatiles
Colluvions de tête de vallons
Schistes, schistes à nodules, grès - Emsien-Eifelien à Givétien
Phyllades alumineuses massives
Schistes et quartzites - Siluro-dévonien
Formation du Foz: Schistes verts - Age paléozoïque imprécis ou inconnu
Formation du Foz: Schistes noirs - Age paléozoïque imprécis ou inconnu
Formation de Cot-Losquet: schistes et quartzites - Age paléozoïque imprécis ou inconnu
Formation du Loch-Du: Phyllades et quartzites - Age paléozoïque imprécis ou inconnu
Formation de Coat-an-Hay: Quartzites saccharoïdes et schistes ardoisiers - Age paléozoïque imprécis ou inconnu
Schistes et grauwackes - Briovérien
Gneiss à biotite et sillimanite (protholithe sédimentaire d'âge Briovérien)
Migmatites à sillimanite et cordiérite (protholithe sédimentaire d'âge Briovérien)
Métadolérites (massifs et dykes) - Dévonien inf
Métagabbros - Briovérien (600 Ma)
Amphibolites - Briovérien (600 Ma)
Serpentine - Briovérien (600 Ma)
Granite mylonitique de Kereven
Orthogneiss granitique de Loc-Envel
Métagranite de Toul-Pors
Diorite de Pédernec
Diorite de Mousteru
Massif de Plouaret: Granite porphyrique de Ponthou
Massif de Plouaret: Granodiorite porphyrique de Bégard
Massif de Plouaret: Autre granite
Massif de Plouaret: Enclave dioritique
Filons et stocks: Leucogranite à grain fin
Filons et stocks: Granite à grain fin
Filons et stocks: Microgranite banal
Dolérites
Quartz

Fig. 19 : Carte géologique du site expérimental de Coat-an-Hay. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Belle-Isle-En-Terre (N°241).

Le site est composé de 4 placettes de 64 m x 110 m (zone d'échantillonnage de 60 m x 30 m). Le peuplement forestier en place dans les 4 placettes est une plantation de hêtre (*Fagus sylvatica* L.) âgée de 15 ans en 1995. Deux de ces quatre placettes ont été traitées en 1995 avec un apport de dolomie broyées (placettes amendées, notées « $Ca/MgCO_3$ »). Le produit commercial (Resilvert®, MEAC) est principalement composé de calcaire dolomitique (543 $kg.ha^{-1}$ de Ca ; 120 $kg.ha^{-1}$ de Mg). Les deux autres placettes n'ont reçu aucun apport d'amendement (placettes « témoins ») (Fig. 20 et Tableau 7).

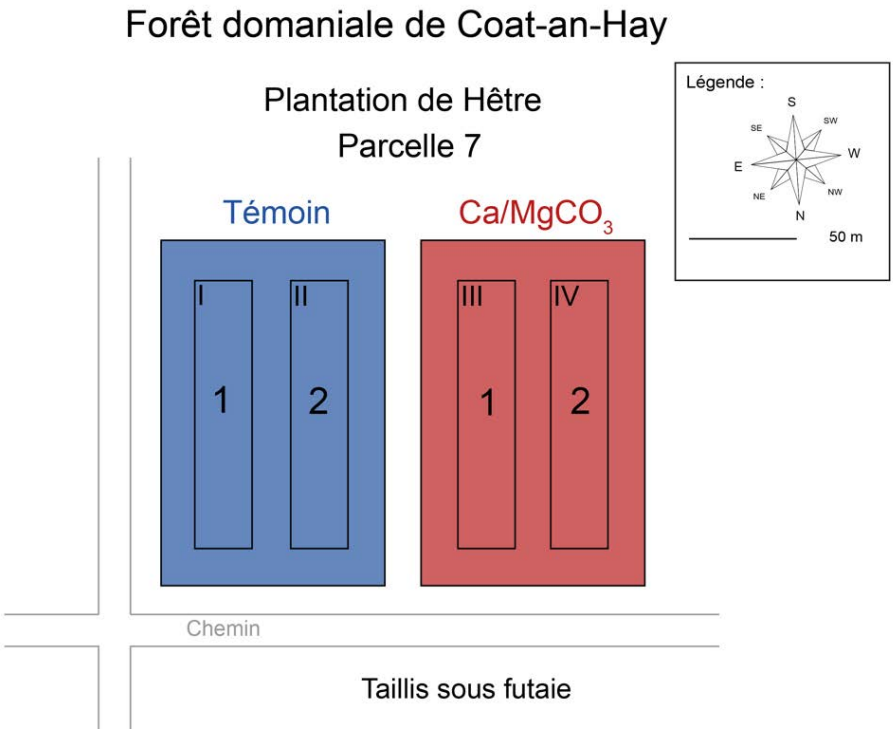


Fig. 20 : Plan du site expérimental de Coat-an-Hay. En bleu le traitement « Témoin » et en rouge le traitement « $Ca/MgCO_3$ ». I-IV : identification des placettes. 1 et 2 : réplicats de traitement.

1.2. Darney

Le site expérimental de Darney se trouve en Lorraine, dans la forêt domaniale de Darney (Fig. 21) et a été installé en 1971. Le site se situe une altitude de 400 m. La pluviométrie moyenne annuelle s'élève à 1050 mm et la température moyenne annuelle est de 10,4°C sur la période de 1981 à 2010 (station météorologique de Luxeuil, Météo France).

Le substrat géologique local correspond à des grès et argilites du Trias, recouverts localement par des limons. (Fig. 22). Le sol est un Dystric Cambisol (WRB, 2006) ou un sol brun acide (Duchaufour, 1965) avec une texture de limon sablo-argileux (Jamagne, 1967) (Tableau 9). Le pH du sol est proche de 4,0 sur l'ensemble du profil de sol. Le taux de saturation (S/T) de la capacité d'échange cationique (CEC) est de 13% en surface (0-5 cm) et de 7% sur le reste du profil de sol (5-60 cm). L'humus est de type Moder (Brêthes *et al.*, 1995). Une hêtraie âgée de 97 ans en 1971 est développé sur ce sol(issue d'une régénération naturelle).

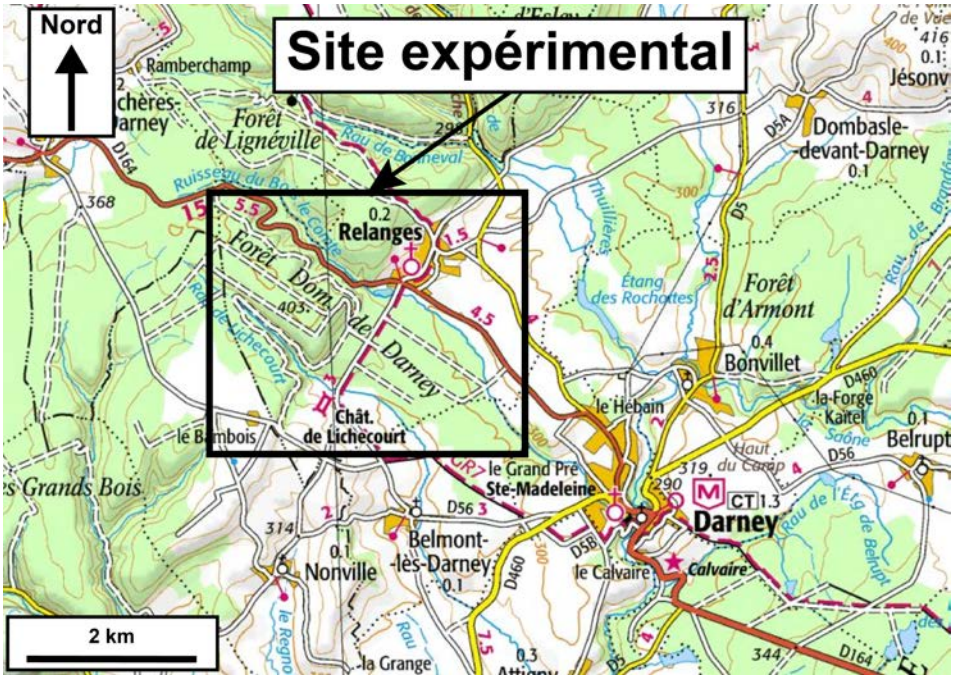


Fig. 21 : Localisation du site expérimental de Darney.

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du sol de Darney dans la placette témoin en 1995.

							Texture						Capacité d'échange cationique						
Horizon	Profondeur (cm)	Densité (0 < 2 mm)	EG (%)	C (g kg^{-1})	C/N	pH_{H2O}	Argile (g kg^{-1})	Limon fin (g kg^{-1})	Limon grossier (g kg^{-1})	Sable fin (g kg^{-1})	Sable grossier (g kg^{-1})	ECEC (cmolc kg^{-1})	S/T (%)	Mg (cmolc kg^{-1})	Ca (cmolc kg^{-1})	K (cmolc kg^{-1})	Al (cmolc kg^{-1})	H (cmolc kg^{-1})
0-5	0-5	0,93	14,67	70,33	18,49	4,01	235	168,25	94	309	193,75	7,71	12,67	0,26	0,26	0,40	5,70	1,03
5-15	5-15	1,02	10,64	29,71	20,95	4,06	191,5	198,25	95,75	313,5	201	6,10	6,46	0,07	0,07	0,19	5,30	0,41
15-30	15-30	1,16	10,64	13,87	18,63	4,08	187,5	193	94,25	313,5	211,75	4,32	7,09	0,04	0,06	0,14	3,76	0,26
30-45	30-45	1,33	10,64	8,04	15,67	4,08	183	192,5	95	315,75	213,75	3,86	7,25	0,03	0,05	0,12	3,37	0,22
45-60	45-60	1,21	10,64	5,30	12,74	4,09	186	195,5	101,75	305,75	211	3,80	7,32	0,02	0,05	0,11	3,29	0,23

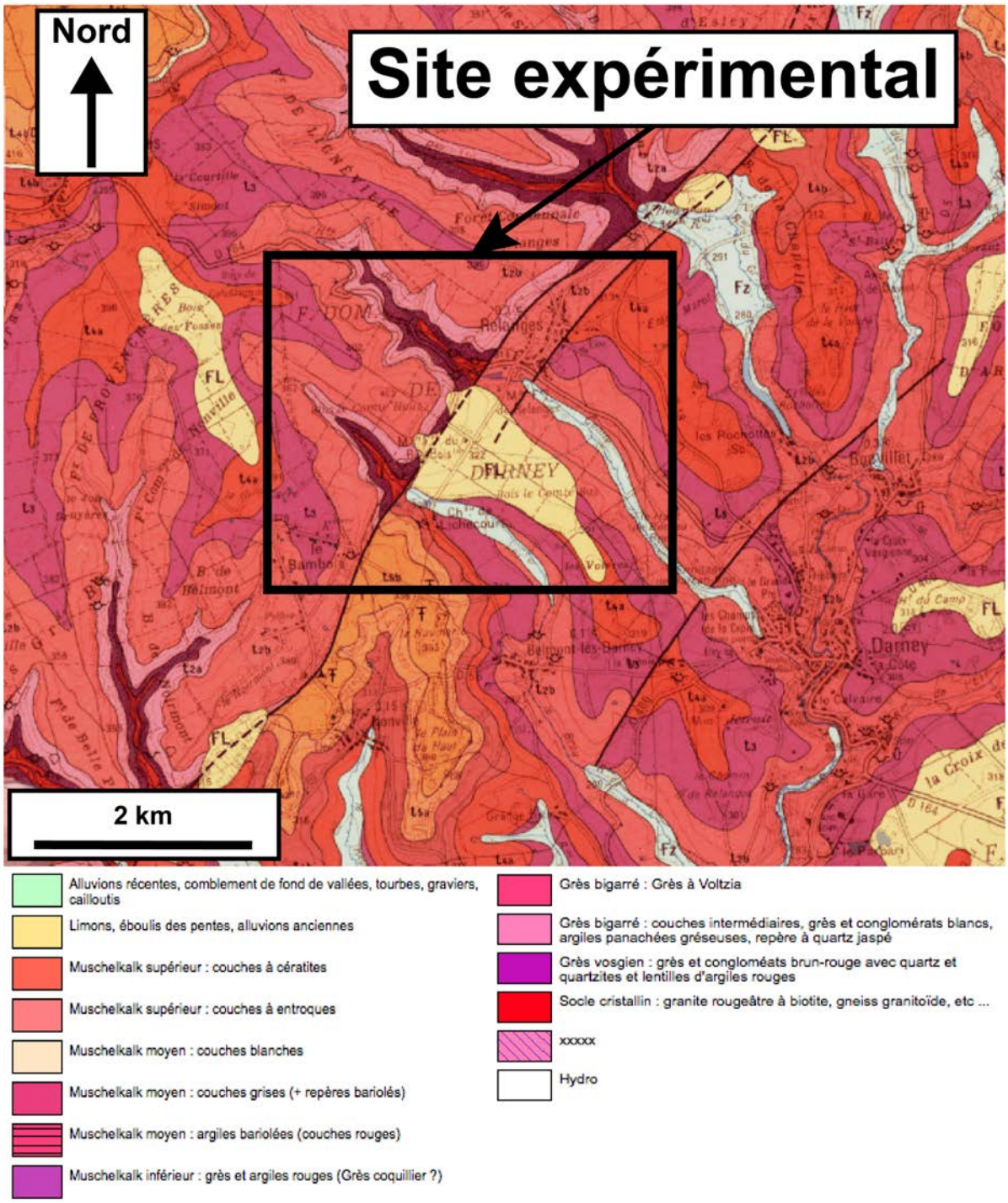


Fig. 22 : Carte géologique du site expérimental de Darney. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Vittel (N°338) et d'Epinal (N°339).

Le site est composé de plusieurs placettes de 55 m x 55 m chacune (zone d'échantillonnage de 40 m x 40 m). Deux placettes ont été traitées avec du carbonate de calcium broyé (notées « $CaCO_3$ » : 1070 kg.ha^{-1} de Ca), deux placettes sont traitées avec du carbonate de calcium broyé, de l'ammonitrate, des scories et du sulfate de potassium (notées « $NPKCaCO_3$ » : 200 kg.ha^{-1} de N, 105 kg.ha^{-1} de P, 106 kg.ha^{-1} de K et 1070 kg.ha^{-1} de Ca) et deux placettes n'ont reçu aucun traitement (notées « Témoin ») en 1971. En 2006, une placette $CaCO_3$ et une placette $NPKCaCO_3$ ont été traitées avec un oxyde de magnésium (notées « $CaCO_3$ + MgO » et « $NPKCaCO_3$ + MgO » : 90 kg.ha^{-1} de Mg) (Fig. 23 et Tableau 7).

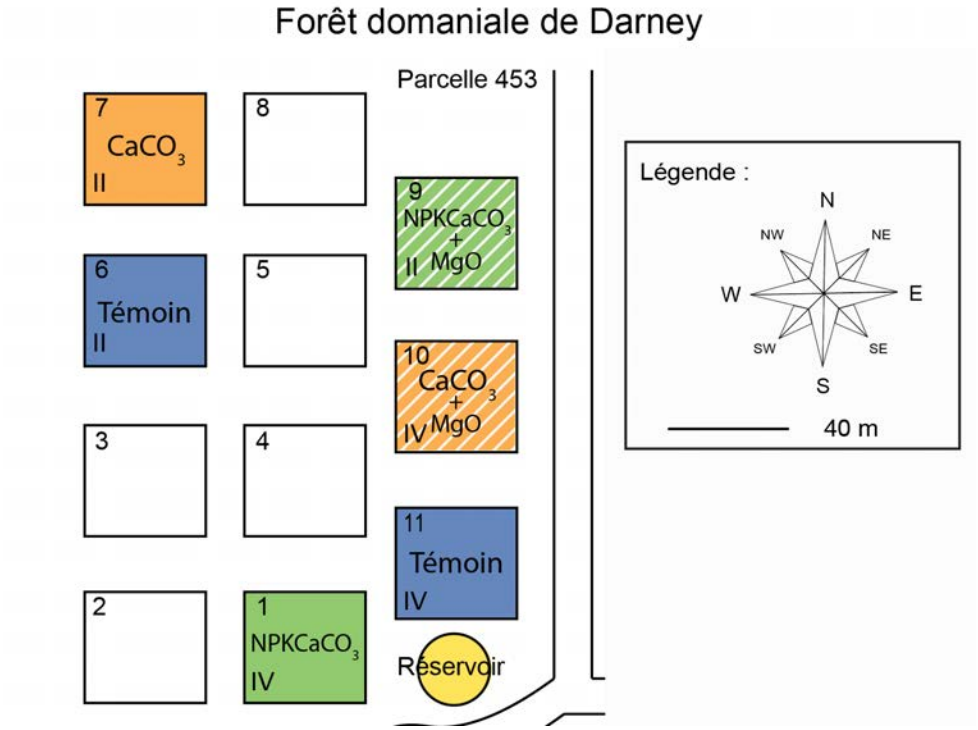


Fig. 23 : Plan du site expérimental de Darney. En bleu le traitement « Témoin », en orange le traitement « $CaCO_3$ », en vert le traitement $NPKCaCO_3$ et en hachuré blanc le traitement « MgO » appliqué en 2006. 1-11 : identification des placettes. II et IV : réplicats de traitement.

1.3. Fougères

Le site expérimental de Fougères se trouve en Bretagne, dans la forêt domaniale de Fougères (Fig. 24) et a été installé en 1972. Le site se situe à une altitude de 185 m. La pluviométrie moyenne annuelle est de 770 mm et la température moyenne annuelle est de 11,5 °C sur la période de 1981 à 2010 (station météorologique de Laval, Météo France).

Le substrat géologique local correspond un massif de granodiorite cadomien, recouvert en partie par des lœss weicheliens-wurmiens (Fig. 25). Le sol est un Luvic Cambisol (WRB, 2006) ou un sol brun acide lessivé (Duchaufour, 1965) avec une texture de limon moyen (Jamagne, 1967) (Tableau 10). Le pH est de 3,8 en surface (0-15 cm) et de 4,4 sur le reste du profil de sol (15-60 cm). Le taux de saturation (S/T) de la capacité d'échange cationique (CEC) est de 31% en surface (0-5 cm) et de 8% sur le reste du profil de sol (5-60 cm). L'humus est de type Moder (Brêthes *et al.*, 1995). Le sol est recouvert par une hêtraie (issue d'une régénération naturelle) âgée de 58 ans en 1972.

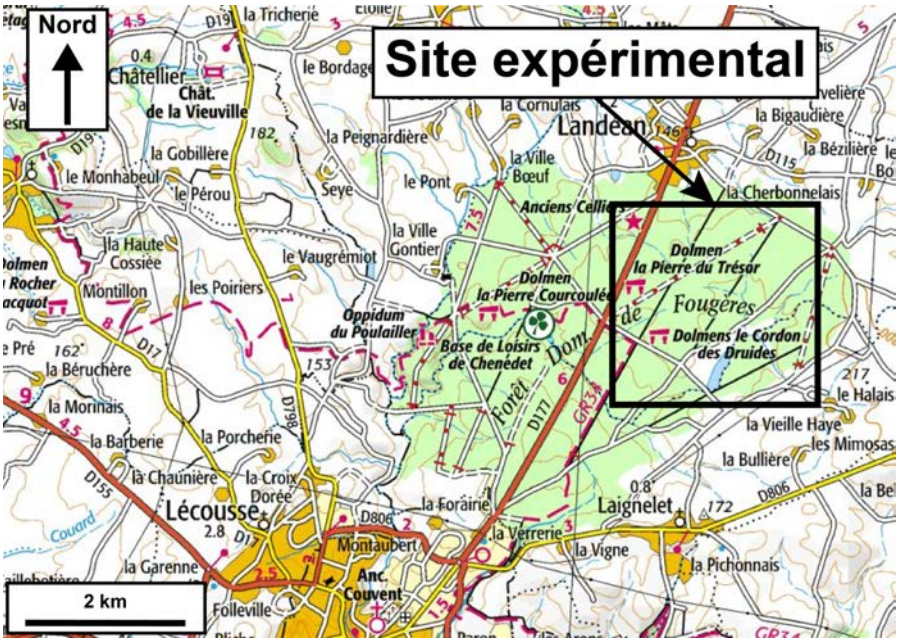


Fig. 24 : Localisation du site expérimental de Fougères.

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques du sol de Fougères dans la placette témoin en 1994.

							Texture					Capacité d'échange cationique						
Horizon	Profondeur (cm)	Densité (0 < 2 mm)	EG (%)	C (g kg^{-1})	C/N	pH_{H2O}	Argile (g kg^{-1})	Limon fin (g kg^{-1})	Limon grossier (g kg^{-1})	Sable fin (g kg^{-1})	Sable grossier (g kg^{-1})	ECEC (cmolc kg^{-1})	S/T (%)	Mg (cmolc kg^{-1})	Ca (cmolc kg^{-1})	K (cmolc kg^{-1})	Al (cmolc kg^{-1})	H (cmolc kg^{-1})
Ah	0-5	0,49	7,80	108,87	17,68	3,78	172,5	274	462,5	81,5	9,5	8,80	30,87	0,88	0,93	0,59	3,95	2,15
A1(B)	5-15	0,86	5,70	32,93	20,41	3,94	162,5	262	477	89	9,5	6,30	8,70	0,15	0,10	0,19	4,70	1,05
A1(B)	15-25	0,97	5,00	19,15	19,05	4,25	134	255	493	109,5	8,5	4,64	7,32	0,06	0,03	0,13	3,77	0,54
(B)	25-35	1,10	5,00	11,66	17,19	4,38	134	255	493	109,5	8,5	2,85	8,44	0,02	0,07	0,08	2,34	0,27
(B)	35-45	1,14	5,00	7,38	14,29	4,42	123,5	254,5	493	115,5	13,5	2,16	8,53	0,02	0,05	0,06	1,81	0,17
(B)	45-55	1,18	5,00	5,33	12,10	4,60	169	235,5	469	117	9,5	2,15	8,55	0,02	0,05	0,05	1,82	0,15

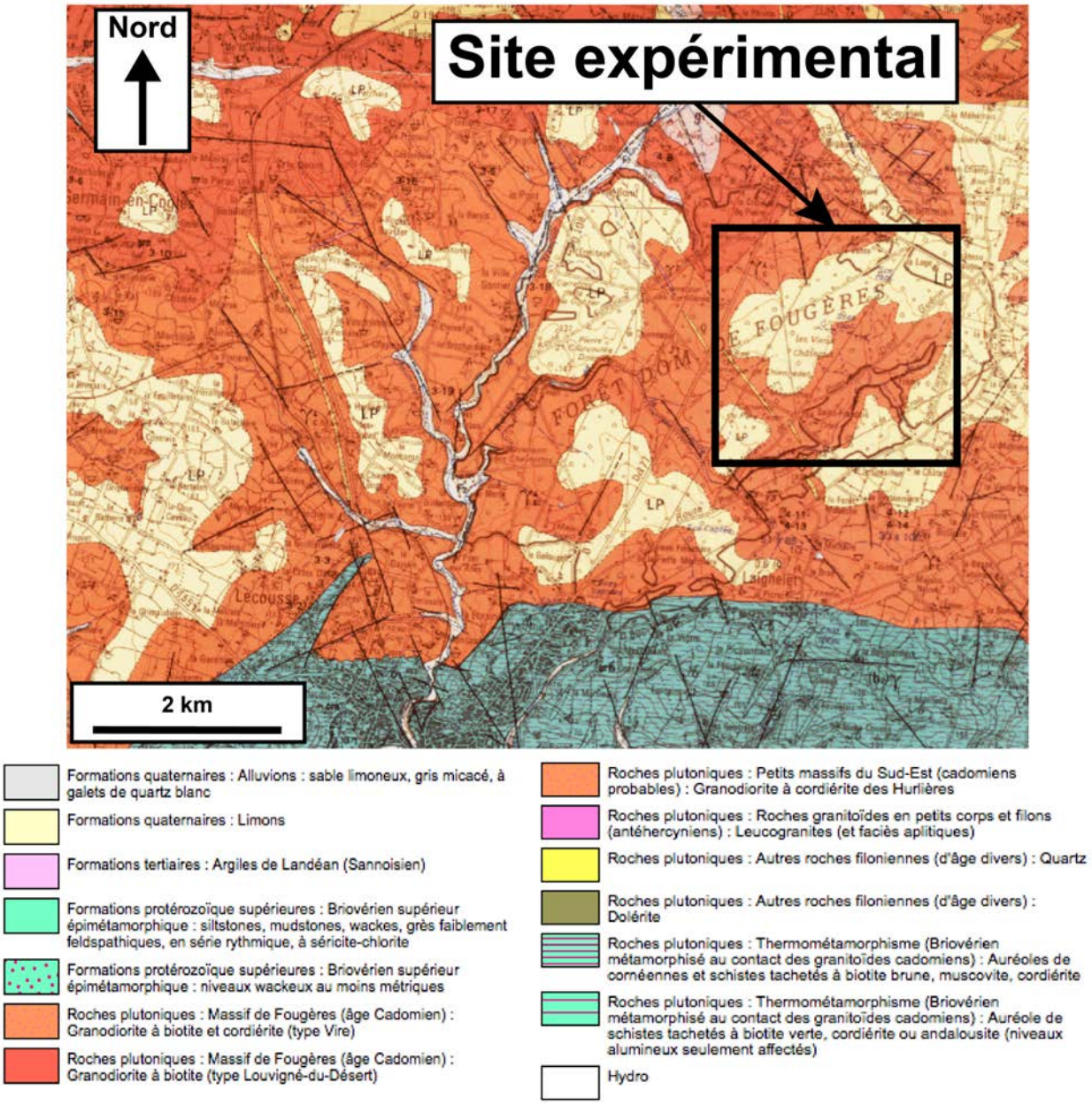


Fig. 25 : Carte géologique du site expérimental de Fougères. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Fougères (N°283).

Le site est composé de plusieurs placettes de 40 m x 40 m chacune (zone d'échantillonnage de 30 m x 30 m). Quatre placettes ont été traitées avec du carbonate de calcium broyé (notées « $CaCO_3$ » : 1070 kg.ha^{-1} de Ca), quatre placettes sont traitées avec du carbonate de calcium broyé, de l'ammonitrate (NH_4NO_3), du supertriple et du sulfate de potassium (notées « $NPKCaCO_3$ » : 200 kg.ha^{-1} de N, 65 kg.ha^{-1} de P, 106 kg.ha^{-1} de K et 1070 kg.ha^{-1} de Ca) et quatre placettes n'ont reçu aucun traitement (notées « Témoin ») en 1973. En 2006, deux placettes $NPKCaCO_3$ ont été traitées avec un oxyde de magnésium (notées « $NPKCaCO_3$ + MgO » : 90 kg.ha^{-1} de Mg) (Fig. 26 et Tableau 7).

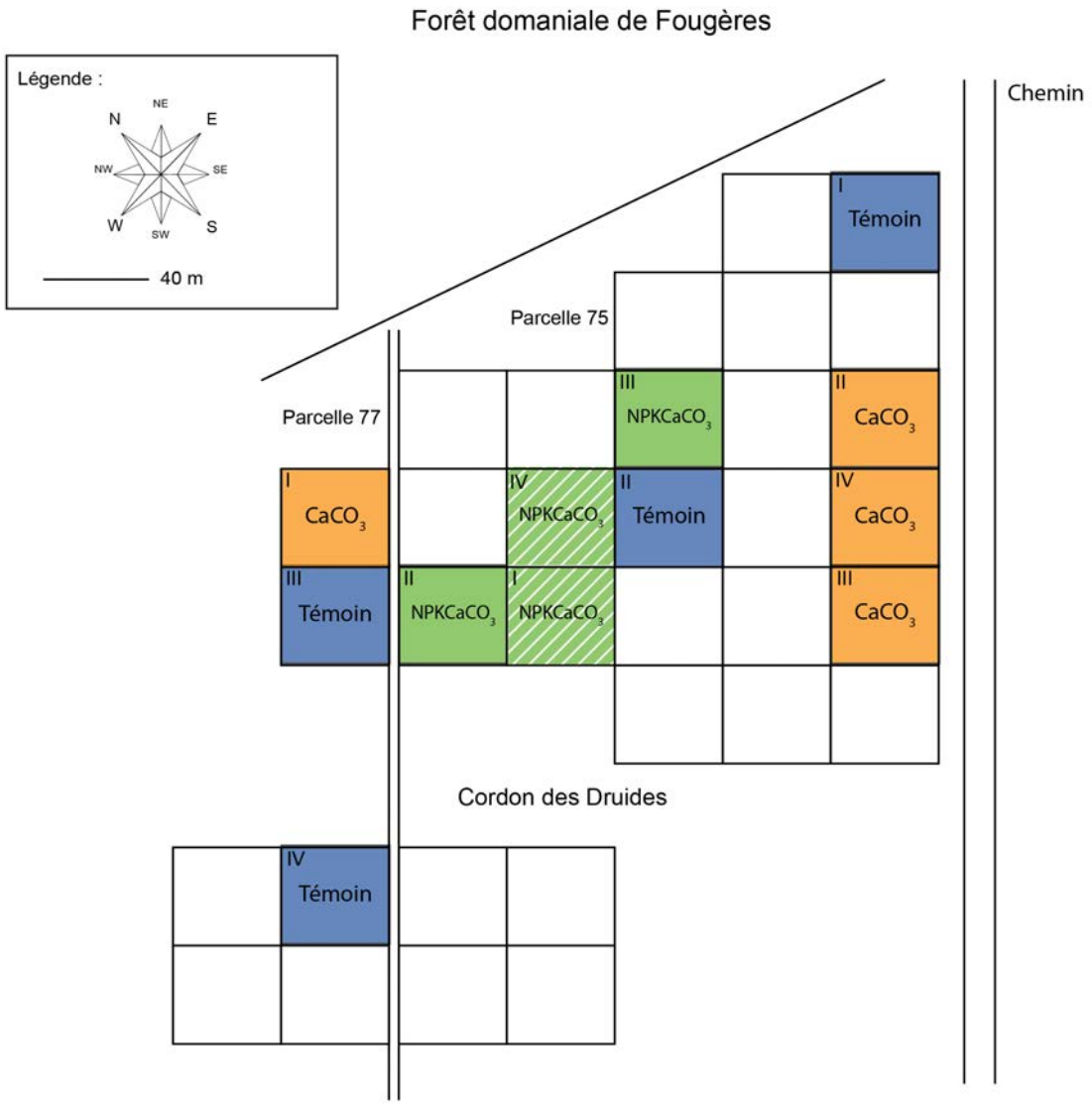


Fig. 26 : Plan du site expérimental de Fougères. En bleu le traitement « Témoin », en orange le traitement « $CaCO_3$ », en vert le traitement $NPKCaCO_3$ et en hachuré blanc le traitement « MgO » appliqué en 2006. I-IV : réplicats de traitement.

1.4. Humont

Le site expérimental de Humont se trouve dans le massif des Vosges, dans la forêt domaniale de Humont (Fig. 27) et a été installé en 1991. Le site se situe à une altitude de 570 m. La pluviométrie moyenne annuelle est de 1050 mm et la température moyenne annuelle est de 10,4 °C sur la période de 1981 à 2010 (station météorologique de Luxeuil, Météo France).

Le substrat géologique local correspond à des grès intermédiaires triasiques en discordance sur un granite porphyroïde hercynien (Granite des Crêtes). (Fig. 28). Le sol est un Dystric Cambisol (WRB, 2006) ou un sol brun acide (Duchaufour, 1965) avec une texture argileuse (Jamagne, 1967) (Tableau 11). Le pH est de 4,0 en surface et de 4,3 sur le reste du profil de sol. Le taux de saturation (S/T) de la capacité d'échange cationique (CEC) est inférieur à 10% sur l'ensemble du profil de sol. L'humus est de type Moder (Brêthes *et al.*, 1995). Le sol est recouvert par une hêtraie (issue d'une régénération naturelle) âgée de 64 ans en 1991.

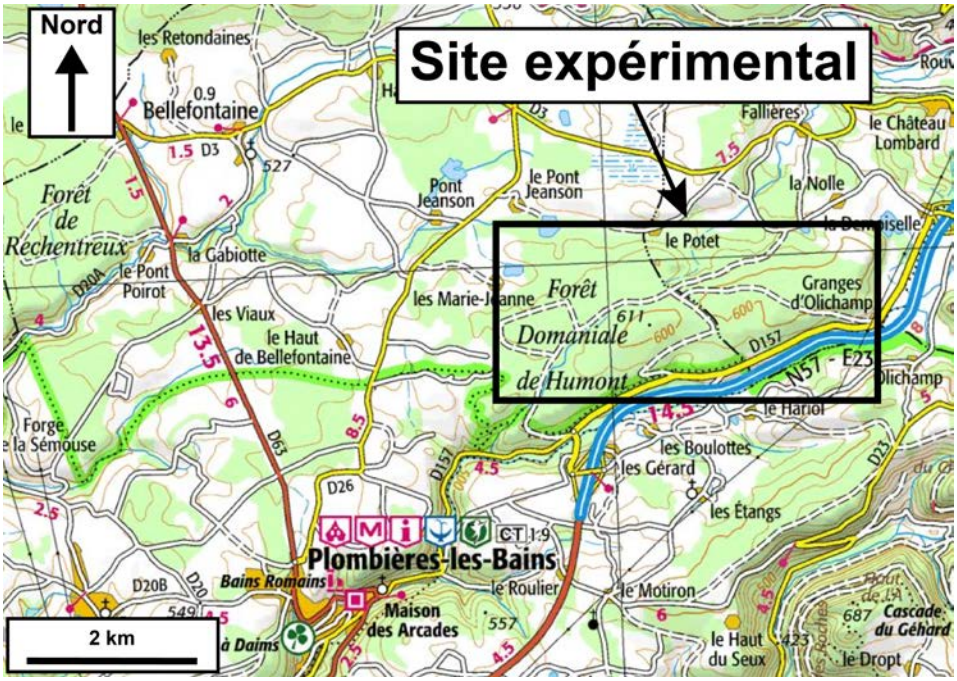


Fig. 27 : Localisation du site expérimental de Humont.

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques du sol de Humont dans la placette témoin en 2007.

							Texture						Capacité d'échange cationique						
Horizon	Profondeur (cm)	Densité (0 < 2 mm)	EG (%)	C (g kg^{-1})	C/N	pH$_{H2O}$	Argile (g kg^{-1})	Limon fin (g kg^{-1})	Limon grossier (g kg^{-1})	Sable fin (g kg^{-1})	Sable grossier (g kg^{-1})	ECEC (cmolc kg^{-1})	S/T (%)	Mg (cmolc kg^{-1})	Ca (cmolc kg^{-1})	K (cmolc kg^{-1})	Al (cmolc kg^{-1})	H (cmolc kg^{-1})
A	0-8	0,63	15,26	67,60	15,80	4,02	351	243	126	183	97	9,97	9,37	0,22	0,20	0,35	8,20	0,84
S1	8-50	1,05	14,03	12,40	13,00	4,35	338	246	127	193	96	5,16	5,04	0,05	0,03	0,11	4,34	0,56
S2	50-80	1,15	7,10	7,86	10,20	4,37	335	252	133	188	92	4,74	4,73	0,04	0,02	0,11	4,00	0,52
S/C	80-100	1,27	4,93	3,36	6,30	4,33	328	236	133	198	105	5,58	3,93	0,03	0,02	0,13	4,84	0,52
II C	100-170	1,37	4,93	0,95	3,50	4,45	215	164	109	310	202	4,38	4,30	0,02	0,02	0,12	3,60	0,60

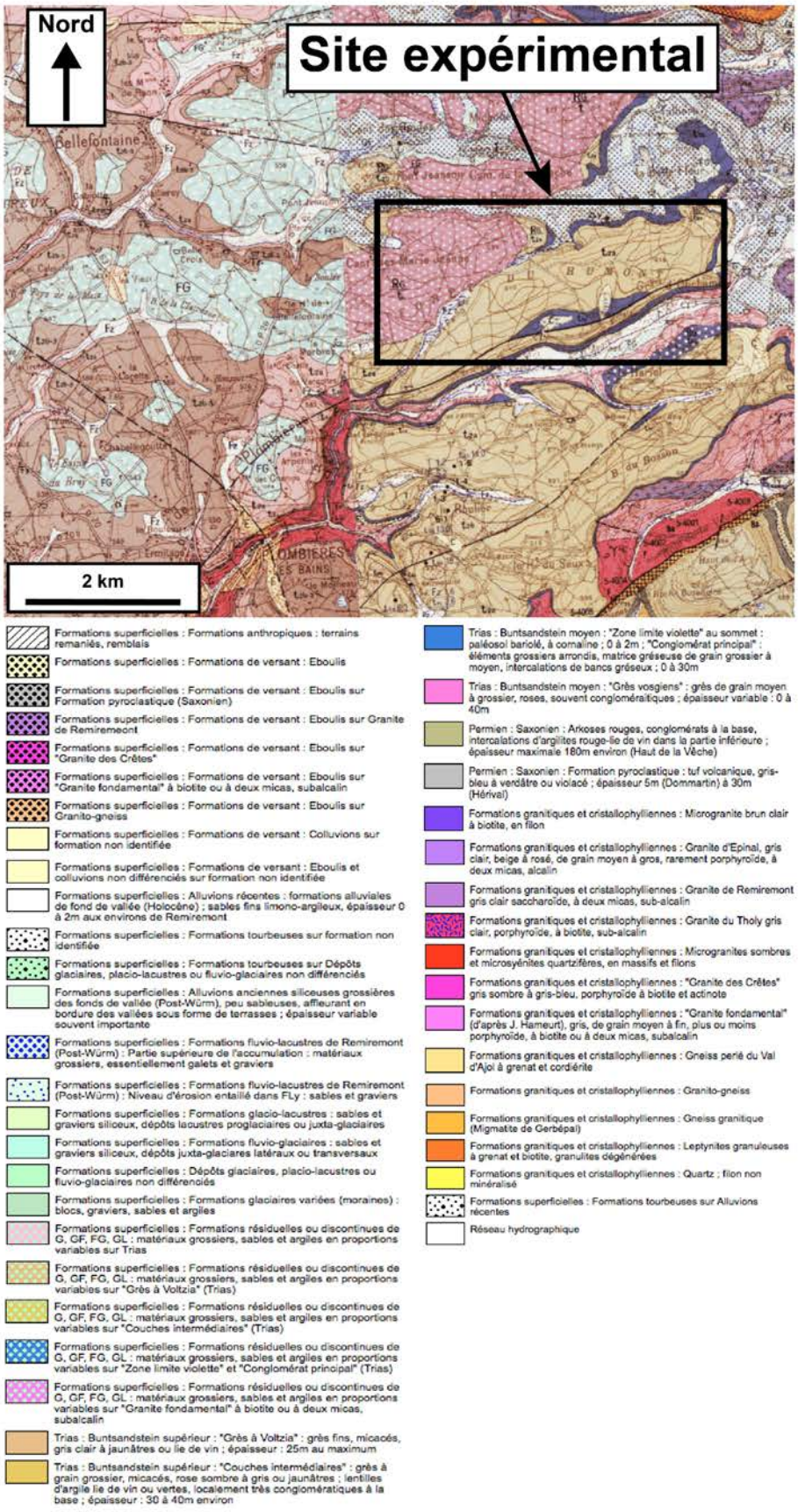


Fig. 28 : Carte géologique du site expérimental de Humont. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Plombières-les-bains (N°375) et de Remiremont (N°376).

Le site est composé de 4 placettes de 100 m x 100 m chacune (zone d'échantillonnage de 80 m x 80 m). Deux placettes ont été traitées avec de la dolomie broyées (notées « $Ca/MgCO_3$ » : 541 $kg.ha^{-1}$ de Ca et 228 $kg.ha^{-1}$ de Mg) et deux placettes n'ont reçu aucun traitement (notées « Témoin ») en 1991 (Fig. 29 et Tableau 7).

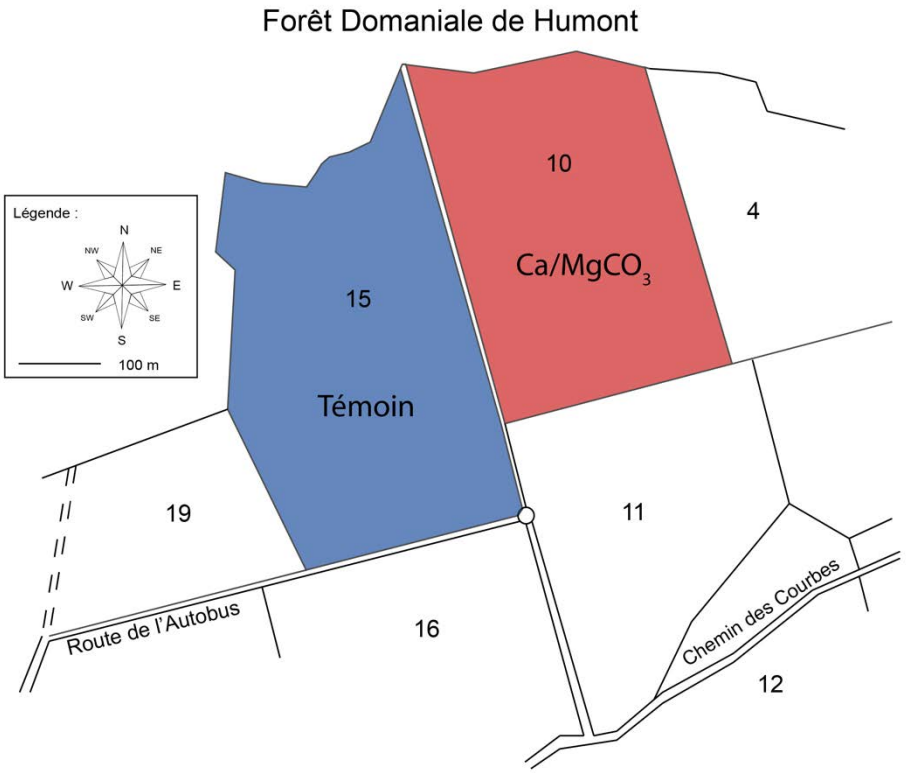


Fig. 29 : Plan du site expérimental de Humont. En bleu le traitement « Témoin » et en rouge le traitement « $Ca/MgCO_3$ ». 4, 10-12,15,16 et 19 : identification des parcelles forestières.

1.5. Potées

Le site expérimental de Potées se trouve dans le département des Ardennes, dans la forêt domaniale des Potées (Fig. 30) et a été installé en 1995. Le site se situe à une altitude de 325 m. La pluviométrie moyenne annuelle est de 960 mm et la température moyenne annuelle est de 10 °C sur la période de 1981 à 2010 (station météorologique de Charleville-Mézières, Météo France).

Le substrat géologique local correspond à des roches métamorphiques d'âge Cambrien, marquées par l'alternance de schistes et quartzites, et partiellement recouverts de limons (Fig. 31). Le sol est un Dystric Cambisol (WRB, 2006) ou un sol brun acide (Duchaufour, 1965) avec une texture de limon argileux (Jamagne, 1967) (Tableau 12). Le pH est de 4,0 en surface et de 4,3 sur le reste du profil de sol. Le taux de saturation (S/T) de la capacité d'échange cationique (CEC) est de 30% en surface et de 10% en profondeur. L'humus est de type Moder (Brêthes *et al.*, 1995). Le sol est recouvert par une hêtraie (issue d'une plantation) âgée de 9 ans en 1995.

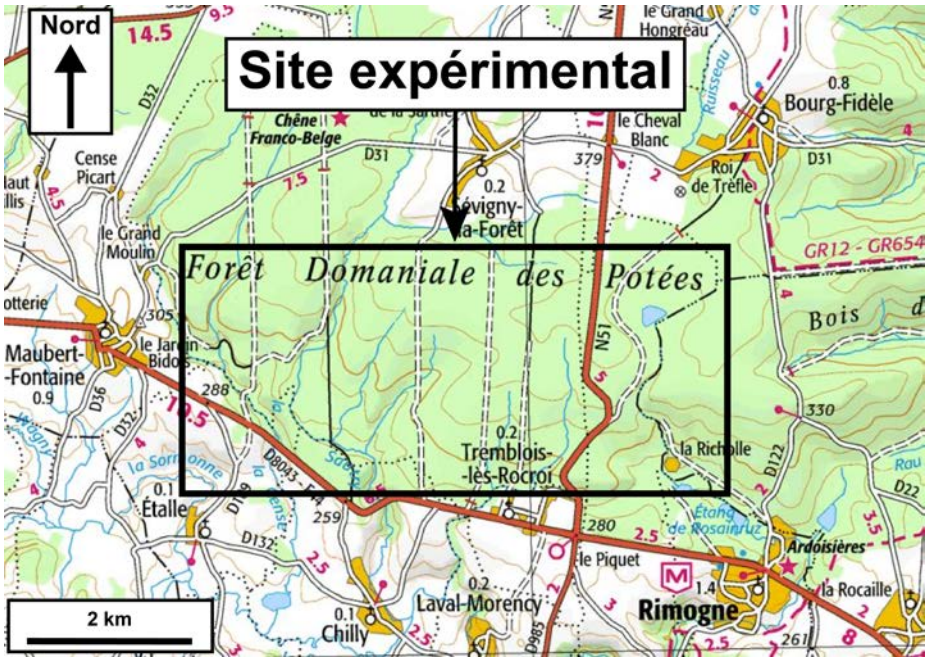
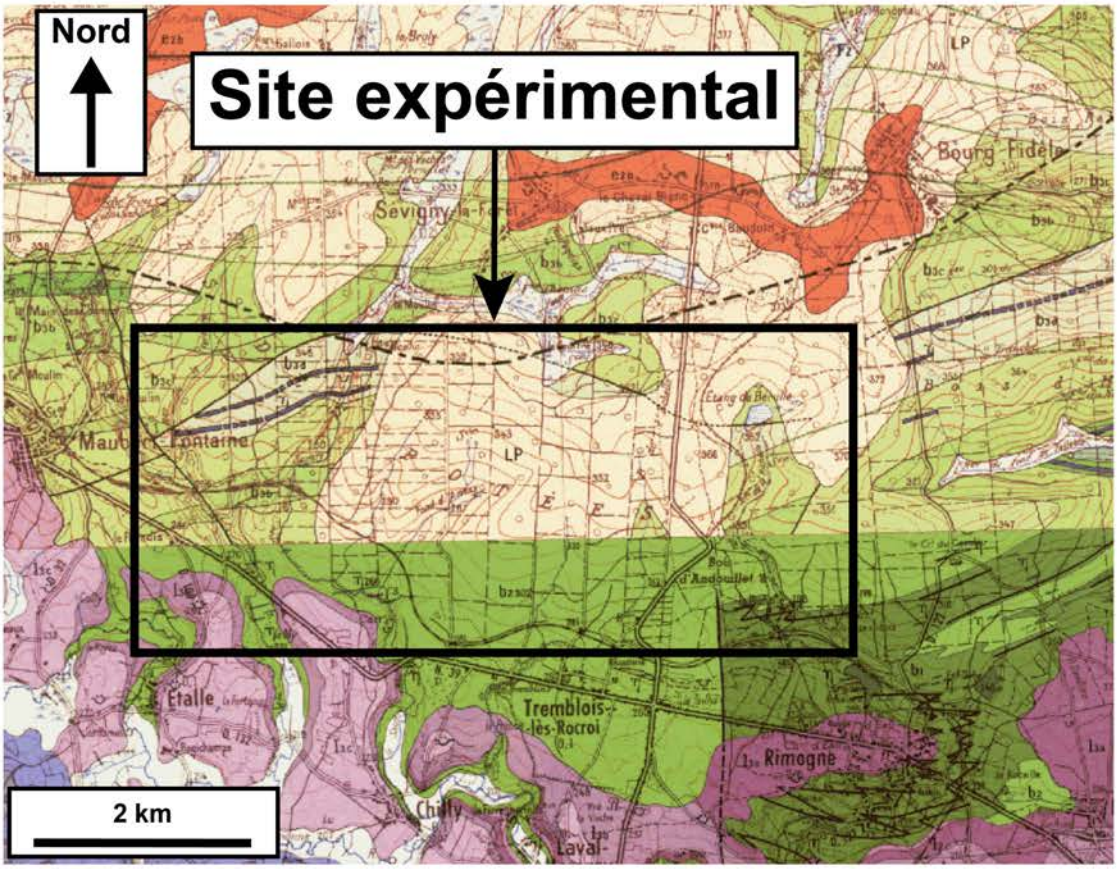


Fig. 30 : Localisation du site expérimental des Potées.

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques du sol de Potées dans la placette témoin en 1995.

							Texture							Capacité d'échange cationique					
Horizon	Profondeur (cm)	Densité (0 < 2 mm)	EG (%)	C (g kg^{-1})	C/N	pH_{H2O}	Argile (g kg^{-1})	Limon fin (g kg^{-1})	Limon grossier (g kg^{-1})	Sable fin (g kg^{-1})	Sable grossier (g kg^{-1})	ECEC (cmolc kg^{-1})	S/T (%)	Mg (cmolc kg^{-1})	Ca (cmolc kg^{-1})	K (cmolc kg^{-1})	Al (cmolc kg^{-1})	H (cmolc kg^{-1})
0-5	0-5	0,99	9,13	55,87	14,78	4,04	202	372	361	44	21	6,63	30,96	0,27	0,51	0,33	3,84	0,75
5-15	5-15	1,04	10,01	27,83	13,18	4,40	201	365	367	43	24	4,15	30,58	0,11	0,18	0,22	2,50	0,38
15-30	15-30	1,08	36,40	14,57	12,16	4,46	203	359	375	40	23	2,75	28,03	0,07	0,09	0,16	1,75	0,23
30-45	30-45	1,22	11,24	8,14	10,73	4,36	218	343	375	40	24	2,87	19,34	0,05	0,09	0,11	2,13	0,19
45-60	45-60	1,31	17,92	4,83	9,40	4,34	220	353	366	37	24	4,01	11,44	0,07	0,07	0,11	3,29	0,27
60-75	60-75	1,35	15,08	3,60	8,76	4,34	242	349	346	39	24	5,81	8,41	0,10	0,08	0,17	5,01	0,32



Alluvions modernes
Limons des plateaux
Pliocène supérieur. Cailloutis et sables graveleux fluviatiles
Landénien continental. Sables du Quesnoy : sables blancs ou jaunes, grès blancs ou grès ferrugineux, argile blanche
Lotharingien. Marnes sableuses
Revinien supérieur. Quartzites noirs de la Petite-Commune
Revinien moyen. Phyllades et quartzites noirs d'Anchamps
Revinien inférieur. Phyllades noirs ardoisiers de la Folie et quartzites de la Roche-à-Sept-heures
Revinien inférieur. Assise de transition (Ardoise noire des Peureux, Phyllades gris et verts)
Devillien supérieur. Ardoise violette, schistes verts, quartzites clairs des Quatre-Fils Aymon
Diabase
Réseau hydrographique
Alluvions récentes
Albien : Gaize de Draize et sables de Liart
Bathonien moyen : calcaires blancs
Bathonien inférieur : oolithe miliaire
Bajocien supérieur : marnes à Ostrea acuminata
Bajocien moyen et inférieur : bioherm à polypiers et calcaires à débris
Bajocien moyen et inférieur
Toarcien : marnes schisteuses pyriteuses et phosphatées
Pliensbachien : marnes bleues
Lotharingien : marnes sableuses
Sinémurien supérieur : grès calcareux
Sinémurien inférieur : grès calcareux
Hettangien : grès et conglomérats
Gédinnien inférieur : Phyllades de Levrezy
Poudingues de Montcornet
Revinien : quartzites et schistes, veines d'ardoise noire
Devillien : quartzites et schistes, veines d'ardoise gris-bleu
Réseau hydrographique

Fig. 31 : Carte géologique du site expérimental des Potées. Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Rocroi (N°52) et de Renwez (N°68).

Le site est composé de 4 placettes de 125 m x 90 m chacune (zone d'échantillonnage de 100 m x 70 m). Deux de ces quatre placettes ont été traitées en 1995 avec un apport de dolomie broyées (notées « $Ca/MgCO_3$ »). Le produit commercial (Resilvert®, MEAC) est principalement composé de calcaire dolomitique (543 $kg.ha^{-1}$ de Ca ; 120 $kg.ha^{-1}$ de Mg) mais contient également du phosphore, soufre et potassium en quantité inconnu. Les deux autres placettes n'ont reçu aucun apport d'amendement (notées « Témoin ») (Fig. 32 et Tableau 7).

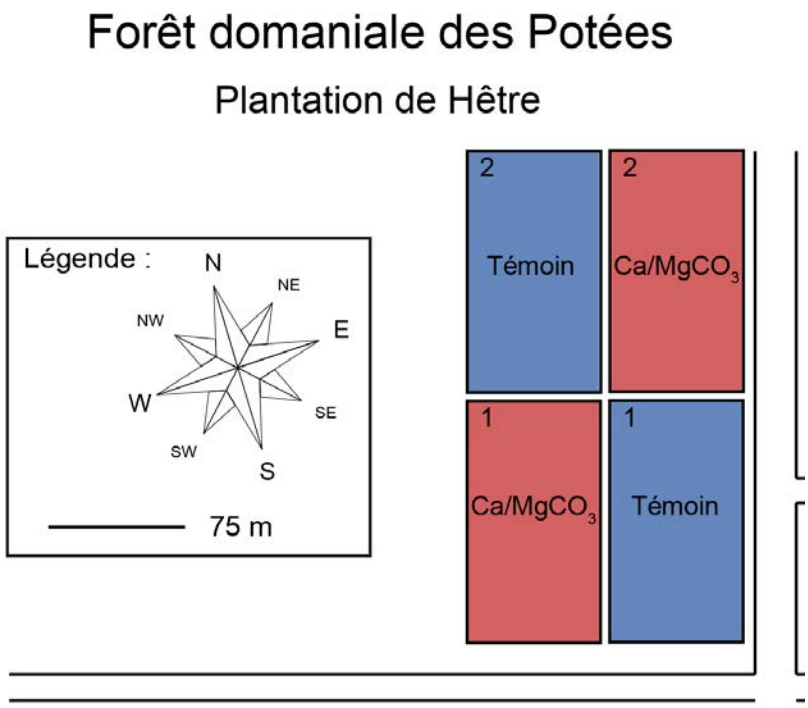


Fig. 32 : Plan du site expérimental de Potées. En bleu le traitement « Témoin » et en rouge le traitement « $Ca/MgCO_3$ ». 1 et 2 : réplicats de traitement.

2. Suivis des sites expérimentaux : collecte et traitement des échantillons

Sur chaque site, afin d'éviter tout effet de bordure, une sous-placette d'échantillonnage a été délimitée dans chaque placette (amendées et témoins) dans laquelle tous les prélèvements d'humus, de sol et de feuilles vertes décrit ci-après (Tableau 7) ont été réalisés.

Le calendrier d'échantillonnage varie de site à site : les types d'échantillons et leurs dates de prélèvement sont détaillés dans la Fig. 33. Les échantillonnages ont été réalisés à différentes dates avant et après l'application des traitements. Les analyses physico-chimiques des différents échantillons ont été réalisées directement après échantillonnage.

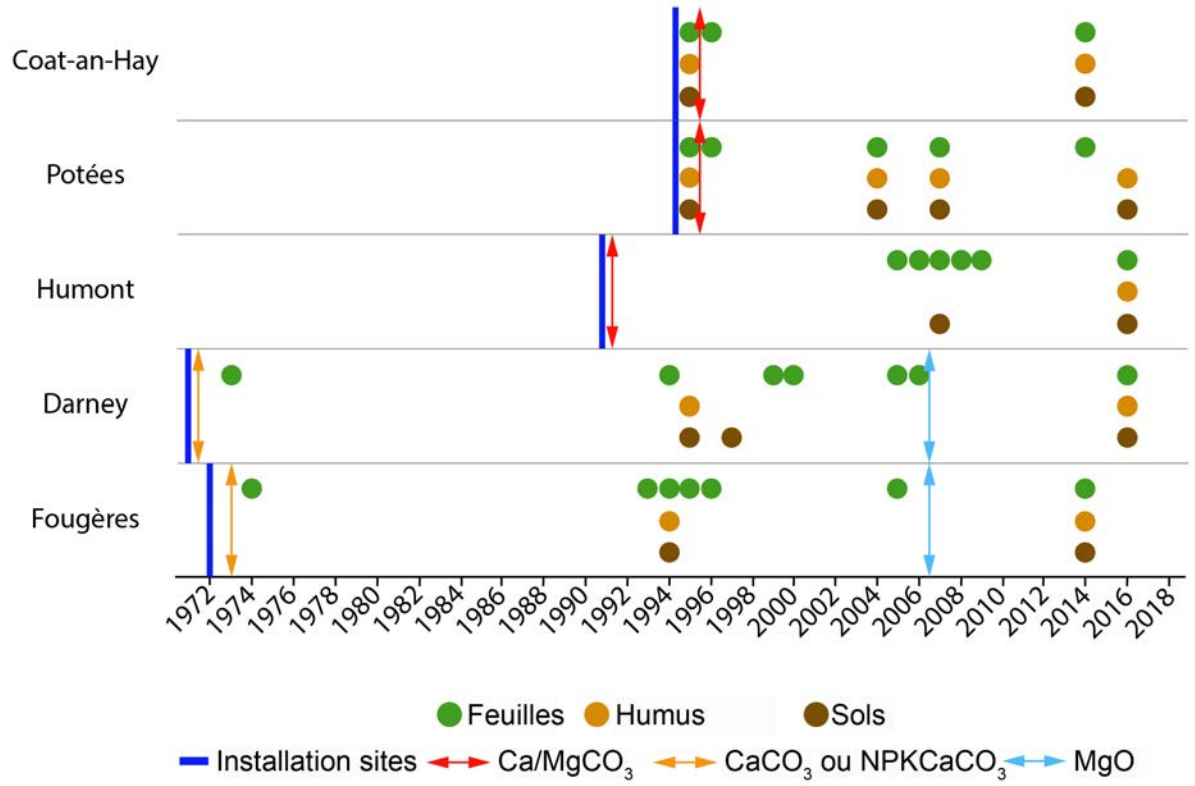


Fig. 33 : Synthèse des dates d'installation des sites expérimentaux, des opérations d'amendement et d'échantillonnages pour les cinq sites étudiés.

2.1. Les sols

Nous définissons ici le sol « minéral » comme l'ensemble des horizons organo-minéraux et minéraux composant le profil (pour lever toute ambiguité vis-à-vis de certaines définitions anglo-saxonnes qui parlent de sol organique pour l'humus). Des échantillons de sol minéral ont été collectés à différentes profondeurs avec une tarière (tarière hélicoïdale de 15 cm de long pour les échantillons de sol prélevés avant 2000 et tarière cylindrique de de 15 cm de long et 8 cm de diamètre pour les échantillons collectés après 2000). Trois réplicats de profils de sol ont été échantillonnés dans chaque placette et un échantillon composite a été généré pour chaque profondeur échantillonnée. Les échantillons de sol ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm. Les propriétés physiques et chimiques du sol ont été analysées par le laboratoire INRA-ARRAS : humidité (NF ISO 11465), granulométrie du sol (NF X 31-107), pHeau (pH de l'eau du sol – rapport sol/eau de 1:5) et pH_{KCl} (sol KCl pH – rapport sol/KCl 0,1 $mol.l^{-1}$ de 1:5) (NF ISO 10390), teneur en C et N, capacité d'échange cationique et réservoirs échangeables (Mg, Ca, K, Na, Al, H, et Mn) par cobaltihexamine (2,5 g de sol dans 50 ml de 50 $mmol_c.l^{-1}$ $Co(NH_3)_6^{3+}$) (NF X 31-130) et les réservoirs totaux du sol par digestion à l'acide fluorhydrique (Mg, Ca, K Na, Si, Al, Fe, Mn et P) (NF X 31-147).

2.2. Les humus

Les échantillons d'humus ont été collectés en utilisant un cadre de 31,5 x 31,5 cm. Trois réplicats par échantillon ont été recueillis dans chaque placette, avant les prélèvements des profils de sol. La masse sèche des humus a été mesurée pour tous les réplicats après leur séchage en étuve à 65°C. Les échantillons ont été broyés et les trois répétitions ont été regroupées pour analyse (un échantillon composite par placette). La teneur en C et N a été mesurée avec un Thermo Quest NCS 2500. La teneur en P, Mg, Ca et K a été déterminée par ICP-AES après digestion de l'échantillon de l'acide nitrique concentré. Les résultats représentent les quantités totales de nutriments dans les humus.

2.3. Les feuilles vertes

Les feuilles vertes ont été échantillonnées avec un fusil sur 3 arbres de la placette, à la fin de la saison de végétation (fin août) : 3 branches du tiers supérieur de la canopée ont été prélevés par arbre. Un échantillon composite a ensuite été généré pour chaque placette. La teneur en éléments nutritifs dans les feuilles vertes a été mesurée après séchage en étuve à 65°C et broyage de l'échantillon : la teneur en C et N a été mesurée avec un Thermo Quest NCS 2500. Les teneurs en P, K, Ca, Mg, S, Mn ont été déterminées par ICP-AES après digestion de l'échantillon avec de l'acide nitrique concentré. Les résultats représentent les quantités totales de nutriments dans le feuillage.

2.4. La biomasse

Les réservoirs de nutriments dans les feuilles, les branches et le tronc (masse minérale) ont été déterminés selon une procédure basée sur la méthode décrite par Satoo and Madgwick (1982). La biomasse arborescente et l'immobilisation des éléments nutritifs dans la biomasse aérienne ont été estimées pour les sites de Potées, Fougères et Darney à partir d'arbres échantillonnés lors d'éclaircies effectuées respectivement en 2004, 2003 et 1999. Les arbres échantillonnés ont été sélectionnés pour représenter et couvrir la gamme de circonférence des arbres présents sur chaque placette. À Potées, 14 arbres ont été échantillonnés dans la placette Témoin et 14 arbres dans la placette Ca/$MgCO_3$. À Darney, 8 arbres ont été échantillonnés dans la placette Témoin et 14 arbres dans la placette $CaCO_3$. A Fougères, 12 arbres ont été échantillonnés dans la placette Témoin et 4 arbres ont été échantillonnés dans une placette de NPKCa en 2000 qui a été endommagée par la tempête de Lothar en décembre 1999 (effet d'opportunité).

Les différents compartiments des arbres ont été échantillonnés en distinguant des compartiments anatomiques (les branches, le tronc) et des compartiments systématiques basés sur le diamètre des branches et du tronc (<1cm, entre 1 et 4 cm, entre 4 et 7 cm, > 7 cm). La biomasse fraîche de chaque compartiment a été pesée sur le terrain après l'abattage. La teneur en humidité de la biomasse de chaque compartiment a ensuite été mesurée à partir d'un aliquot de l'échantillon de biomasse séchée à l'étuve (65°C). La composition chimique dans chaque compartiment a été mesurée à partir d'un autre aliquot de l'échantillon qui a été séchée à l'étuve (65°C), broyée et digérée avec de l'acide nitrique concentré puis analysée par ICP-AES pour les éléments suivants: S, P, K, Ca et Mg. La teneur en C et N a été mesurée avec un Thermo Quest NCS 2500 sur le solide broyé. A partir des données de biomasse et de composition chimique, la quantité totale de nutriments immobilisés dans chaque compartiment et dans chaque arbre échantillonné (masse minérale) a été calculée (cf partie 3).

La majorité des échantillons et des produits d'amendements ont ensuite été archivés au sein du laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA).

3. Méthodes de calcul

3.1. Biomasse et minéralomasse

Des modèles allométriques de biomasse et de minéralomasse (équations prédisant la biomasse ou la masse d'un nutriment donné dans l'arbre à partir de sa circonférence à hauteur de poitrine) ont été établies : masse minérale = $a \times (\text{Circonférence}_{130cm})^b$, où a et b sont les paramètres ajustés sur les arbres échantillonnés. Les inventaires forestiers (incluant tous les arbres de chaque placette) ont été réalisés à des dates différentes au cours de la période de suivi à Potées, Fougères et Darney. Aucun inventaire forestier n'a été réalisé à Humont et Coat-an-Hay. Le flux d'immobilisation du Mg et du Ca dans la biomasse aérienne a été estimé en appliquant les modèles allométriques de biomasse et minéralomasse aux différentes dates d'inventaire forestier. L'excès d'immobilisation de Mg et/ou Ca dans les placettes amendées a été estimé par soustraction du flux d'immobilisation Mg et/ou Ca dans les placettes témoins au flux d'immobilisation dans les placettes amendées, sur les mêmes périodes temporelles.

3.2. Comparaison des placettes témoins et amendées

A chaque fois que les données le permettaient, la moyenne et l'écart-type ont été calculés pour chaque traitement et chaque site. Les différences entre les placettes amendées et témoins ont été exprimées en tant que différences normalisées notées $Limed_{\mathrm{STD}}$ (exprimées en %) comme suit (Equation 3) :

(3) $$Limed_{STD} = \frac{Limed(t) - Control(t)}{Control(t)} \times 100$$

où *Limed*(t) est la variable d'intérêt mesurée dans la placette amendée à l'instant t et *Control*(t) est la variable d'intérêt mesurée dans la placette témoin à l'instant t.

3.3. Comparaison des propriétés chimiques des sols des sites par ACP

Une analyse en composantes principales (ACP, XLSTAT) a été réalisée sur les propriétés chimiques des horizons systématiques de surface du sol (0-15 cm) des placettes témoins des cinq sites afin d'identifier les principales variables discriminant les sites. Les horizons de sol plus profonds ont été exclus de cette analyse pour éviter d'introduire des variations liées à la profondeur. Les observations ont été pondérées pour tenir compte des différences dans le nombre de dates d'échantillonnage entre les sites et des différences de répétitions des échantillonnages pour chaque site et date. Les composantes principales obtenues pour les placettes témoins ont ensuite été utilisées sur les placettes amendées pour étudier les variations des propriétés chimiques des horizons de surface du sol (0-15 cm) induites par l'apport de produit.

4. Sélection et pré-traitement des échantillons pour l'isotopie

4.1. Sélection des échantillons pour l'isotopie

L'ensemble des échantillons collectés lors du suivis temporel des sites expérimentaux n'a pas été utilisé pour les analyses de compositions isotopiques (Tableau 13). La sélection des échantillons repose sur les critères suivant :

i) L'échantillon a été retrouvé ou non dans les archives.

ii) Les sites ayant plusieurs prélèvements dans les trois compartiments étudiés ont été privilégiés (e.g. au début du projet de thèse, le site des Potées était l'unique site avec des prélèvements de sols à différentes dates).

iii) Lorsque des prélèvements ont été réalisés sur plusieurs années consécutives (*e.g.* à Humont les prélèvements foliaires ont été fait chaque année entre 2005 et 2009),

une seule date a été retenue pour les analyses de compositions isotopiques. Cette date a été choisie de façon à être le plus proche possible des dates de prélèvement des autres compartiments.

iv) Les horizons de surface des sols (0-5cm) et (5-15cm) et les horizons profonds (30-45cm et (45-60cm) ont été regroupés (0-15cm et 30-60cm respectivement) afin de réduire le nombre d'échantillons à analyser.

v) Le site de Coat-an-hay a été écarté des analyses de compositions isotopiques car ce site montrait le moins de réponse à l'amendement calco-magnésien par l'approche classique. De plus, les sites de Potées (nombreux prélèvements) et de Humont (forte réponse à l'amendement mise en évidence par l'approche classique) semblaient plus pertinents pour l'utilisation de l'approche isotopique.

Tableau 13 : Sélection des échantillons pour l'isotopie.

Sites	Sols	Humus	Foliaire
Potées	1995	2004	1995
	2004	2016	1996
	2016		2004
			2007
			2014
Humont	2016	2016	2006
			2009
			2014
Coat-an-Hay	n.a.	n.a.	n.a.
Fougères	1994	2014	1993
			1994
			2005
			2014
Darney	1995	2016	2005
	2016		2014

4.2. Pré-traitement des échantillons sélectionnés

L'ensemble du matériel utilisé lors du traitement des échantillons (e.g. pointes de pipettes, tubes) a été, préalablement à son utilisation, nettoyé dans un bain acide (2% HNO_3) pendant au minimum 24 heures et rincé avec de l'eau ultra pure (18,2 mΩ, PURELAB® Flex). Les acides utilisés ont été bi-distillés (distillateur DST-1000 Savillex®) pour enlever les éventuelles

impuretés et ne pas contaminer les échantillons. Pour les minéralisations, des réacteurs en Téflon® sont utilisés et préalablement nettoyés à l'aide d'acides concentrés dans un laveur (Analab®, ETC EVO II - ST). Le traitement des échantillons et les analyses isotopiques sont réalisés dans une salle blanche (filtration des entrées d'air, port d'équipements spécifiques) pour limiter les risques de pollution des échantillons.

Les échantillons sélectionnés ont été préparés différemment selon leur type, en vue des analyses isotopiques :

- Pour les échantillons organiques (feuilles vertes et humus), 200 mg d'échantillon ont été dissous dans 6 ml de HNO_3 69% bi-distillé et chauffés dans un four à micro-ondes (Anton Paar® Multiwave 3000). La solution a été évaporée à sec et mise dans 2 ml de $HN0_3$ 69% bi-distillé.
- Pour les minéralisations totales de sol, les échantillons ont été dissous dans 1 ml de HF 40% pendant 24 heures à température ambiante et ensuite 4 ml de $HN0_3$ 69% bi-distillé ont été ajoutés et placés à 120°C pendant 48 h. La solution a été évaporée à sec et mise dans 2 ml de HCl 37% bi-distillé pendant 4 heures à 120°C. Ensuite, la solution a été de nouveau évaporée à sec et mise dans 2 ml de HNO_3 69% bi-distillé.
- Pour les extractions du réservoir échangeable de sol, 4 g d'échantillon ont été placés dans un tube Falcon de 50mL avec 40 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M (NH_4OAc Fractopur®, Merck). La solution a été agitée pendant 1 heure, puis centrifugée pendant 20 minutes à 3000 tr/min. Le surnageant a été récupéré et 40 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M ont été ajoutés pour la deuxième étape d'extraction. La solution a été agitée pendant 24 heures et ensuite centrifugée pendant 20 minutes à 3000 tr/min. Pour chaque échantillon, ces étapes ont été réalisées en 3 répétitions. Les surnageants ont été regroupés, filtrés (0,45 µm, Nylon, Millipore®) et évaporés à sec. L'acétate d'ammonium a ensuite été minéralisé en ajoutant 5 mL de H_2O_2 (30% Suprapur®, Merck), évaporés à sec puis repris dans 2 ml de HNO_3 69% bi-distillé.

5. Analyses isotopiques

Les analyses isotopiques des échantillons se font par spectrométrie de masse. Cette méthode analytique consiste à i) ioniser l'ensemble des éléments chimiques présents dans l'échantillon, ii) séparer ces ions en fonction de leur rapport masse sur charge ionique par un champ magnétique et iii) quantifier les ions d'un même rapport masse sur charge grâce à un détecteur.

Les appareils sont utilisés sous un vide poussé pour minimiser les collisions entre les ions et la déviation de leur trajectoire (Fig. 34).

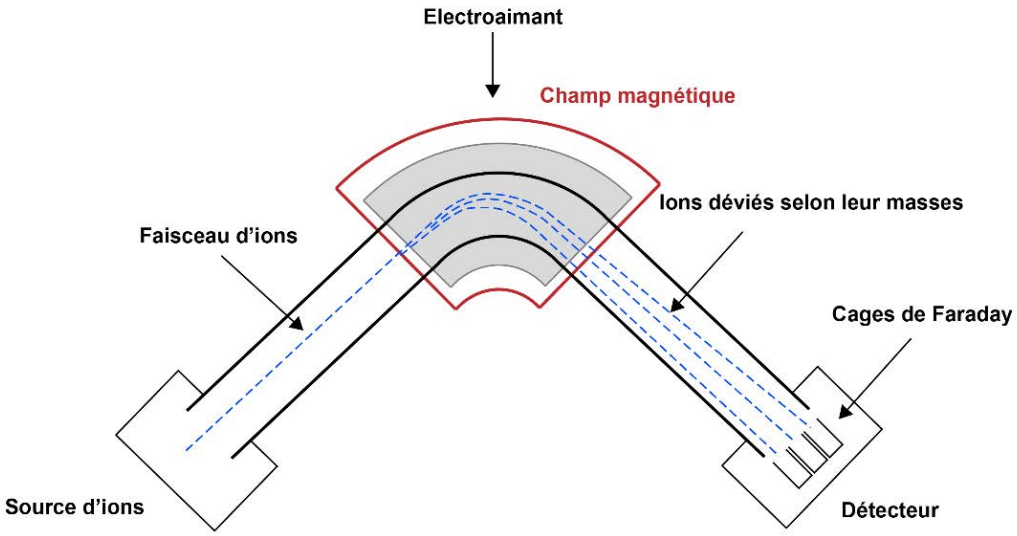


Fig. 34 : Schéma du principe de mesure par spectrométrie de masse.

L'ionisation des éléments chimiques dans l'échantillon peut se faire selon différentes techniques. Dans notre étude, nous avons utilisé la source plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) pour l'analyse du Mg et du Sr (IPGP), et la source d'ionisation thermique (TIMS) pour l'analyse du Ca et du Sr (CRPG).

5.1. Principe du MC-ICP-MS

La source plasma à couplage inductif consiste à introduire un échantillon en solution sous forme d'aérosol dans un plasma de gaz rare (Argon) (Fig. 35). L'échantillon en solution est introduit via une sonde et une pompe péristaltique dans un nébuliseur qui transforme la solution en aérosol. L'aérosol est ensuite poussé dans un flux de plasma d'argon (10000 degrés Kelvin) créé par un champ magnétique généré à l'aide d'une bobine à induction. Les éléments de l'échantillon s'ionisent dans le plasma d'argon ionisé et sont introduit dans l'analyseur de masse à travers un cône.

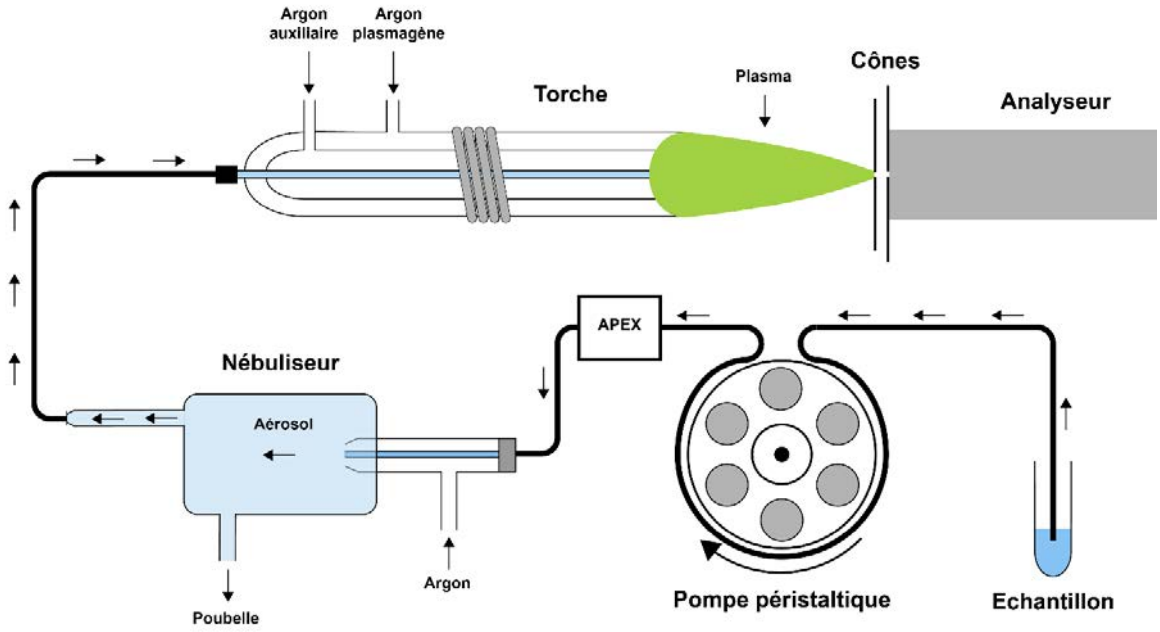


Fig. 35 : Schéma d'une source plasma à couplage inductif.

5.2. Principe du TIMS

La source d'ionisation thermique consiste à produire des ions atomiques par interaction avec une surface solide chauffée à très haute température (Fig. 36). Selon la techique du double filament, l'échantillon en solution est déposé sur un filament métallique par évaporation. Un deuxième filament, placé très proche du filament de l'échantillon, est chauffé à haute température (1500-2000°C) par le passage d'un courant électrique (effet Joule). Le premier filament permet l'évaporation de l'échantillon tandis que le deuxième permet l'ionisation de l'échantillon. L'échantillon ionisé est ensuite introduit dans l'analyseur.

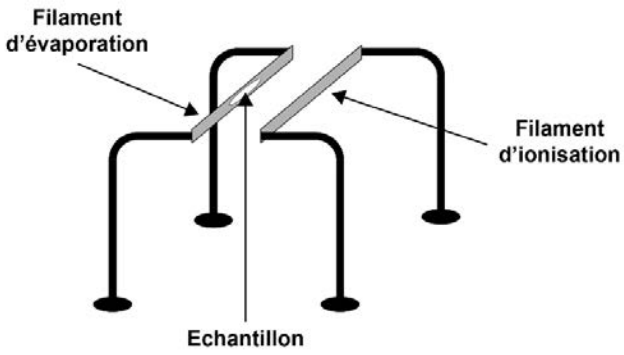


Fig. 36 : Schéma d'une source d'ionisation thermique selon la technique du double filament.

5.3. Interférences spectrales, interferences non spectrales et biais de masse

L'utilisation de la spectrométrie de masse doit prendre en considération plusieurs contraintes : d'une part l'existance d'interférences spectrales et d'autre part le biais de masse instrumental.

5.3.1. Interférences spectrales et non spectrales

Les **interférences spectrales** se traduisent par le recouvrement du signal de la masse analysée par le signal d'un autre isotope ou d'un ion moléculaire ayant un rapport masse sur charge trop proche (Paucot *et al.*, 2010). Ces interférences se divisent en trois catégories : isobariques pures, polyatomiques et ions doublement chargés. Les **interférences isobariques** pures sont observées lorsque les isotopes de deux éléments distincts possèdent une différence de masse plus faible que la résolution de masse du spectromètre. Les **interférences polyatomiques** résultent de la combinaison de deux ou de plusieurs ions. Ainsi, les éléments chimiques présents dans le plasma (argon), l'atmoshère (*e.g*. oxygène, hydrogène, azote, carbone) ou la matrice de l'échantillon peuvent se combiner entre eux pour former des espèces polyatomiques interférant avec l'élément à analyser. Elles sont généralement le résultat d'une dissociation incomplète ou d'une formation par recombinaison d'ions dans le plasma ou au niveau de l'interface. Ces interférences sont d'autant plus importantes et gênantes que l'analyte est présent en faible concentration dans l'échantillon. Les **interférences dues aux ions doublement chargés** correspondent à la présence d'ions monoatomiques ou polyatomiques doublement chargés (fonction du second potentiel d'ionisation de certains éléments et de leur abondance). Le rapport masse sur charge de ces ions est égal à la moitié de la valeur attendue et peut interférer sur un autre isotope.

La mesure isotopique du Mg peut être significativement perturbée par la présence de $^{48}Ca^{2+}$, $^{48}Ti^{2+}$ et $^{50}Ti^{2+}$ (Tableau 14). Pour le Sr, les interférences spectrales proviennent principalement de Ca, Ba et Rb (Tableau 15). Et pour le Ca, ce sont principalement $^{88}Sr^{2+}$, $^{40}K^{+}$, $^{48}Ti^{+}$ et $^{26}Mg^{16}O^{+}$ qui créent des interférences spectrales (Tableau 16).

Les **interférences non spectrales** (ou **effets de matrice**) sont liées aux éléments autres que l'élément étudié et de rapports *m/z* différents mais susceptibles de modifier les conditions de l'analyse. Ces effets peuvent notamment être très significatifs dans le cas où l'élément d'intérêt est présent en faible concentration dans l'échantillon étudié. En effet, les autres éléments présents en concentrations plus élevées dans l'échantillon sont susceptibles d'engendrer une modification significative des conditions d'ionisation de l'élément étudié et de la transmission des ses ions dans l'instrument. Par exemple, la présence d'autres élément, tels que le Ca, Al et

Na, en un certaine proportion par rapport au Mg peut induire un effet de matrice non négligeable sur le Mg lors de l'analyse (Galy *et al.*, 2001).

Tableaux 14 : Les interférents potentiels sur les isotopes du Mg extrait de Bolou-bi (2009).

Tableau II-1 : Les interférents potentiels sur les isotopes du magnésium.

Type	Interférents
Isobarique	Al, Na
Polyatomiques	$^{12}C_2H^+, ^{12}C_2H_2^+, ^{12}C_2^+, ^{12}C^{13}C^+, ^{12}C^{14}N^+, NaH^+$
Divalents	$^{48}Ca^{2+}, ^{48}Ti^{2+}, ^{50}Ti^{2+}, ^{50}V^{2+}, ^{50}Cr^{2+}, ^{52}Cr^{2+}$

Tableaux 15 : Les interférents potentiels sur les isotopes du Sr extrait de Vroon *et al.* (2008).

Table 2 Sr isotope masses and possible interferences in the mass region 82–89

Source of interference		Mass							
		82	83	84	85	86	87	88	89
Sr				^{84}Sr		^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr	
Kr		^{82}Kr	^{83}Kr	^{84}Kr		^{86}Kr			
Rb					^{85}Rb		^{87}Rb		
REE	Y								^{89}Y
	Yb^{2+}			$^{168}Yb^{2+}$	$^{170}Yb^{2+}$	$^{172}Yb^{2+}$	$^{174}Yb^{2+}$	$^{176}Yb^{2+}$	
	Er^{2+}		$^{166}Er^{2+}$	$^{168}Er^{2+}$	$^{170}Er^{2+}$				
	Lu^{2+}							$^{176}Lu^{2+}$	
	Hf^{2+}						$^{174}Hf^{2+}$	$^{176}Hf^{2+}$	
Fe/Zn/Ga oxides	^{54}Fe					$^{54}Fe^{16}O_2$	$^{54}Fe^{16}O^{17}O$	$^{54}Fe^{16}O^{18}O$	
								$^{54}Fe^{17}O_2$	
	^{56}Fe							$^{56}Fe^{16}O_2$	
	^{66}Zn		$^{66}Zn^{17}O$						
	^{67}Zn		$^{67}Zn^{16}O$						
	^{68}Zn			$^{68}Zn^{16}O$	$^{68}Zn^{17}O$	$^{68}Zn^{18}O$			
	^{70}Zn					$^{70}Zn^{16}O$	$^{70}Zn^{17}O$	$^{70}Zn^{18}O$	
	^{69}Ga					$^{69}Ga^{17}O$	$^{69}Ga^{18}O$		
	^{71}Ga						$^{71}Ga^{16}O$	$^{71}Ga^{17}O$	
Ca dimers			$^{40}Ca^{43}Ca$	$^{40}Ca^{44}Ca$	$^{42}Ca^{43}Ca$	$^{40}Ca^{46}Ca$		$^{40}Ca^{48}Ca$	
						$^{42}Ca^{44}Ca$		$^{42}Ca^{46}Ca$	
						$^{43}Ca_2$	$^{43}Ca^{44}Ca$	$^{44}Ca_2$	
Ca argides			$^{43}Ca^{40}Ar$	$^{48}Ca^{36}Ar$					
				$^{46}Ca^{38}Ar$		$^{48}Ca^{38}Ar$			
				$^{44}Ca^{40}Ar$		$^{46}Ca^{40}Ar$		$^{48}Ca^{40}Ar$	
Ca-P							$^{40}Ca^{31}P^{16}O$		

Tableaux 16 : Les interférents potentiels sur les isotopes du Ca extrait de Heuser *et al.* (2016).

Table 4 Potential interferences on Ca isotopes

Ca isotope	Interference	Δm	Required resolution	Ca isotope	Interference	Δm	Required resolution
^{40}Ca	$^{80}Kr^{++}$	−0.0044	9076	^{44}Ca	$^{88}Sr^{++}$	−0.0027	16,448
	$^{80}Se^{++}$	−0.0043	9228		$^{43}CaH^{+}$	0.0111	3956
	$^{40}Ar^{+}$	−0.0002	193,149		$^{28}Si^{16}O^{+}$	0.0164	2687
	$^{40}K^{+}$	0.0014	28,378		$^{32}S^{12}C^{+}$	0.0166	2650
	$^{39}KH^{+}$	0.0089	4469		$^{30}Si^{14}N^{+}$	0.0214	2058
	$^{24}Mg^{16}O^{+}$	0.0174	2301		$^{26}Mg^{18}O^{+}$	0.0263	1673
	$^{20}Ne_2^{+}$	0.0223	1793		$^{27}Al^{16}OH^{+}$	0.0288	1526
	$^{23}Na^{16}OH^{+}$	0.0299	1336		$^{12}C^{16}O_2^{+}$	0.0343	1280
					$^{14}N_2^{16}O^{+}$	0.0456	964
^{42}Ca	$^{84}Kr^{++}$	−0.0029	14,627				
	$^{84}Sr^{++}$	−0.0019	21,993	^{46}Ca	$^{92}Zr^{++}$	−0.0012	39,297
	$^{41}KH^{+}$	0.0110	3805		$^{46}Ti^{+}$	−0.0011	43,504
	$^{30}Si^{12}C^{+}$	0.0151	2770		$^{92}Mo^{++}$	−0.0003	161,524
	$^{26}Mg^{16}O^{+}$	0.0189	2221		$^{30}Si^{16}O^{+}$	0.0150	3064
	$^{40}ArH_2^{+}$	0.0194	2161		$^{32}S^{14}N^{+}$	0.0215	2142
	$^{40}CaH_2^{+}$	0.0196	2139		$^{29}Si^{16}OH^{+}$	0.0255	1799
	$^{28}Si^{14}N^{+}$	0.0214	1962		$^{14}N^{16}O_2^{+}$	0.0392	1172
	$^{24}Mg^{18}O^{+}$	0.0256	1640				
	$^{25}Mg^{16}OH^{+}$	0.0300	1401	^{48}Ca	$^{48}Ti^{+}$	−0.0046	10,458
	$^{14}N_3^{+}$	0.0506	829		$^{96}Mo^{++}$	−0.0002	246,860
					$^{96}Ru^{++}$	0.0013	37,877
^{43}Ca	$^{86}Sr^{++}$	−0.0041	10,392		$^{96}Zr^{++}$	0.0016	29,896
	$^{86}Kr^{++}$	−0.0035	12,404		$^{32}S^{16}O^{+}$	0.0145	3317
	$^{42}CaH^{+}$	0.0077	5596		$^{36}Ar^{12}C^{+}$	0.0150	3194
	$^{27}Al^{16}O^{+}$	0.0177	2429		$^{24}Mg_2^{+}$	0.0176	2731
	$^{31}P^{12}C^{+}$	0.0150	2865		$^{34}S^{14}N^{+}$	0.0184	2605
	$^{26}Mg^{16}OH^{+}$	0.0266	1617		$^{31}P^{16}OH^{+}$	0.0240	2000
	$^{14}N_3H^{+}$	0.0583	737		$^{16}O_3^{+}$	0.0322	1489

Interferences with Δm < 0 have masses lighter than the respective Ca isotope, interferences with Δm > 0 have heavier masses

To fully resolve the Ca and interfering ion beams and achieve a flat plateau region, the resolving power of the instrument R(5, 95 %) should be about a factor of two better than the nominally required resolution given in the table

5.3.2. Biais de masse

Le biais de masse instrumental se produit au cours de différents processus pendant l'analyse par le spectromètre de masse :

- lors de l'expansion du plasma, sous l'effet de la pression, un nombre important de collisions a lieu entre les ions et l'argon, favorisant la perte des isotopes légers. ***Cet effet concerne le MC-ICP-MS.***
- lors de l'extraction des ions par les cônes localisés à la sortie du plasma, les isotopes lourds sont concentrés vers le centre du plasma, tandis que les isotopes légers sont

excentrés. Les isotopes lourds sont alors transmis préférentiellement dans l'analyseur, ce qui provoque un biais sur le rapport isotopique mesuré en leur faveur. ***Cet effet concerne le MC-ICP-MS.***

- lors de l'évaporation de l'élément sur le filament, les isotopes légers sont préférentiellements évaporés, créant un enrichissement en isotopes lourds sur le filament au cours du temps. ***Cet effet concerne le TIMS.***
- lors de l'accélération du faisceau d'ions à travers les lentilles de focalisation, les électrons sont alors éliminés, et seuls les ions positifs sont accélérés. Il se produit alors des répulsions électrostatiques entre ces ions, induisant un décentrage des isotopes légers du faisceau d'ions. ***Cet effet concerne le MC-ICP-MS et le TIMS.***

Les données isotopiques sont exprimées sous la forme suivante (Equation 4) :

(4) $$\delta^{x}E\ (‰) = \left(\frac{\left({}^{x_E}/_{y_E} \right)_{échantillon}}{\left({}^{x_E}/_{y_E} \right)_{standard}} - 1 \right).10^{3}$$

Avec :

E l'élément étudié : Mg ou Ca

x et y les différentes masses de l'élément : 26 et 24 pour Mg et 44 et 40 pour Ca.

Les incertitudes internes de mesures sont représentées par les 2SD (2 écart-types) mesurés sur les standards internationaux.

5.4. Mesures sur MC-ICP-MS

L'appareil MC-ICP-MS utilisé pour les mesures est un ThermoScientific Neptune Plus du département de Géochimie des enveloppes externes de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) à Paris.

Magnésium

Les échantillons pour analyse des isotopes du Mg sont introduits dans le spectromètre de masse dans une solution de HNO_3 0,05M à 300 $\mu g.L^{-1}$ de Mg. Le débit d'introduction de l'échantillon est de 50 $\mu l.min^{-1}$ et un Apex HF (ESI) est utilisé avant introduction de l'échantillon dans le nébuliseur. Les mesures sont réalisées en résolution moyenne et par bloc de 25 cycles. Le biais de masse instrumental est corrigé par la méthode de « standard bracketting » qui consiste à analyser alternativement un standard international et l'échantillon. En supposant que les

variations du biais de masse instrumental au cours d'une même session sont linéaires sur une échelle de temps courte (Walder and Freedman, 1992), il est alors possible de corriger directement le rapport isotopique de l'échantillon du fractionnement isotopique instrumental. Cette correction est faite en normalisant le rapport isotopique de l'échantillon à la moyenne des rapports du standard encadrant l'échantillon. Le standard international utilisé pour corriger le biais de masse est le DSM3 (Galy *et al.*, 2003) en solution de HNO_3 0,05M à 300 $\mu g.L^{-1}$ de Mg est mesuré entre chaque échantillon.

Strontium

Les échantillons pour analyse des isotopes du Sr sont introduits dans le spectromètre de masse dans une solution de HNO3 0,05M à 200 $\mu g.L^{-1}$ de Sr. Le standard international SRM NBS 987 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,710273±0,000038, n=123) est mesuré entre chaque échantillon (standard bracketting), en solution de HNO_3 0,05M à 200 $\mu g.L^{-1}$, pour corriger le biais de masse instrumental. Des mesures du Krypton et du Rubidium sont également effectuées afin de pouvoir corriger les interférences isobariques sur les masses 84, 86 et 87 du strontium. Le débit d'introduction de l'échantillon est de 50 $\mu l.min^{-1}$ et un Apex HF ou IR (ESI) est utilisé avant introduction de l'échantillon dans le nébuliseur. Les mesures sont réalisées en résolution basse et par bloc de 50 cycles. Le standard d'eau de mer IAPSO seawater est également mesuré au cours des sessions d'analyses ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,709225±0,000022, n=6).

5.5. Mesures isotopiques sur TIMS

L'appareil TIMS utilisé pour les mesures est un ThermoScientific Triton du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Vandoeuvre-lès-Nancy.

Calcium

Les échantillons de Ca sont déposés sur un assemblage "double filament" en rhénium par évaporation d'environ 1 µL de solution HNO_3 10N contenant le Ca dissous. Les échantillons sont introduits dans le spectromètre de masse puis analysés après obtention d'un vide source de l'ordre de 3-4 10^{-7} mbar (nécessitant environ une demi-journée de pompage). Le filament d'ionisation est ensuite chauffé jusqu'à obtention d'un signal de 10 V sur le ^{40}Ca (avec des amplificateurs 10^{11} Ohm). Au cours de la phase de chauffage, le signal est focalisé et centré jusqu'à obtenir une intensité optimale stable. Les gains des amplificateurs sont mesurés au début de chaque journée d'analyse. Les mesures de bruit de fond (120 min d'acquisition) sont

également effectuées en début de journée. Les mesures sont réalisées en mode multidynamique (Tableau 17), et sont typiquement constituées de 6 blocs de 30 cycles (1 cycle = 16 secondes d'acquisition) pour une durée totale d'analyse de 2h environ.

L'analyse des isotopes du Ca s'effectue sur un mélange échantillon-double spike (cf. partie 6.2) permettant la correction de la composante instrumentale du fractionnement de masse. La composition du double Spike pur est mesurée plusieurs fois préalablement à l'analyse des échantillons afin de vérifier la stabilité de sa composition isotopique. La correction du fractionnement instrumental est effectuée en utilisant la loi exponentielle, et la contribution du spike est déconvoluée de l'échantillon simultanément à la correction du fractionnement instrumental d'après la méthode itérative décrite dans Heuser *et al.* (2002). Schématiquement, le rapport $^{42}Ca/^{43}Ca$, qui est dominé par la contribution du spike, est utilisé pour estimer l'amplitude du biais de masse instrumental. Le facteur de biais de masse ainsi obtenu est ensuite utilisé afin de corriger le rapport $^{40}Ca/^{44}Ca$ (dominé par l'échantillon). Les rapports $^{40}Ca/^{44}Ca$ corrigés pour le double spike et le biais de masse instrumental sont ensuite normalisés à la composition du standard international NIST SRM915a, en utilisant la notation $\delta^{44}Ca$ ($\delta^{44}Ca$ = 0,00±0,12 ‰, n= 14). Le standard d'eau de mer IAPSO seawater est également mesuré au cours des sessions d'analyses ($\delta^{44}Ca$ = 1,89±0,21 ‰, n= 6).

Tableau 17 : Configuration de cages pour la mesure des isotopes du calcium.

Cage	C	H1	H2
Ligne 1	^{42}Ca	^{43}Ca	^{44}Ca
Ligne 2	^{40}Ca	^{41}K	^{42}Ca

Strontium

Les échantillons de Sr sont déposés sur un filament en tungstène entre deux dépôts d'activateur (oxyde de tantale, Birck (1986)) afin d'activer et de stabiliser l'émission du Sr dans le temps. Les échantillons sont introduits dans le spectromètre de masse puis analysés après obtention d'un vide source de l'ordre de 3-4 10^{-7} mbar (nécessitant environ une demi-journée de pompage). Le filament est ensuite chauffé (simple filament).

Au cours de la phase de chauffage, le signal est focalisé et centré jusqu'à obtenir une intensité optimale stable. Les gains des amplificateurs sont mesurés au début de chaque journée d'analyse. Les mesures de bruit de fond (30 secondes d'acquisition) sont également effectuées en début de chaque analyse. Les mesures sont réalisées en mode statique, et correspondent à un

bloc de 15 cycles (1 cycle = 60 intégrations ; 1 seconde par intégration). Les interférence du Rb sont corrigées par la mesure du ^{85}Rb et du rapport $^{87}Rb/^{85}Rb$ = 0,386. La correction du fractionnement instrumental est effectuée en utilisant la loi exponentielle, et le rapport $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0,1184. L'analyse du standard NBS 987 permet de contrôler et corriger la valeur des rapports isotopiques recherchés. La précision des mesures réalisés est comprise entre 1.10^{-5} et 6.10^{-5}.

6. Chimies séparatives

En amont d'une session de mesures des rapports isotopiques, la purification des échantillons est nécessaire pour isoler l'élément étudié du reste de l'échantillon afin de limiter les interférences. L'isolation de l'élément étudié permet également d'assurer une bonne ionisation de l'élément lors de mesures par TIMS. La chromatographie ionique est un procédé physico-chimique qui permet de séparer les différents ions dans une solution. La colonne chromatographique est préparée en y introduisant une quantité précise de résine (Fig. 37). La résine peut être cationique (rétention des cations sur la phase solide) ou anionique (rétention des anions sur la phase solide). L'échantillon est ensuite introduit en haut de la colonne. Par l'ajout d'éluants (différents acides et différentes molarités) et leur écoulement gravitationnel, les ions présents dans l'échantillon migrent à travers la colonne. Les ions présents initialement dans l'échantillon se déplacent à différentes vitesses en fonction de leur affinité d'adsorption (selon leur masse et leur coefficient de partage) sur la phase solide (résine). Les différentes fractions de la solution éluée sont récupérées à la sortie de la colonne à différents pas de temps (Fig. 38).

La purification des échantillons par chromatographie ionique est une technique lente et sensible nécessitant une forte précision. Cette technique s'appuie sur le coefficient de partage des éléments, qui varie en fonction des conditions (e.g. type de résine, température, molarité des acides). L'élution des éléments peut donc être différente d'une session de chimie à l'autre si les conditions changent, même légèrement.

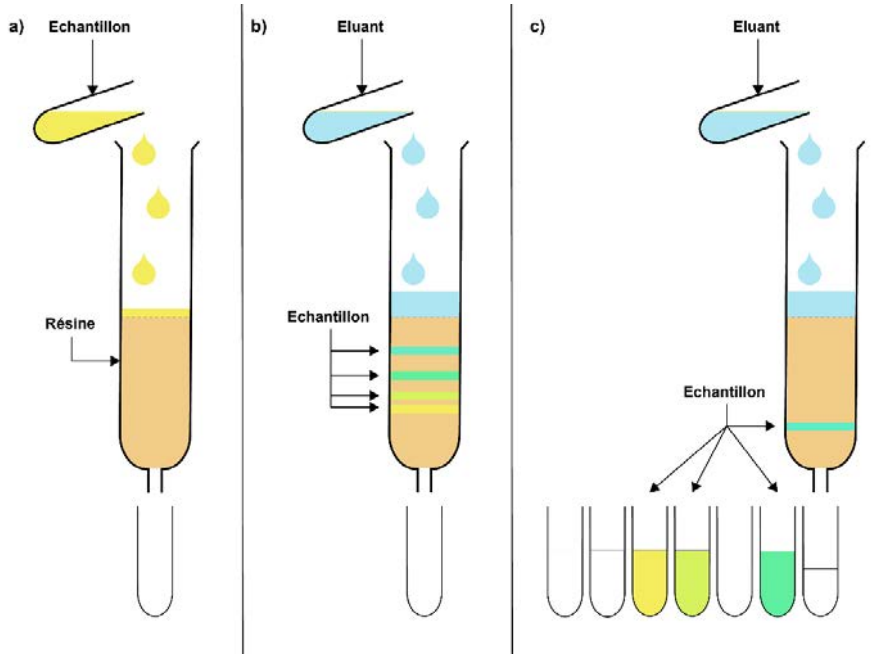


Fig. 37 : Schéma du procédé de chromatographie ionique : a) insertion de l'échantillon dans la colonne contenant la résine, b) début de l'élution et c) récupération des différentes fractions de l'échantillon

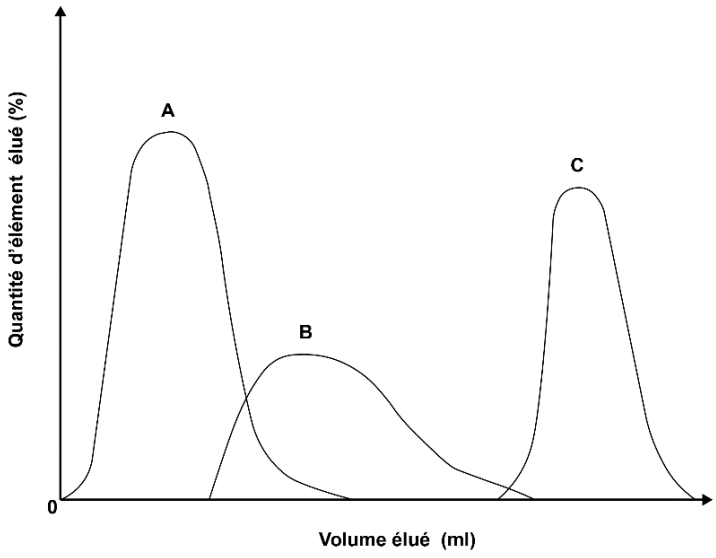


Fig. 38 : Exemple de chromatogramme montrant la variation de la quantité éluée des éléments (A,B et C) composants un échantillon en fonction du volume élué.

Afin de contrôler la qualité de la procédure de purification chimique (éventuelles pollutions extérieures à l'échantillon, rendements) des standards internationaux de composition isotopique connue et des « blancs » (pas d'insertion d'échantillon dans la colonne, uniquement les éluants) sont inclus dans les séries d'échantillons.

Au cours de l'élution dans la colonne chromatographique, les processus d'adsorption et de désorption du Mg et du Ca causent un fractionnement isotopique cinétique de leurs isotopes respectifs (Chang *et al.*, 2003). Pour contrôler cet éventuel biais, les échantillons sont analysés pour vérifier la quantité récupérée de l'élément étudié (rendement > 90%).

6.1. Chimie séparative du Mg

Le protocole utilisé pour la chimie séparative du Mg est adapté de Bolou-Bi *et al.* (2009). Une aliquote de l'échantillon d'intérêt contenant environ 30 µg de Mg est introduite dans une colonne contenant 2 ml de résine anionique AG®-MP-1M (Tableau 18). Cette première étape permet d'éliminer le fer, le zinc, le titane, le cuivre et le chrome. Ensuite, l'échantillon est introduit dans une colonne contenant 1 ml de résine cationique AG®-50W-X12 puis dans une colonne contenant 2 ml de résine cationique AG®-50W-X12 (Tableaux 19 et 20). Ces deux étapes permettent de séparer le magnésium des autres cations de l'échantillon.

Tableau 18 : Première étape de la chimie séparative du magnésium.

Résine	Etapes	Eluants	Volume (ml)
AG®-MP-1M (2ml)	Nettoyage de la résine	EUP [a]	20
		HNO3 0.5M [b]	20
		EUP	20
		HNO3 0.5M	20
		EUP	20
		HNO3 0.5M	20
	Conditionnement de la résine	EUP	20
		HCl 7M [c]	20
	Chargement de l'échantillon	Echantillon dans HCl 7M	0,5
	Collecte de Mg	HCl 7M	7,5
	Nettoyage de la résine	EUP	20
		HNO3 0.5M	20

[a] EUP : Eau Ultra Pure

[b] HNO3 : acide nitrique

[c] HCl : acide chlorhydrique

Tableau 19 : Deuxième étape de la chimie séparative du magnésium.

Résine	Etapes	Eluants	Volume (ml)
AG®-50W-X12 (1ml)	Nettoyage de la résine	HCl 7M [a]	5
		EUP [b]	5
		HNO3 0.05M [c]	5
	Conditionnement de la résine	HNO3 1M	5
	Chargement de l'échantillon	Echantillon dans HNO3 1M	0,4
	Poubelle	HNO3 1M	12,6
	Collecte de Mg	HNO3 1M	11
	Nettoyage de la résine	EUP	5
		HCl 7M	5

[a] HCl : acide chlorhydrique

[b] EUP : Eau Ultra Pure

[c] HNO3 : acide nitrique

Tableau 20 : Troisième étape de la chimie séparative du magnésium.

Résine	Etapes	Eluants	Volume (ml)
AG®-50W-X12 (2ml)	Nettoyage de la résine	HCl 7M [a]	5
		EUP [b]	5
		HNO3 0.05M [c]	5
	Conditionnement de la résine	HNO3 1M	10
	Chargement de l'échantillon	Echantillon dans HNO3 1M	0,4
	Poubelle	HNO3 1M	28,6
	Collecte de Mg	HCl 4M	3
	Nettoyage de la résine	EUP	5
		HCl 7M	5

[a] HCl : acide chlorhydrique

[b] EUP : Eau Ultra Pure

[c] HNO3 : acide nitrique

6.2. Chimie séparative du Ca

Une aliquote de l'échantillon d'intérêt contenant environ 40 µg de Ca est mélangée à une solution de Double Spike ^{42,43}Ca de composition isotopique connue. Le Double Spike est essentiel pour pouvoir corriger le biais de masse instrumental sur le TIMS. Pour 1µg de Ca, il est utilisé 15mg de solution de Double Spike (DS), ce qui représente environ 90% des isotopes 42 et 43 dans le mélange final. Après équilibration des échantillons et du DS sur plaques chauffantes, les échantillons sont évaporés puis repris dans 1 ml de HNO_3 2N en vue de leur introduction sur le système de purification Prepfast ESI. La purification des échantillons se fait selon un protocole automatisé résumé dans le tableau ci-dessous. Ce protocole permet une séparation du calcium des éléments de la matrice avec un rendement supérieur à 90% et un blanc analytique de l'ordre de 1-10 ng.

Tableau 21 : Etapes de la chimie séparative du calcium sur PrepFast.

Etape	Volume	Flow Rate	Eluant
Conditionnement	5 mL	2 mL/min	$HN0_3$ 2N
Introduction	1 mL	2 mL/min	HNO_3 2N
Elution Matrice	3 mL	2 mL/min	HNO_3 2N
Elution Sr	14 mL	1 mL/min	HNO_3 5N
Elution Ca	7 mL	1 mL/min	HCl 0.1N
Rinçage colonne	3 mL	10 mL/min	HNO_3 2N

6.3. Chimie séparative du Sr

Les compositions isotopiques en Sr ont été mesurées soit à l'IPGP soit au CRPG. Les protocoles utilisés reposent sur le même principe de chromatographie ionique et sont relativement proches. Le protocole utilisé à l'IPGP est détaillé ci-après ; la principale différence est l'utilisation de HNO_3 2N pour l'élution au CRPG.

Une aliquote de l'échantillon contenant environ 200 ng de Sr est introduite dans une colonne contenant 200 µl de résine cationique Sr-spec (Tableau 22). Les résines sont à usage unique.

Tableau 22 : Etapes de la chimie séparative du strontium.

Résine	Etapes	Eluants	Volume (ml)
Sr spec (200µl)	Nettoyage de la résine	HNO3 5M	2,5
		EUP	5
		HCl 3M	2,5
		EUP	5
		EUP	5
	Conditionnement de la résine	HNO3 3M	0,5
	Chargement de l'échantillon	Echantillon dans HNO3 3M	0,1
	Poubelle	HNO3 3M	0,1
		HNO3 3M	0,1
		HNO3 3M	4
		HNO3 3M	4
		HNO3 3M	4
		HNO3 3M	4
	Collecte de Sr	EUP	1
		EUP	1

Références bibliographiques

Birck, J.L., 1986. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb- Sr chronology. Chemical geology 56, 73-83.

Bolou-bi, E., 2009. Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium: Approche isotopique. In. Nancy 1.

Bolou-Bi, E., Vigier, N., Brenot, A., Poszwa, A., 2009. Magnesium Isotope Compositions of Natural Reference Materials. Geostand. Geoanal. Res. 33, 95-109.

Brêthes, A., Brun, J.-J., Jabiol, B., Ponge, J., Toutain, F., 1995. Classification of forest humus forms: a French proposal. In, Annales des Sciences Forestières. EDP Sciences, pp. 535-546.

Chang, V.T.C., Makishima, A., Belshaw, N.S., O'Nions, R.K., 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 18, 296-301.

Duchaufour, P., 1965. Traité de Pédologie. Maison rustique, Paris.

Galy, A., Belshaw, N.S., Halicz, L., O'Nions, R.K., 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry 208, 89-98.

Galy, A., Yoffe, O., Janney, P.E., Williams, R.W., Cloquet, C., Alard, O., Halicz, L., Wadhwa, M., Hutcheon, I.D., Ramon, E., Carignan, J., 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 18, 1352-1356.

Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nägler, T.F., 2002. Measurement of calcium isotopes (δ44Ca) using a multicollector TIMS technique. International Journal of Mass Spectrometry 220, 385-397.

Heuser, A., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Wombacher, F., 2016. Analytical methods. In, Calcium Stable Isotope Geochemistry. Springer, pp. 23-73.

Jamagne, M., 1967. Triangle des textures de l'Aisne. Bases et techniques d'une cartographie des sols, Versailles, INRA 18.

Paucot, H., Martine, P.-G., Jean-Michel, M., Emmanuelle, P., 2010. ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence–spectrométrie de masse. Ed. Techniques Ingénieur.

Satoo, T., Madgwick, H., 1982. Forest biomass, Martinus Nijhoff, The Hague (Netherlands). In. Junk Publishers.

Vroon, P., Van Der Wagt, B., Koornneef, J., Davies, G., 2008. Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICPMS. Analytical and bioanalytical chemistry 390, 465-476.

Walder, A.J., Freedman, P.A., 1992. Communication. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 7, 571-575.

WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103.

CHAPITRE 3

Chapitre 3 : Long-term effects of forest liming on mineral soil, organic layer and foliage chemistry: insights from multiple beech experimental sites in Northern France.

Ce chapitre traite de l'effet à long terme de l'amendement calco-magnésien sur les pools de nutriments (biomasse aérienne, humus et pools échangeables du sol) et le fonctionnement de cinq hêtraies du nord de la France (Coat-an-Hay, Darney, Fougères, Humont et Potées), en s'appuyant sur des approches conventionnelles

Article publié dans *Forest Ecology and management,* 409 (2018), 872-889.

Long-term effects of forest liming on mineral soil, organic layer and foliage chemistry: insights from multiple beech experimental sites in Northern France.

Mélanie Court[1], Gregory van der Heijden[1], Serge Didier[1], Claude Nys[1], Claudine Richter[2], Noémie Pousse[2], Laurent Saint-André[1] and Arnaud Legout[1]*

1: INRA, UR 1138 BEF, F-54280 Champenoux, France

2: ONF, Département RDI, F-77300 Fontainebleau, France

* Corresponding author: arnaud.legout@inra.fr

Abstract

Most forest ecosystems grow on acid and nutrient poor soils. In many cases, a slow degradation of forest soil chemical fertility due to increasing external pressures (decreasing atmospheric inputs, intensification of biomass harvesting and silvicultural practices) has been observed and is a growing concern in the international forest community. When the pressure endured by low fertility forest ecosystems is too intense, nutrient losses and ecosystem function losses may occur, forest decline being the ultimate stage of this process. In such cases, forest liming with a carbonate product is a solution to restore soil fertility and reduce soil acidity, globally improve the ecosystem functioning and compensate for nutrient losses caused by biomass harvest and exportation. However, the effects of liming on ecosystem processes and the biogeochemical cycling of nutrients in forest ecosystems are still unclear. We studied the dynamics of magnesium and calcium originating from the dissolution of liming products in the different

compartments (organic and mineral soil layers and, aboveground biomass) of five long-term (20 to 40 years) monitoring beech (Fagus sylvatica L.) plots located in Northern France from ecosystem magnesium and calcium budgets.

Compared to the control plots, soil exchangeable pools of Mg and Ca in the 0-15cm mineral soil layer increased during the first decade after liming but these differences rapidly decreased after 20 to 30 years. The effect of liming on foliar concentrations and tree growth was still observed after 40 years, most probably because the biological cycling of these elements was more dynamic in the limed plots. Liming increased the decomposition rate of the soil organic layer but the pools of Mg and Ca in this layer remained relatively stable over time, probably because Mg and Ca concentrations in foliage and litterfall increased after the liming. Liming effects varied between sites depending on the liming product and amount, and the initial chemical fertility level of the soil. Although liming operations may help improve forest soil fertility, they may also generate nutrient deficiencies and/or imbalances for nutrients that are poorly available in the soil. The planning of liming operations therefore necessitates a thorough soil chemical fertility diagnosis.

Keywords

Calcium, magnesium, soil fertility, liming, ecosystem sustainability, biogeochemical cycling

1. Introduction

In forest ecosystems, elevated atmospheric inputs of inorganic sulphur and nitrogen may contribute to the acidification of the soil. Sulphate and nitrate inputs, if not immobilized in soils (microorganisms, uptake by plants, retained on soil constituents) are leached below the rooting zone accompanied by cations (including nutrient cations: Ca, Mg and K), which contributes to the degradation of chemical fertility and pH buffer capacity of the soil (Reuss and Johnson, 1986). This leads to an accelerated acidification of the soil (Schulze, 1989; Dambrine *et al.*, 1998) and to tree nutrition disorders (Jonard *et al.*, 2015). High levels of acid deposition in the past have strongly contributed to the degradation of tree mineral nutrition in Europe (Lefèvre, 1997; Dambrine *et al.*, 1998; Dupouey *et al.*, 1998; Poszwa *et al.*, 1998; de Vries *et al.*, 2003; Jandl *et al.*, 2004; Vuorenmaa, 2004; Rogora *et al.*, 2006; Boxman *et al.*, 2008; Pannatier *et al.*, 2011; van der Heijden *et al.*, 2011; Lequy *et al.*, 2013; Jonard *et al.*, 2015) and North America (Johnson *et al.*, 1988; Federer *et al.*, 1989; Hedin and Likens, 1996; Lawrence *et al.*, 1997; Huntington *et al.*, 2000; Bailey *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2008; Bedison and Johnson, 2010). In those parts of the world, emissions and deposition of acidifying agents reached a maximum during the 1970s for sulfur or the 1980s for nitrogen.

Since the 1980s, regulations have led to the reduction of emissions of sulphur and nitrogen air pollutants in Europe and North America. Although S deposition has decreased widely in North America and in Europe, forest soil acidification and forest soil fertility degradation remains a major concern because (i) the reduction of N emissions has been small compared to S (Vuorenmaa *et al.*, 2017) and in many cases, N deposition has remained high (Schöpp *et al.*, 2003; Rogora *et al.*, 2006; Boxman *et al.*, 2008), (ii) decreasing atmospheric deposition rates of Mg and Ca have been observed (Likens *et al.*, 1998) and (iii) the increasing demand for bio-energy and “environmental friendly” materials has led to the intensification of silvicultural practices (e.g. shorter rotations and whole-tree harvesting) (Ranger *et al.*, 2011; Achat *et al.*, 2015; Pyttel *et al.*, 2015; Thiffault *et al.*, 2015). Moreover, the accumulation of deposited inorganic N and the mobilization of adsorbed inorganic S pools in the soil accumulated during the period of high SO_4 deposition may pose a threat to ecosystems (van der Heijden *et al.*, 2011). All these pressures may either reinforce the acidification process or delay the natural recovery in anthropogenically acidified forest ecosystems, especially those growing on low chemical fertility soils. Understanding how these pressures impact forest ecosystems and their resilience and how remediation methods may restore degraded soil fertility are major concerns in order to better predict the sustainability of these ecosystems in the context of global change.

Liming may be used to decrease soil acidity, maintain or restore forest soil fertility and improve tree nutrition. In Northern and Central Europe, large-scale terrestrial liming with Ca and Mg carbonates was initiated in the 1980s to mitigate soil and stream acidification caused by acid depositions, and to improve forest nutrition and stream biodiversity. In France, liming is not a common forestry practice and has mainly been carried out in cases of severe soil acidification where tree nutrition and health was threatened. As a consequence, the soils of many forest ecosystems in France have remained acidic and/or acidification has remained an on-going process compared to other regions in Europe where liming was practiced. Many studies dealing with the effects of dolomitic liming on forest ecosystems have been carried out with sometimes contrasting conclusions.

Liming operations are expected to enhance the biological activity of the soil and thus enhance organic matter decomposition (Marschner and Wilczynski, 1991; Geissen and Brümmer, 1999; Vuorenmaa *et al.*, 2017). However, some studies have reported no liming effect (Baath *et al.*, 1980; Smolander *et al.*, 1996) or a decreased decomposition rate after liming (McCay *et al.*, 2013). Soil biological activity and community may be affected by liming (Balland-Bolou-Bi and Poszwa, 2012; Clivot *et al.*, 2012; Lepleux *et al.*, 2013; Moore *et al.*, 2013), or not (Lepleux *et al.*, 2013; Moore, 2014). Liming operations are also expected to improve tree nutrition and growth. Contrastingly in an experimental site in Pennsylvania, 23 years after a dolomitic liming, Long *et al.* (2011) showed both negative and positive effects of liming on tree growth depending on the tree species. Findings on topsoil fertility and tree nutrition reach a better consensus with generally positive effects of liming at short (Huettl, 1989; Wilmot *et al.*, 1996; Burke and Raynal, 1998; Meiwes *et al.*, 2002; Moore and Ouimet, 2014) and long term (Bakker, 1998; Moore *et al.*, 2012; Forey *et al.*, 2015; Long *et al.*, 2015). Despite these studies, the long-term dynamics and impacts of liming on the biogeochemical cycling of forest ecosystems is still poorly understood and few studies dealing with the long term effects of liming have focused simultaneously on the different ecosystem compartments (mineral soil, soil organic layer, tree). Many questions regarding the dosage and the duration of liming effects, the fate and the residence time of applied elements in the soil plant system remain to be addressed.

The objectives of the present study focusing on five permanent beech (*Fagus sylvatica* L.) plots in Northern France are to (i) characterize and understand the long-term dynamics of Mg and Ca released from liming products in the mineral soil profile, the organic layer and the aboveground biomass and ii) define and quantify the ecosystem response (fertility, acidification, tree nutrition) to liming. For this, we used the data from a network of monitored

limed/fertilized forest plots in France.

2. Material and methods

2.1. Study Sites

Five experimental liming sites in pure beech stands and located in the northern part of France were selected for the present study: Humont, Coat-an-Hay, Potées, Darney and Fougères. The sites were selected to cover a wide range of soil and climatic conditions. The Coat-an-Hay and Fougères sites are located in Brittany (oceanic climate). The Darney and Humont sites are located in the Vosges Mountains (semi-continental climate). The Potées site is located in the Ardennes (semi-continental climate) (Fig. 39). Site elevation ranges from 185m (Fougères) to 570m (Humont). The average annual precipitation calculated over the 1995-2016 period was close to 1000 mm for all sites except for Humont which was ca 1600 mm. Precipitation was evenly distributed throughout the year for all sites. The forest stand at each site is mainly composed of European beech (*Fagus sylvatica* L.) but differ in tree age: at the time of liming tree age ranged from 9 to 97 years (Table 23). European beech stands at the Potées and Coat-an-Hay sites were both plantations. All sites are situated within state-owned forests and are managed (thinnings) following the local forest management plan. Forest inventory data was available for the Potées, Darney and Fougères sites (Table 24).

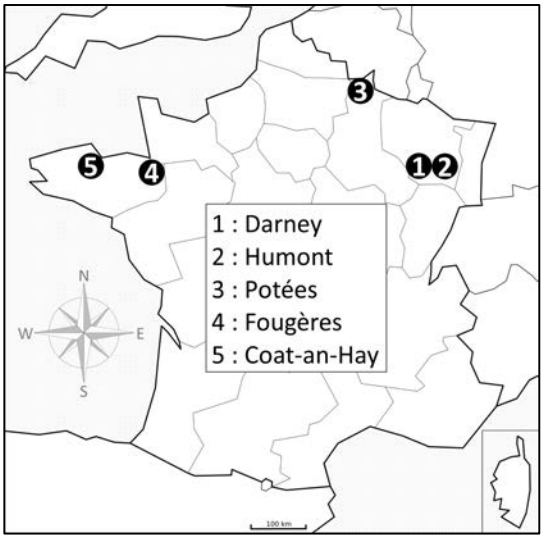


Fig. 39: Localization of the experimental sites.

Bedrock at the five sites varies from sandstone in the Vosges Mountains, shale in the Ardennes, to granodiorite (Fougères) and gneiss (Coat-an-Hay) in Brittany. The soil at the different sites is acidic and nutrient poor and soil types are similar between sites: Dystric

Cambisols or Luvic Cambisols (WRB, 2006). However, the physical and chemical properties of the soil vary between sites. At the time of the liming operation, the soil water pH (pH_{water}) values ranged from 3.8 (Fougères) to 5 (Coat-an-Hay) in topsoil (0-5cm) and from 4 (Darney) to 5 (Coat-an-Hay) in the deeper soil layer (45-60cm). The cationic exchange capacity (CEC) was below 10 $cmol_c.kg^{-1}$ for all sites. The base saturation (BS) of the soil cationic exchange capacity was the lowest at both the sites in the Vosges Mountains (Humont and Darney) (BS < 10%) in all the profile, intermediate at Fougères and Potées (BS ranging from *ca* 30% in the topsoil to *ca* 10% in depth) and highest at Coast-an-Hay with BS ranging from 20 to 50%. Soil texture was mostly silty (Silt >50%) for Potées and the sites in Brittany whereas it was mostly sandy at Darney (Sand >50%) and more clayey at Humont (Clay> 30%).

Table 23: General description of the study sites.

Sites	**Date of establishment** (years)	**Altitude** (m)	**Bedrock**	**Soils type** (WRB)	**Organic layer type** (Brethes *et al.* 1995)	**Tree age at liming** (Years)
Darney	1971	400	Sandstone	Dystric Cambisols	Moder	97
Humont	1991	570	Sandstone	Dystric Cambisols	Moder	64
Potées	1995	325	Shale	Dystric Cambisols	Moder	9
Fougères	1972	185	Granodiorite	Luvic Cambisols	Moder	58
Coat-an-Hay	1995	264	Gneiss	Luvic Cambisols	Moder	15

Table 24: General forest information on the beech stands in control and limed plots at start of the studies for Potées, Darney and Fougères. DBH= Diameter Breast Height.

Site	**Treatment**	**Year**	**Tree density** ha^{-1}	**mean DBH** *mm*	**Basal Area** $m^2.ha^{-1}$	**Tree Biomass** $ton.ha^{-1}$
Potées	Control	1996	1095.7	255.7	6.2	22.5
	$Ca/MgCO_3$	1996	1101.4	271.1	6.9	27.5
Darney	Control	1972	414.6	902.0	30.0	319.3
	$CaCO_3$	1972	387.5	833.6	24.7	261.8
Fougères	Control	1973	555.6	601.6	17.5	140.7
	$CaCO_3$	1973	516.7	606.7	15.0	134.0

The principal component analysis (described below) on soil chemical characteristics highlights the differences in soil fertility between sites (Fig. 40). The first principal component of the PCA accounts for 55.89% of the data variability and is described by ECEC (effective cationic exchange capacity), BS (base saturation), exchangeable Al content, soil C and N content, exchangeable Mn, K content and soil pH_{water}. The second principal component

(23.15%) of the PCA is described by exchangeable Mg and Ca soil content. Of all the sites, Humont appeared to have the lowest soil chemical fertility while Coat-an-Hay has the largest.

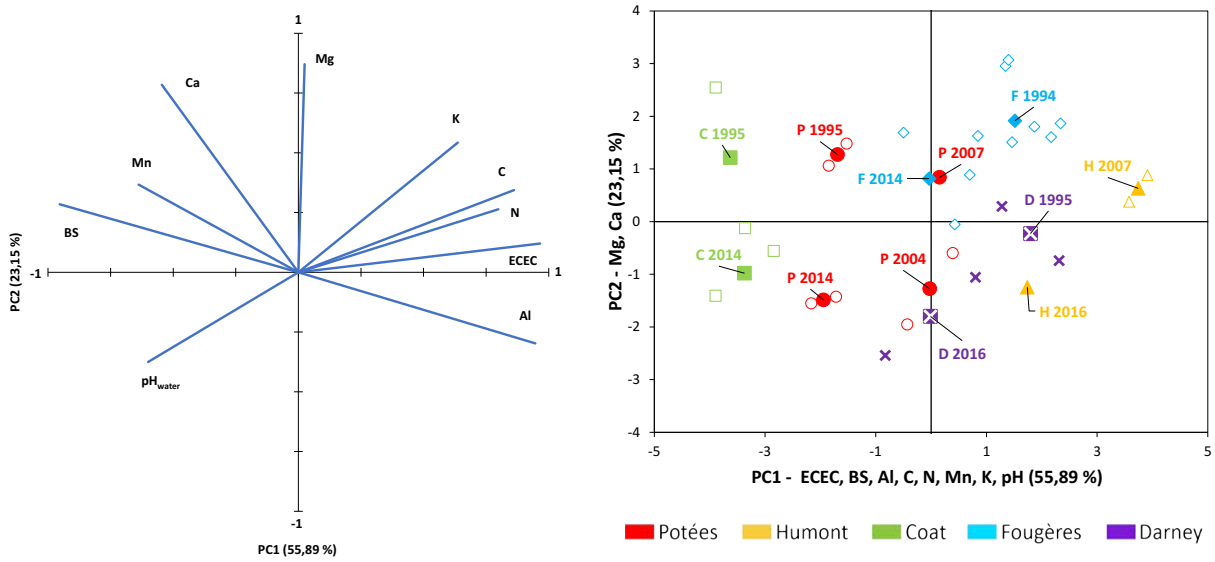


Fig. 40: Combined score and loading plot for the principal component analysis (PCA) of the soil chemical properties [0-15cm] of the control plots of the five sites. The x and the y axis respectively represent the first and the second principal components. PCA1: ECEC (17%), BS (16%), Al (16%), C (13%), N (11%), Mn (7%), K (7%) and pH (6%). PCA2: Mg (33%) and Ca (27%).

2.2. Applied liming products

At each liming-fertilization assay site a similar experimental design was set up prior to the liming operation (Table 25). Replicated plots (2 Ca/$MgCO_3$ at Potées, Coat-an-Hay and Humont; 1 $CaCO_3$, 1 $CaCO_3$+MgO, 1 NPKCa and 1 NPKCa+MgO at Darney and 4 $CaCO_3$, 2 NPKCa and 2 NPKCa+MgO at Fougères) were assigned for each treatment (control, limed and fertilized plots). Sampling subplots were then defined at the center of each plot to avoid edge effects and all the measurements and samplings were done within these subplots. The plot and subplot sizes are described in Table 25.

The liming products and the applied amounts (Table 25) were adapted at each site in relation to the soil physical and chemical properties and tree nutrient requirements. The granulometry of the applied liming products was <2mm and the products were manually applied (2 to 3 cross passages to homogenize the product application).

Table 25: Description of the treatment plots at each site, sampling subplots and applied liming products. The sampling subplots were centered within plots.

Sites	Year of liming	Treatments$_{year}$	Number of plots	Plot size		Subplot size		Amount of applied elements	Form
				(m x m)	(ha)	(m x m)	(ha)	(kg.ha^{-1})	
Darney	1971 (except MgO in 2006)	Control	2	55 x 55	0,3	40 x 40	0,16	Ca: 1070	Carbonate
		$CaCO_{3\ 1971}$	1					Mg: 90	Oxyde
		$CaCO_{3\ 1971}$ + *MgO_{2006}	1					N: 200	Ammonitrate
		$NPKCaCO_{3\ 1971}$	1					P: 105	Slags
		$NPKCaCO_{3\ 1971}$ + *MgO_{2006}	1					K: 106	Sulfate
Humont	1991	Control	2	100 x 100	1	80 x 80	0,64	Ca: 541	Carbonate
		$Ca/MgCO_{3\ 1991}$	2					Mg: 228	Carbonate
Potées	1995	Control	2	125 x 90	1,125	100 x 70	0,7	Ca: 543	Carbonate
								Mg: 120	Carbonate
		**$Ca/MgCO_{3\ 1995}$	2					P: *unknown*	*unknown*
								K: *unknown*	*unknown*
Fougères	1973 (except MgO in 2006)	Control	4	40 x 40	0,16	30 x 30	0,09	Ca: 1070	Carbonate
		$CaCO_{3\ 1973}$	4					Mg: 90	Oxyde
		$NPKCaCO_{3\ 1973}$	2					N: 200	Ammonitrate
		$NPKCaCO_{3\ 1973}$ + *MgO_{2006}	2					P: 65	Supertriple
								K: 106	Sulfate
Coat-an-Hay	1995	Control	2	64 x 110	0,7	60 x 30	0,18	Ca: 543	Carbonate
		**$Ca/MgCO_{3\ 1995}$	2					Mg: 120	Carbonate

* Renomag®, TIMAC (trade name)
** Resilvert®, MEAC (trade name)

$CaCO_3$ and $Ca/MgCO_3$ treatments. At Fougères and Darney, the liming operation consisted of a single application of commercial calcium carbonate ($CaCO_3$), applied in 1971 on two replicated plots at Darney (1070 kg.ha^{-1} Ca) and in 1973 on four replicated plots at Fougères (1070 kg.ha^{-1} Ca). Additionally, in 2006, a product composed of magnesium oxide (MgO) (Renomag®, TIMAC) was applied in one of the $CaCO_3$ replicate plots at Darney (90kg.ha^{-1} Mg). At Humont, the liming operation consisted of a single application of dolomitic limestone applied in 1991 (541 kg.ha^{-1} Ca; 228 kg.ha^{-1} Mg) on two replicated plots. At Potées and Coat-an-Hay, a commercial product (Resilvert®, MEAC) mainly composed of dolomitic limestone (with P and K additives at Potées) was applied in 1995 (543 kg.ha^{-1} Ca; 120 kg.ha^{-1} Mg) on two replicated plots per site.

NPKCa(Mg) treatments. At Fougères and Darney, the liming-fertilization assay included additional plots which were fertilized with a product containing NPKCa: i) four replicated plots Fougères (200 kg.ha^{-1}N, 65 kg.ha^{-1}P, 106 kg.ha^{-1}K and 1070 kg.ha^{-1}Ca) and ii) two replicated plots at Darney (200 kg.ha^{-1}N, 105kg.ha^{-1}P, 106 kg.ha^{-1}K and 1070 kg.ha^{-1}Ca) (Table 25). Additionally, in 2006, a product composed of magnesium oxide (MgO) (Renomag®, TIMAC) was applied in one $CaCO_3$ and one NPKCa replicate plots at Darney and in two NPKCa replicate plots at Fougères (90kg.ha^{-1} Mg).

Plots limed with a $CaCO_3$ carbonate are hereafter referred to as "$CaCO_3$" plots and plots limed with a dolomitic carbonate are referred to as "Ca/$MgCO_3$". Control plots are referred to as "Ctl". Finally plots limed with a NPKCa treatment are referred to as "NPKCa" plots.

2.3. Monitoring of the limed and control plots

To avoid border effects, a subplot was defined within each limed and control plot to sample the organic layer, mineral soil layers and green beech tree leaves. Samples were collected before the liming operation in all plots and at different dates after the application of the liming product. The type of sample (organic layer, mineral soil and green leaves) and the corresponding sampling dates are detailed in Annexe 1 (Fig. S1). The physical and chemical analysis of the different samples was performed directly after sampling.

Organic layer. The organic layer samples were collected using a 31.5×31.5 cm frame. Three replicated samples were collected in each plot. The dry weight of the organic layer was measured for all replicates after oven-drying (35°C). Samples were milled and the three replicates were bulked together (one composite sample per plot). C and N content was measured with a Thermo Quest NCS 2500. P, Mg, Ca and K content was determined by ICP-AES after sample digestion with 50% nitric acid. Results represent the total amounts of nutrients in the organic layer.

Mineral soil. Mineral soil samples were collected at different depths with a soil auger (15cm long helical auger for soil samples collected before 2000 and 15cm long, 8cm diameter cylindrical auger for samples collected after 2000). Three replicated soil profiles were sampled in each plot and a composite sample was generated for each sampled depth. Soil samples were air-dried and sieved (2 mm). Soil physical and chemical properties were analyzed by the INRA-ARRAS laboratory : humidity (NF ISO 11465), soil granulometric distribution (NF X 31-107), pH_{water} (soil water pH – 1:5 soil to water volume ratio) and pH_{KCl} (soil KCl pH – 1:5 soil to 0.1 $mol.L^{-1}$ KCl reagent volume ratio) (NF ISO 10390) , C and N content, cationic exchange capacity (Metson method), cobaltihexamine (2.5 g of soil in a 50mL of a 50 $mmol_c$.L-1 $Co(NH_3)_6^{3+}$ reagent) extracted exchangeable pools (Mg, Ca, K, Na, Al, H, and Mn) (NF X 31-130), soil total pools by hydrofluodric acid digestion (Mg, Ca, K, Na, Si, Al, Fe, Mn and P) (NF X 31-147).

Green tree leaves. Green leaves were sampled with a rifle at the end of the vegetation season (late august) from 3 branches in the top of the canopy collected from 3 dominant trees. A composite sample was generated for each plot. The nutrient content in green leaves was measured after oven-drying (65°C) and sample milling: C and N content was measured with a

Thermo Quest NCS 2500. P, K, Ca, Mg, S, Mn content was determined by ICP-AES after sample digestion with 50% nitric acid. Results represent the total amounts of nutrients in foliage.

Tree growth. Nutrient pools in leaves, branches and trunk (mineral mass) were determined following a procedure based on the method described by Satoo and Madgwick (1982). Tree biomass and nutrient immobilization in aboveground biomass was estimated at the Potées, Fougères and Darney sites from trees sampled during a thinning operation which was carried out respectively in 2004, 2003 and 1999. The sampled trees were selected to represent the range of tree circumferences in each plot. At Potées, 14 trees were sampled in the control plot and 14 trees in the $Ca/MgCO_3$ plot. At Darney, 8 trees were sampled in the control plot and 14 trees in the $CaCO_3$ plot. At Fougères, 12 trees were sampled in the control plot and 4 trees were sampled in a NPKCa plot in 2000 which was damaged from the Lothar storm in December 1999.

The different compartments of the trees were sampled differentiating branches from the trunk and the different branch and trunk diameters (<1cm, between 1 and 4 cm, between 4 and 7 cm, > 7 cm). The fresh biomass of each compartment was weighed in the field after felling. Biomass moisture content of each compartment was measured from an aliquot biomass sample after oven-drying at 65°C. The chemical composition in each compartment was measured from a second aliquot sample which was oven-dried at 65°C, milled and digested with 50% nitric acid before being analyzed by ICP-AES for the following elements: S, P, K, Ca and Mg. C and N content was measured with a Thermo Quest NCS 2500. From the biomass and chemical composition data, the total amount of immobilized nutrients in each sampled tree (mineral mass) was computed.

Biomass and mineral mass allometric models (equations predicting biomass or mineral mass of a given nutrient in the tree from its circumference at breast height) were established: mineral mass = $a\times(\text{Circumference}_{1.30m})^b$, where a and b are the adjusted parameters for the sampled trees. Forest inventories (including all trees in each plot) were carried out at different dates over the monitoring period at Potées, Fougères and Darney. No forest inventories were carried out at the Humont and Coat-an-Hay. The immobilization flux of Mg and Ca in the aboveground biomass was estimated by applying the mineral mass allometric models at the different forest inventory dates. The excess immobilization of Mg and/or Ca in the limed plots was estimated by subtracting from the Mg and/or Ca immobilization flux in the limed plots the immobilization flux in the control plots.

2.4. Data and statistical analysis

The average and the standard deviation were calculated for each treatment and each sites. The differences between the limed and control plots were expressed as standardized differences $Limed_{STD}$ (expressed in %) as follows (Equation 5):

(5) $$Limed_{STD} = \frac{Limed(t) - Control(t)}{Control(t)} \times 100$$

where *Limed(t)* is the variable of interest measured in the limed plot at time t and *Control(t)* is the variable of interest measured in the control plot at time t.

A principal component analysis (PCA, XLSTAT) was performed on the soil chemical properties of the [0-15 cm] mineral soil layer of the control plots of the five sites to identify the main variables that discriminate the sites. The deeper soil layers were excluded from this analysis to avoid introducing depth variations into the principal components. Observations were scaled to account for the differences in number of sampling dates between sites and the difference in sample replication at each site and sampling date. The principal components obtained for the control plots were then used to plot the 0-15 cm mineral soil layer observations from the liming plots at each sampling date.

3. Results

3.1. Long-term trends in the control plots

3.1.1. Foliar nutrient concentrations

Only small changes in foliar concentrations in the control plots were observed over time (Fig. 41 and Table 26). The only observed trends were i) a decrease of foliar Mg concentration at Darney (from 0.9 $g.kg^{-1}$ in 1973 (standard deviation < 0.1) to 0.4±0.1 $g.kg^{-1}$ in 2014), ii) a decrease of the foliar K concentration at Fougères (from 11.4 $g.kg^{-1}$ in 1974 to 7.0±0.8 $g.kg^{-1}$ in 2014) and, iii) a strong decrease of the foliar P concentration at all sites except Potées between the 1970s and the 2010s (*e.g.* from 3.0±0.2 to 1.1±0.1 $g.kg^{-1}$ at Darney and from 1.8 to 1.1±0.1 $g.kg^{-1}$ at Fougères).

Over the entire monitoring period, the foliar concentrations of Ca, Mg and P were below the optimal levels defined by Jabiol *et al.* (2009) (7.0 $g.kg^{-1}$ for Ca, 1.6 $g.kg^{-1}$ for Mg and P) but varied strongly between sites. The Humont site showed the lowest Mg and Ca foliar concentrations (on average from 2005 to 2014 1.7±0.3 $g.kg^{-1}$ Ca and 0.6±0.1 $g.kg^{-1}$ Mg) while

the Coat-an-Hay site showed the highest (on average from 1995 to 2014 4.7±0.6 g.kg^{-1} Ca and 1.3±0.4 g.kg^{-1} Mg). The foliar Mg concentrations at the Darney, Potées and Humont sites were close to or below the deficiency level defined by Jabiol *et al.* (2009). For all sites, the foliar P concentrations were close to the deficiency level (1.0 g.kg^{-1}) and were the lowest at the Coat-an-Hay site (on average from 1995 to 2014 1.1±0.1 g.kg^{-1}) (Fig. 41 and Table 26). Foliar K concentrations were above the optimal level (7.6 g.kg^{-1}) at Fougères (on average from 1974 to 2014 8.2±1.4 g.kg^{-1}), Humont (on average from 2005 to 2014 9.4±0.9 g.kg^{-1}) and Darney (on average from 1973 to 2014 9.7±0.9 g.kg^{-1}) and below or close to the optimal level at Potées (on average from 1995 to 2014 6.6±0.9 g.kg^{-1}) and Coat-an-Hay (on average from 1995 to 2014 7.7±1.2 g.kg^{-1}) (Fig. 41 and Table 26). Foliar N concentrations were above the optimal level (21.0 g.kg^{-1}) at all the sites except Darney (on average from 1973 to 2014 19.2±1.2 g.kg^{-1}).

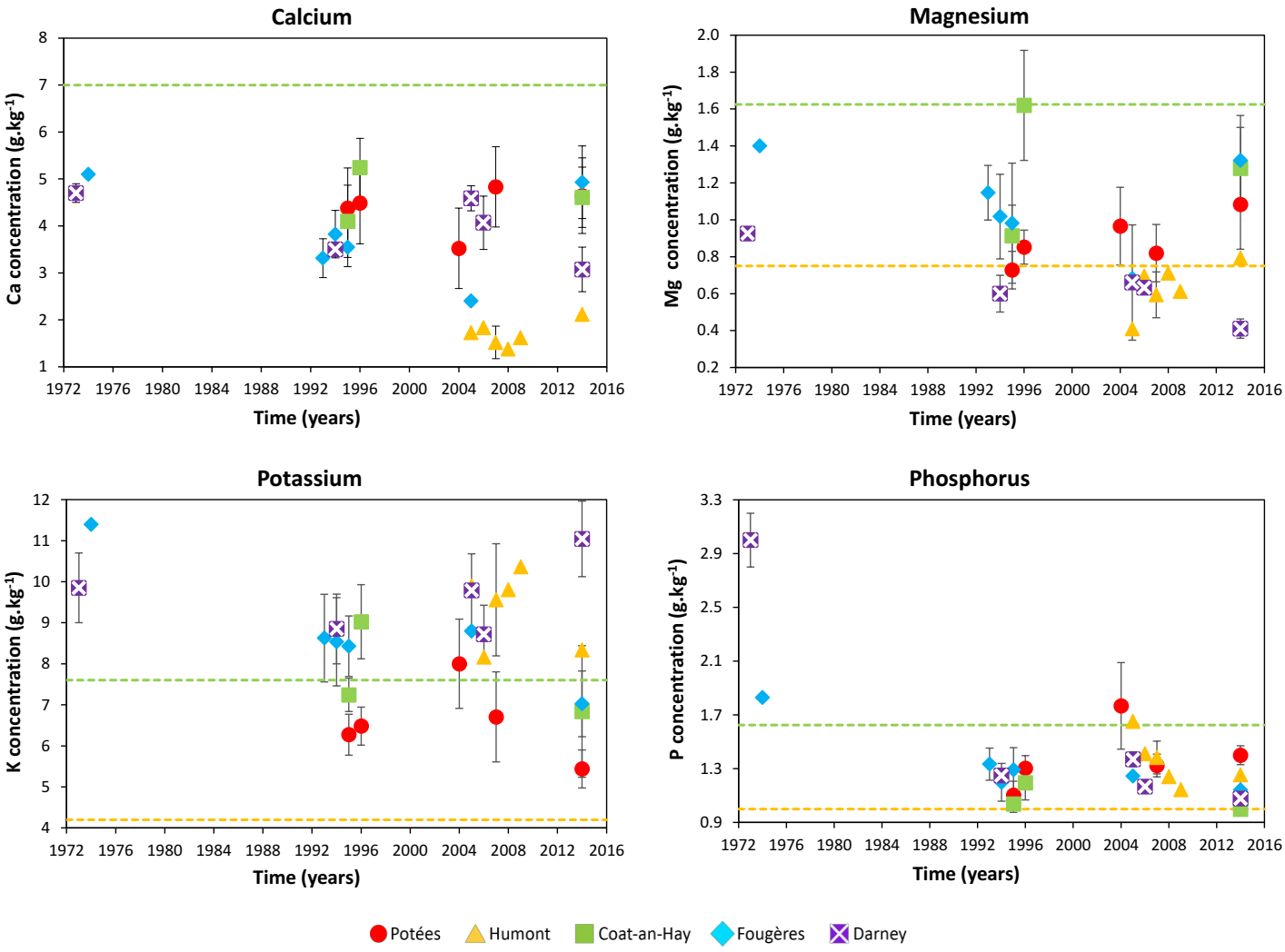


Fig. 41: Evolution of the foliar concentrations over the 1972-2016 period for the control plots of the studied sites. Horizontal dashed lines indicate the optimal (green) and deficiency levels (yellow) defined by Jabiol et al. (2009) (no deficiency level defined for Ca).

Table 26: Average foliar concentrations for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic.

Sites	Treatments	Years	n	C		N		P		K		Ca		Mg		Mn	
				($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)	
Potées	Pre-treatment	1995	n=4			23,0	*1,9*	1,1	*0,1*	6,3	*0,5*	4,4	*0,9*	0,73	*0,1*		
	Control	1996	n=4			24,0	*2,6*	1,3	*0,1*	6,5	*0,5*	4,5	*0,9*	0,85	*0,1*	4,0	*0,7*
		2004	n=14	490,1	*7,0*	30,3	*2,6*	1,8	*0,3*	8,0	*1,1*	3,5	*0,9*	0,97	*0,2*		
		2007	n=10	503,7	*4,6*	23,8	*1,6*	1,3	*0,1*	6,7	*1,1*	4,8	*0,9*	0,82	*0,2*	3,7	*0,8*
		2014	n=2					1,4	*0,1*	5,4	*0,5*	4,6	*0,8*	1,08	*0,2*	3,5	*0,3*
	Pre-treatment	1995	n=4			22,8	*0,7*	1,1	*0,0*	6,2	*0,2*	4,9	*0,7*	0,78	*0,1*		
	$Ca/MgCO_3$	1996	n=4			23,8	*0,8*	1,3	*0,0*	6,0	*0,8*	6,0	*0,8*	1,03	*0,1*	3,6	*1,0*
		2004	n=14	489,3	*4,6*	29,8	*2,5*	1,8	*0,2*	7,9	*0,9*	5,5	*0,9*	1,57	*0,3*		
		2007	n=10	497,4	*6,3*	25,2	*1,7*	1,5	*0,1*	7,9	*1,3*	7,5	*1,0*	1,31	*0,3*	2,2	*0,4*
		2014	n=2					1,6	*0,0*	7,4	*0,3*	8,0	*1,4*	1,38	*0,2*	2,1	*0,1*
Humont	Control	2005	n=1	505,7		22,6		1,7		9,9		1,7		0,41		1,2	
		2006	n=1	501,9		21,3		1,4		8,2		1,8		0,69		1,8	
		2007	n=20	498,2	*4,3*	22,1	*1,7*	1,4	*0,1*	9,6	*1,4*	1,5	*0,3*	0,59	*0,1*	1,6	*0,3*
		2008	n=1	499,8		20,4		1,2		9,8		1,4		0,71		1,5	
		2009	n=1	509,5		20,0		1,1		10,4		1,6		0,61		1,5	
		2014	n=1					1,3		8,3		2,1		0,79		1,2	
	$Ca/MgCO_3$	2005	n=1	500,1		24,2		1,5		6,3		7,3		1,85		1,1	
		2006	n=1	496,3		19,1		1,2		5,7		6,0		1,55		0,8	
		2007	n=10	481,7	*3,5*	20,9	*1,1*	1,3	*0,1*	7,5	*1,1*	7,0	*1,4*	1,68	*0,3*	1,0	*0,1*
		2008	n=1	485,9		20,7		1,4		8,8		6,5		1,47		1,0	
		2009	n=1	502,9		21,0		1,2		9,1		6,2		1,16		0,8	
		2014	n=1					1,3		7,3		5,4		1,49		1,1	
Coat-an-Hay	Pre-treatment	1995	n=4			22,0	*0,4*	1,0	*0,1*	7,2	*0,4*	4,1	*0,8*	0,91	*0,2*		
	Control	1996	n=4			25,3	*1,6*	1,2	*0,1*	9,0	*0,9*	5,2	*0,6*	1,62	*0,3*	1,8	*0,5*
		2014	n=2					1,0	*0,0*	6,8	*1,6*	4,6	*0,6*	1,28	*0,2*	1,7	*0,0*
	Pre-treatment	1995	n=4			22,1	*1,3*	1,1	*0,1*	6,4	*0,3*	4,2	*0,3*	1,05	*0,2*		
	$Ca/MgCO_3$	1996	n=4			23,8	*0,5*	1,2	*0,1*	7,1	*0,7*	4,9	*0,6*	1,60	*0,2*	2,0	*0,4*
		2014	n=2					1,1	*0,1*	8,2	*0,7*	5,5	*0,7*	1,48	*0,3*	1,0	*0,2*
Fougères	Control	1974	n=1			22,8		1,8		11,4		5,1		1,40			
		1993	n=3			22,6	*0,7*	1,3	*0,1*	8,6	*1,1*	3,3	*0,4*	1,15	*0,1*	1,3	*0,1*
		1994	n=3			22,7	*0,9*	1,2	*0,1*	8,5	*1,1*	3,8	*0,5*	1,02	*0,2*	1,3	*0,3*
		1995	n=3			24,3	*0,7*	1,3	*0,2*	8,4	*0,7*	3,5	*0,4*	0,98	*0,3*		
		2005	n=1	510,3		20,5		1,2		8,8		2,4		0,68		1,0	
		2014	n=3					1,1	*0,1*	7,0	*0,8*	4,9	*0,8*	1,32	*0,2*	1,3	*0,3*
	$CaCO_3$	1993	n=3			22,1	*0,7*	1,3	*0,0*	7,5	*0,4*	7,0	*1,4*	1,03	*0,0*	1,1	*0,0*
		1994	n=3			23,7	*0,6*	1,2	*0,2*	8,3	*0,3*	7,3	*0,7*	1,03	*0,3*	1,3	*0,0*
		2005	n=1	498,6		21,2		1,2		6,3		6,3		0,56		1,0	
		2014	n=3					1,1	*0,0*	7,3	*0,9*	7,0	*0,6*	0,97	*0,0*	1,4	*0,1*
Darney	Control	1973	n=2			18,1	*1,1*	3,0	*0,2*	9,9	*0,9*	4,7	*0,2*	0,93	*0,0*		
		1994	n=2			19,1	*0,0*	1,3	*0,1*	8,9	*0,9*	3,5	*0,0*	0,60	*0,1*		
		2005	n=2	494,2	*1,7*	20,9	*1,3*	1,4	*0,1*	9,8	*0,9*	4,6	*0,3*	0,66	*0,3*	2,5	*0,3*
		2006	n=2	496,2	*1,9*	18,8	*0,0*	1,2	*0,0*	8,7	*0,7*	4,1	*0,6*	0,63	*0,0*	2,3	*0,5*
		2014	n=2					1,1	*0,1*	11,0	*0,9*	3,1	*0,5*	0,41	*0,1*	1,5	*0,2*
	$CaCO_3$	1973	n=1			19,8		3,0		8,6		6,8		1,10			
		1994	n=1			19,7		1,1		8,9		7,5		0,30			
		2005	n=1	497,0		21,3		1,2		10,4		7,1		0,43		1,5	
		2006	n=1	485,4		17,8		1,1		9,7		6,6		0,48		1,1	
		2014	n=1					1,1		10,3		4,9		0,28		1,2	

3.1.2. Soil chemical properties

Soil chemical properties are presented in Fig. 42 and Table 27. The soil of all five sites is acidic (pH_{water}<4.8 in the topsoil [0-5cm] and pH_{water}<4.9 in the deeper soil layers [45-60cm]). In the topsoil [0-5cm] layer, pH_{water} increased slightly over time at all sites except Coat-an-Hay (Table 27). Base cation saturation of the cationic exchange capacity of the soil was highest at Coat-an-Hay (on average from 1995 to 2014 49±3 % in the topsoil and 47±1 % in depth) and very low at the other sites. Base saturation was lowest at Humont (on average from 2007 to 2016 9±1 % in the topsoil and 6±2 % in depth). Base saturation at Fougères, Potées and Darney was respectively on average 31±2 % (from 1994 to 2014), 22±7 % (from 1995 to 2016) and 13±2 % (from 1995 to 2016) in the topsoil and 9±1 % (from 1994 to 2014), 8±3 % (from 1995 to 2016) and 7±1 % (from 1995 to 2016) in depth (Table 27). No temporal trends were observed for base saturation except at Potées where base saturation decreased from 31±2 % in 1995 to 22±1 % in 2016.

No temporal trends were observed for soil exchangeable Al over the study period. Humont showed the highest soil exchangeable Al (on average from 2007 to 2016 8.0±0.2 $cmol_c.kg^{-1}$ in the topsoil [0-5cm]). Darney, Potées and Fougères also showed high soil exchangeable Al (respectively on average 5.2 $cmol_c.kg^{-1}$ (standard deviation < 0.1) from 1995 to 2016, 4.7±0.7 $cmol_c.kg^{-1}$ from 1995 to 2016 and 4.0±0.2 $cmol_c.kg^{-1}$ from 1994 to 2014). Soil exchangeable Al was lowest at Coat-an-Hay (on average from 1995 to 2014 2.2±0.7 $cmol_c.kg^{-1}$ in the topsoil [0-5cm]). The Ca:Al and Mg:Al ratios decreased over time and over the whole soil profile at Coat-an-Hay and Potées but only decreased in the topsoil at Fougères, Darney and Humont. In the deep soil layers of these three sites, the Ca:Al and Mg:Al ratios were critical and below the nutritional and toxicity level defined by Jabiol *et al.* (2009) (0.07 for Ca:Al and 0.035 for Mg:Al). The Ca:Al and Mg:Al ratios were highest at Coat-an-Hay (on average from 1995 to 2014 0.34±0.19 and 0.217±0.164 in the topsoil [0-5cm]) and lowest at Humont (on average from 2007 to 2016 0.02 and 0.029; standard deviations < 0.01) (Table 27).

Soil exchangeable Mg and Ca were below the critical levels defined by Jabiol *et al.* (2009) (Ca<0.6 $cmol_c.kg^{-1}$ and Mg<0.3 $cmol_c.kg^{-1}$ in the topsoil) at all sites except Coat-an-Hay and Fougères. For these two sites, soil exchangeable Mg and Ca were nevertheless low (Ca<1.2 $cmol_c.kg^{-1}$ and Mg<0.5 $cmol_c.kg^{-1}$). Soil exchangeable Mg and Ca were highest at Fougères (respectively on average from 1994 to 2014 1.11±0.12 and 0.84 $cmol_c.kg^{-1}$ (standard deviation < 0.01)) (Fig. 42 and Table 27). Soil exchangeable K decreased over time for all sites except at Humont where exchangeable K increased in the topsoil (from 0.35±0.01 $cmol_c.kg^{-1}$ in 2007 to 0.42 $cmol_c.kg^{-1}$ in 2016). Soil exchangeable K was above the optimal level (0.23 $cmol_c.kg^{-1}$) in

the topsoil at all sites: on average 0.49±0.04 $cmol_c.kg^{-1}$ from 1994 to 2014 at Fougères, 0.39±0.05 $cmol_c.kg^{-1}$ from 2007 to 2016 at Humont, 0.39±0.07 $cmol_c.kg^{-1}$ from 1995 to 2016 at Darney, 0.26±0.05 $cmol_c.kg^{-1}$ from 1995 to 2016 at Potées and 0.26±0.03 $cmol_c.kg^{-1}$ from 1995 to 2014 at Coat-an-Hay (Fig. 42 and Table 27).

Over the different monitoring periods, the soil at the Humont site was the most acidic and nutrient poor and tree nutrition status was also the lowest. The soil at the Coat-an-Hay site was the least acidic and the most nutrient rich of all five sites. The chemical fertility of the soil at Darney, Potées and Fougères was intermediate but Fougères was slightly richer with regards to Mg, Ca and K. This classification was also apparent in the results of the principal component analysis carried out on the topsoil chemical properties of the five sites (Fig. 40).

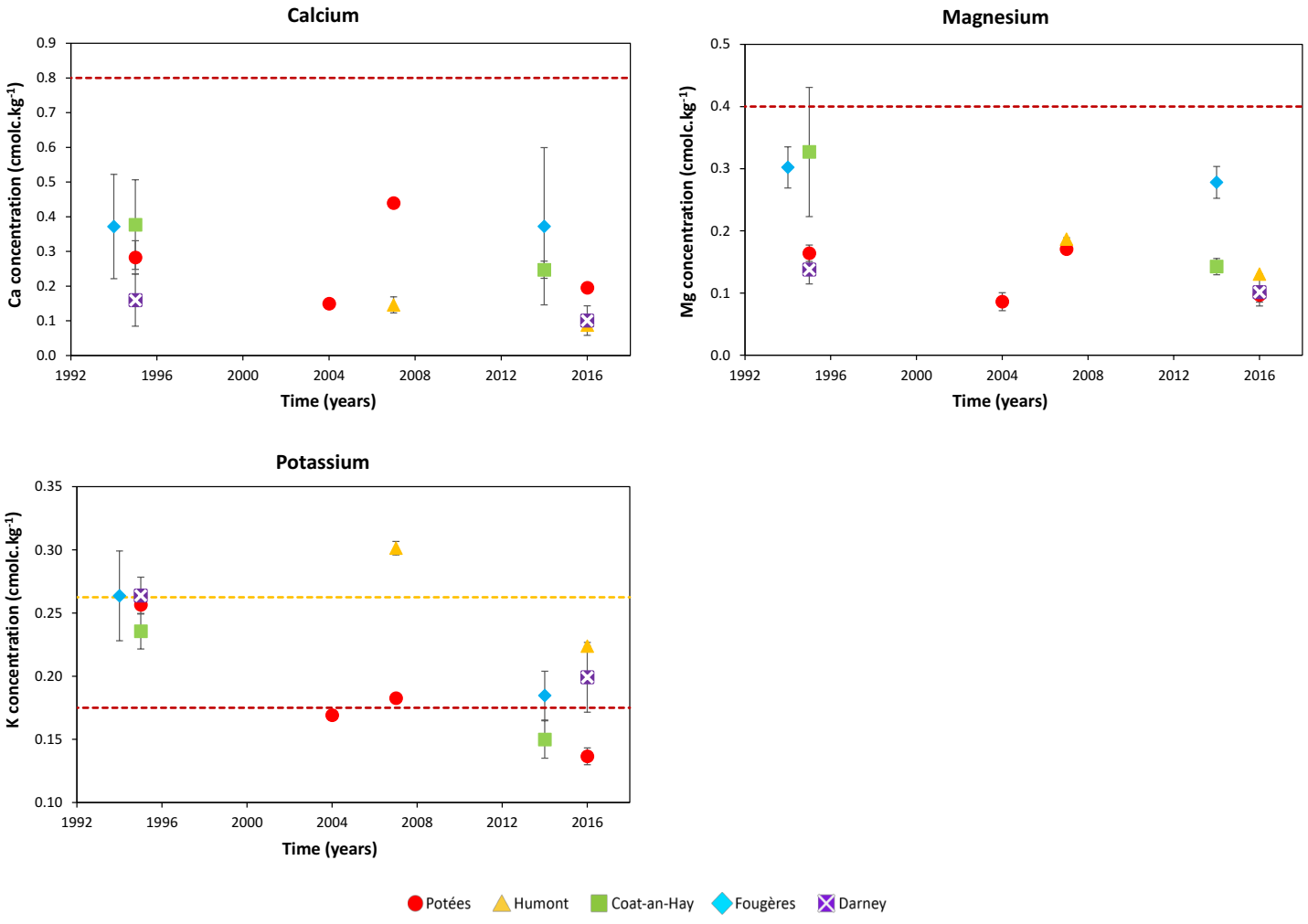


Fig. 42: Evolution of the soil exchangeable pools of Ca, Mg and K in the 0-15cm mineral soil layer over the 1992-2016 for the control plots of the studied sites. Horizontal dashed lines indicate the intermediate (yellow) and insufficient soil fertility levels (red) defined by Jabiol et al. (2009). The intermediate levels (respectively 1.6 and 0.65 $cmol_c.kg^{-1}$) are above the range represented on the Y-axis.

Table 27: Average soil chemical properties of the different soil layers (0-5, 5-15, 15-30, 30-45, 45-60cm) for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic. ECEC = Effective cationic exchange capacity. BS = Base saturation.

Sites	Treatments	Years	n	Depth (cm)	pH_{water}		pH_{KCl}		C ($g.kg^{-1}$)		N ($g.kg^{-1}$)		C:N		P ($g.kg^{-1}$)		ECEC ($cmol_c.kg^{-1}$)		BS (%)		Ca:Al	Mg:Al
Potées	Control Pre-treatment	1995	n= 2	0-5	4,04	*0,04*	3,46	*0,11*	55,87	*6,64*	3,77	*0,27*	14,78	*0,68*	0,10	*0,01*	6,63	*0,63*	30,96	*1,68*	0,13	*0,07*
			n= 2	5-15	4,40	*0,05*	3,80	*0,06*	27,83	*0,25*	2,11	*0,08*	13,18	*0,59*	0,07	*0,00*	4,15	*0,29*	30,58	*1,40*	0,07	*0,05*
			n= 2	15-30	4,46	*0,08*	4,01	*0,03*	14,57	*1,09*	1,20	*0,03*	12,16	*0,61*	0,06	*0,00*	2,75	*0,08*	28,03	*3,28*	0,05	*0,04*
			n= 2	30-45	4,36	*0,03*	4,02	*0,03*	8,14	*0,37*	0,76	*0,01*	10,73	*0,29*	0,08	*0,01*	2,87	*0,15*	19,34	*0,82*	0,04	*0,03*
			n= 2	45-60	4,34	*0,00*	3,98	*0,02*	4,83	*0,52*	0,51	*0,01*	9,40	*0,91*	0,07	*0,00*	4,01	*0,55*	11,44	*1,25*	0,02	*0,02*
			n= 2	60-75	4,34	*0,01*	3,89	*0,03*	3,60	*0,08*	0,42	*0,06*	8,76	*1,10*	0,06	*0,00*	5,81	*0,79*	8,41	*1,51*	0,01	*0,02*
		2004	n= 2	0-5	4,01	*0,45*	3,46	*0,02*	49,32	*3,16*	4,93	*0,60*	10,07	*0,59*			8,25	*1,00*	14,36	*0,54*	0,05	*0,03*
			n= 2	5-15	4,46	*0,01*	3,85	*0,01*	23,15	*3,79*	2,29	*0,55*	10,31	*0,80*			5,00	*0,06*	10,92	*2,82*	0,02	*0,01*
			n= 2	15-30	4,48	*0,05*	3,97	*0,04*	13,11	*0,96*	1,32	*0,20*	10,05	*0,80*			4,19	*0,79*	8,84	*1,51*	0,01	*0,01*
			n= 2	30-45	4,44	*0,03*	3,93	*0,08*	5,67	*0,11*	0,60	*0,11*	9,68	*1,52*			5,12	*1,49*	6,07	*1,04*	0,01	*0,01*
	Control	2007	n=1	0-5	3,90		3,44		55,85		3,44		16,30		0,12		5,90		19,38		0,12	*0,04*
			n=1	5-15	3,92		3,43		39,04		2,46		14,77		0,11		6,00		14,29		0,08	*0,03*
			n=1	15-30	3,96		3,43		14,41		1,03		12,43		0,10		6,11		6,91		0,02	*0,01*
			n=1	30-45	3,98		3,74		5,98		0,56		10,24		0,10		5,77		5,41		0,01	*0,01*
			n=1	45-60	3,99		4,14		4,15		0,47		8,24		0,12		5,27		6,21		0,01	*0,01*
		2016	n= 2	0-5	4,23	*0,04*	3,57	*0,04*	43,75	*3,25*	2,79	*0,09*	15,65	*0,65*	0,08	*0,01*	6,47	*0,12*	22,33	*1,20*	0,09	*0,04*
			n= 2	5-15	4,53	*0,02*	3,94	*0,01*	24,25	*0,45*	1,64	*0,04*	14,85	*0,15*	0,07	*0,01*	4,15	*0,24*	16,14	*2,44*	0,03	*0,02*
			n= 2	15-30	4,58	*0,02*	4,10	*0,00*	14,65	*0,95*	1,08	*0,06*	13,70	*0,10*	0,08	*0,02*	3,19	*0,21*	11,53	*0,28*	0,03	*0,01*
			n= 2	30-45	4,58	*0,01*	4,11	*0,02*	7,91	*0,87*	0,67	*0,05*	11,85	*0,45*	0,09	*0,02*	3,38	*0,24*	10,01	*0,54*	0,02	*0,01*
			n= 2	45-60	4,55	*0,06*	4,03	*0,02*	3,99	*0,19*	0,41	*0,01*	9,77	*0,63*	0,08	*0,00*	4,96	*0,52*	6,96	*1,30*	0,02	*0,01*
	$Ca/MgCO_3$ Pre-treatment	1995	n= 2	0-5	4,03	*0,09*	3,52	*0,07*	59,66	*5,84*	4,02	*0,08*	14,80	*1,16*	0,10	*0,01*	6,62	*0,77*	35,59	*1,92*	0,16	*0,08*
			n= 2	5-15	4,23	*0,02*	3,78	*0,02*	36,66	*6,46*	2,19	*0,00*	16,73	*2,95*	0,07	*0,00*	4,36	*0,04*	23,12	*1,18*	0,06	*0,03*
			n= 2	15-30	4,39	*0,02*	3,98	*0,06*	17,88	*2,78*	1,24	*0,02*	14,35	*1,97*	0,06	*0,00*	3,05	*0,32*	24,15	*0,73*	0,06	*0,03*
			n= 2	30-45	4,36	*0,01*	3,99	*0,03*	8,28	*1,45*	0,84	*0,15*	9,82	*0,07*	0,07	*0,00*	3,24	*0,03*	16,65	*2,04*	0,03	*0,02*
			n= 2	45-60	4,32	*0,02*	3,94	*0,01*	5,04	*1,34*	0,51	*0,07*	9,72	*1,26*	0,07	*0,00*	4,79	*0,52*	11,53	*2,25*	0,03	*0,02*
			n= 2	60-75	4,33	*0,00*	3,87	*0,00*	3,83	*0,34*	0,41	*0,02*	9,40	*0,34*	0,07	*0,00*	6,16	*0,58*	8,50	*0,90*	0,02	*0,02*
	$Ca/MgCO_3$	2004	n= 2	0-5	4,41	*0,09*	3,56	*0,02*	58,46	*5,81*	5,89	*0,64*	9,94	*0,10*			8,60	*0,19*	47,79	*0,77*	0,67	*0,14*
			n= 2	5-15	4,55	*0,01*	3,86	*0,01*	23,48	*3,12*	2,22	*0,21*	10,51	*0,41*			5,11	*0,12*	16,56	*0,80*	0,10	*0,03*
			n= 2	15-30	4,50	*0,00*	3,99	*0,04*	11,61	*0,07*	1,09	*0,06*	10,69	*0,52*			4,07	*0,17*	9,30	*1,06*	0,03	*0,01*
			n= 2	30-45	4,53	*0,06*	4,01	*0,05*	10,77	*5,13*	1,01	*0,51*	10,83	*0,35*			4,21	*0,19*	11,90	*3,52*	0,05	*0,03*
		2007	n=1	0-5	4,31		3,05		92,82		5,88		15,90		0,12		3,77		63,99		1,99	*0,30*
			n=1	5-15	4,50		4,09		55,09		3,41		15,49		0,10		3,01		15,49		0,74	*0,15*
			n=1	15-30	4,54		4,08		23,71		1,60		13,43		0,11		2,87		13,64		0,28	*0,06*
			n=1	30-45	4,53		4,10		8,50		0,72		11,20		0,10		3,76		12,03		0,04	*0,03*
			n=1	45-60	4,49		4,01		5,51		0,54		9,09		0,10		5,21		8,61		0,02	*0,03*
		2016	n= 2	0-5	4,18	*0,04*	3,59	*0,02*	51,70	*0,20*	3,33	*0,18*	15,60	*0,90*	0,09	*0,01*	6,76	*0,00*	28,46	*0,64*	0,19	*0,05*
			n= 2	5-15	4,55	*0,02*	3,99	*0,00*	22,15	*0,40*	1,49	*0,06*	14,85	*0,25*	0,06	*0,01*	3,88	*0,15*	16,26	*1,56*	0,06	*0,02*
			n= 2	15-30	4,65	*0,06*	4,12	*0,01*	12,20	*2,30*	0,92	*0,17*	13,35	*0,05*	0,07	*0,02*	2,97	*0,04*	13,73	*0,94*	0,04	*0,01*
			n= 2	30-45	4,60	*0,02*	4,11	*0,02*	5,99	*1,38*	0,55	*0,09*	10,95	*0,55*	0,09	*0,02*	3,57	*0,29*	10,02	*0,00*	0,03	*0,01*
			n= 2	45-60	4,57	*0,04*	4,01	*0,03*	3,69	*0,80*	0,40	*0,04*	8,95	*1,17*	0,09	*0,00*	5,30	*0,68*	7,03	*0,37*	0,02	*0,01*
Humont	Control	2007	n=2	0-5	4,01	*0,00*	3,52	*0,08*	67,86	*3,06*	4,17	*0,31*	16,38	*0,42*	0,09	*0,00*	8,99	*0,29*	8,84	*0,79*	0,02	*0,03*
			n=2	5-15	4,10	*0,00*	3,66	*0,07*	52,99	*0,26*	3,29	*0,12*	15,63	*0,56*	0,09	*0,00*	7,73	*0,23*	7,76	*0,48*	0,02	*0,02*
			n=2	15-30	4,25	*0,02*	3,89	*0,06*	29,83	*4,04*	1,93	*0,17*	14,45	*0,77*	0,08	*0,00*	5,76	*0,14*	6,09	*0,00*	0,01	*0,02*
			n=2	30-45	4,37	*0,01*	4,17	*0,12*	12,60	*1,33*	0,94	*0,03*	13,01	*0,71*	0,08	*0,00*	4,31	*0,49*	4,93	*0,04*	0,01	*0,01*
			n=2	45-60	4,39	*0,03*	4,35	*0,29*	8,92	*0,45*	0,77	*0,06*	10,79	*0,35*	0,07	*0,00*	4,51	*0,13*	4,87	*0,04*	0,01	*0,01*
		2016	n=1	0-5	4,13		3,38		77,20		4,58		16,90		0,10		9,25		9,66		0,02	*0,03*
			n=1	5-15	4,46		3,82		32,10		1,81		17,80		0,06		5,98		5,34		0,01	*0,01*
			n=1	15-30	4,73		4,10		16,50		0,95		17,30		0,06		2,99		7,13		0,02	*0,01*
			n=1	30-45	4,70		4,12		12,30		0,81		15,20		0,06		2,72		7,93		0,02	*0,01*
			n=1	45-60	4,67		4,12		10,90		0,75		14,60		0,06		2,68		7,60		0,02	*0,01*
	$Ca/MgCO_3$	2007	n=2	0-5	4,57	*0,03*	3,81	*0,02*	66,67	*10,49*	3,66	*0,47*	18,22	*0,42*	0,08	*0,00*	5,82	*0,23*	40,94	*7,54*	0,51	*0,14*
			n=2	5-15	4,53	*0,05*	3,87	*0,03*	52,60	*9,64*	2,96	*0,41*	16,97	*0,74*	0,08	*0,00*	5,52	*0,36*	31,53	*7,08*	0,40	*0,12*
			n=2	15-30	4,46	*0,09*	3,97	*0,06*	30,97	*7,95*	1,88	*0,31*	15,05	*1,19*	0,07	*0,00*	5,06	*0,57*	17,11	*6,08*	0,20	*0,07*
			n=2	30-45	4,44	*0,08*	4,05	*0,10*	14,66	*0,44*	1,06	*0,07*	13,49	*1,11*	0,07	*0,00*	4,54	*0,74*	7,00	*0,63*	0,03	*0,02*
			n=2	45-60	4,44	*0,06*	4,06	*0,10*	10,98	*0,27*	0,87	*0,10*	12,50	*1,06*	0,07	*0,00*	4,31	*0,63*	5,96	*0,16*	0,01	*0,03*
		2016	n=1	0-5	4,83		3,85		53,90		3,07		17,50		0,08		7,35		40,82		0,41	*0,14*
			n=1	5-15	4,68		3,90		29,30		1,71		17,20		0,08		5,35		11,78		0,05	*0,04*
			n=1	15-30	4,65		3,92		19,60		1,24		15,80		0,07		4,63		10,73		0,04	*0,03*
			n=1	30-45	4,72		3,97		16,30		1,17		14,00		0,06		4,63		10,66		0,02	*0,02*
			n=1	45-60	4,68		3,96		14,50		1,07		13,50		0,06		4,28		10,12		0,02	*0,02*

Table 27 (continued)

Sites	Treatments	Years	n	K		Ca		Mg		Mn		H		Al		Na		Fe	
				($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)		($cmol_c.kg^{-1}$)	
Potées	Control Pre-treatment	1995	n= 2	0,33	*0,00*	0,51	*0,04*	0,27	*0,04*	0,93	*0,08*	0,75	*0,10*	3,84	*0,45*				
			n= 2	0,22	*0,00*	0,18	*0,05*	0,11	*0,01*	0,76	*0,19*	0,38	*0,04*	2,50	*0,10*				
			n= 2	0,16	*0,03*	0,09	*0,02*	0,07	*0,01*	0,45	*0,09*	0,23	*0,02*	1,75	*0,05*				
			n= 2	0,11	*0,01*	0,09	*0,04*	0,05	*0,01*	0,31	*0,05*	0,19	*0,01*	2,13	*0,14*				
			n= 2	0,11	*0,01*	0,07	*0,02*	0,07	*0,01*	0,20	*0,03*	0,27	*0,03*	3,29	*0,50*				
			n= 2	0,17	*0,01*	0,08	*0,03*	0,10	*0,00*	0,14	*0,01*	0,32	*0,01*	5,01	*0,80*				
	Control	2004	n= 2	0,26	*0,00*	0,29	*0,03*	0,15	*0,01*	0,46	*0,12*	1,55	*1,20*	5,52	*0,30*	0,03	*0,00*		
			n= 2	0,13	*0,00*	0,09	*0,02*	0,06	*0,02*	0,25	*0,09*	0,35	*0,01*	4,11	*0,20*	0,01	*0,00*		
			n= 2	0,09	*0,01*	0,05	*0,01*	0,04	*0,00*	0,17	*0,02*	0,33	*0,04*	3,50	*0,74*	0,02	*0,01*		
			n= 2	0,11	*0,03*	0,04	*0,01*	0,04	*0,01*	0,09	*0,01*	0,37	*0,03*	4,46	*1,43*	0,02	*0,00*		
		2007	n=1	0,23		0,58		0,21		0,37		1,08		4,83		0,03		0,04	
			n=1	0,16		0,39		0,15		0,30		1,11		4,89		0,03		0,03	
			n=1	0,08		0,11		0,06		0,20		1,14		4,98		0,02		0,01	
			n=1	0,06		0,04		0,05		0,14		0,97		4,80		0,02		0,01	
			n=1	0,08		0,06		0,07		0,11		0,74		4,53		0,03		0,01	
		2016	n= 2	0,23	*0,02*	0,40	*0,05*	0,16	*0,02*	0,62	*0,02*	0,48	*0,02*	4,55	*0,03*	0,03	*0,00*	0,01	*0,00*
			n= 2	0,10	*0,00*	0,11	*0,00*	0,07	*0,01*	0,36	*0,07*	0,16	*0,03*	3,33	*0,34*	0,02	*0,00*	0,01	*0,00*
			n= 2	0,06	*0,00*	0,07	*0,00*	0,04	*0,01*	0,18	*0,01*	0,09	*0,01*	2,74	*0,20*	0,02	*0,00*	0,01	*0,01*
			n= 2	0,05	*0,01*	0,06	*0,00*	0,04	*0,01*	0,17	*0,01*	0,08	*0,03*	2,97	*0,26*	0,02	*0,00*	0,02	*0,00*
			n= 2	0,08	*0,01*	0,09	*0,00*	0,04	*0,00*	0,11	*0,03*	0,11	*0,02*	4,52	*0,53*	0,02	*0,00*	0,02	*0,00*
	$Ca/MgCO_3$ Pre-treatment	1995	n= 2	0,37	*0,01*	0,58	*0,10*	0,29	*0,03*	1,11	*0,03*	0,76	*0,22*	3,52	*0,40*				
			n= 2	0,20	*0,02*	0,17	*0,01*	0,10	*0,00*	0,54	*0,04*	0,49	*0,12*	2,86	*0,04*				
			n= 2	0,14	*0,02*	0,12	*0,03*	0,07	*0,00*	0,41	*0,05*	0,29	*0,13*	2,03	*0,14*				
			n= 2	0,11	*0,02*	0,09	*0,03*	0,06	*0,01*	0,28	*0,04*	0,25	*0,07*	2,46	*0,17*				
			n= 2	0,14	*0,03*	0,13	*0,01*	0,08	*0,01*	0,20	*0,06*	0,43	*0,07*	3,82	*0,64*				
			n= 2	0,17	*0,03*	0,11	*0,01*	0,10	*0,00*	0,13	*0,03*	0,41	*0,01*	5,23	*0,60*				
	$Ca/MgCO_3$	2004	n= 2	0,32	*0,05*	2,75	*0,19*	0,58	*0,08*	0,42	*0,07*	0,40	*0,08*	4,09	*0,04*	0,04	*0,00*		
			n= 2	0,11	*0,01*	0,41	*0,03*	0,13	*0,01*	0,19	*0,01*	0,28	*0,01*	3,99	*0,14*	0,02	*0,00*		
			n= 2	0,08	*0,01*	0,11	*0,02*	0,05	*0,01*	0,12	*0,02*	0,32	*0,00*	3,37	*0,11*	0,02	*0,01*		
			n= 2	0,08	*0,00*	0,18	*0,08*	0,09	*0,03*	0,13	*0,01*	0,30	*0,04*	3,42	*0,27*	0,01	*0,01*		
		2007	n=1	0,41		5,38		0,81		0,96		1,06		2,71		0,04		0,05	
			n=1	0,23		1,81		0,36		0,30		0,55		2,46		0,03		0,06	
			n=1	0,10		0,65		0,15		0,22		0,53		2,35		0,02		0,02	
			n=1	0,07		0,13		0,08		0,15		0,51		3,25		0,02		0,01	
			n=1	0,09		0,07		0,12		0,09		0,49		4,72		0,03		0,02	
		2016	n= 2	0,22	*0,01*	0,83	*0,04*	0,22	*0,03*	0,62	*0,04*	0,45	*0,02*	4,39	*0,03*	0,03	*0,00*	0,01	*0,00*
			n= 2	0,10	*0,00*	0,19	*0,05*	0,07	*0,00*	0,25	*0,10*	0,18	*0,02*	3,08	*0,20*	0,02	*0,00*	0,01	*0,00*
			n= 2	0,05	*0,00*	0,11	*0,02*	0,04	*0,00*	0,20	*0,01*	0,09	*0,01*	2,48	*0,01*	0,02	*0,00*	0,01	*0,00*
			n= 2	0,06	*0,01*	0,11	*0,03*	0,04	*0,01*	0,13	*0,02*	0,11	*0,01*	3,11	*0,27*	0,02	*0,01*	0,01	*0,00*
			n= 2	0,09	*0,01*	0,10	*0,01*	0,07	*0,03*	0,09	*0,01*	0,13	*0,02*	4,81	*0,61*	0,02	*0,00*	0,01	*0,00*
Humont	Control	2007	n=2	0,35	*0,01*	0,18	*0,03*	0,22	*0,01*	0,09	*0,06*	0,84	*0,01*	8,16	*0,28*	0,04	*0,00*	0,14	*0,02*
			n=2	0,28	*0,00*	0,13	*0,02*	0,17	*0,00*	0,07	*0,04*	0,76	*0,00*	6,98	*0,23*	0,03	*0,00*	0,11	*0,02*
			n=2	0,18	*0,01*	0,07	*0,00*	0,10	*0,01*	0,05	*0,03*	0,63	*0,01*	5,13	*0,15*	0,02	*0,00*	0,07	*0,01*
			n=2	0,10	*0,01*	0,03	*0,00*	0,05	*0,00*	0,04	*0,02*	0,54	*0,00*	3,77	*0,49*	0,01	*0,00*	0,04	*0,00*
			n=2	0,11	*0,00*	0,03	*0,01*	0,05	*0,00*	0,03	*0,02*	0,54	*0,01*	3,98	*0,14*	0,02	*0,00*	0,03	*0,00*
		2016	n=1	0,42		0,16		0,25		0,03		0,52		7,84		0,03		0,25	
			n=1	0,14		0,06		0,08		0,03		0,16		5,50		0,01		0,04	
			n=1	0,09		0,05		0,04		0,03		0,07		2,71		0,01		0,03	
			n=1	0,10		0,04		0,03		0,04		0,07		2,43		0,01		0,02	
			n=1	0,09		0,04		0,03		0,04		0,05		2,43		0,01		0,02	
	$Ca/MgCO_3$	2007	n=2	0,35	*0,05*	2,59	*0,92*	0,72	*0,22*	0,44	*0,01*	0,77	*0,03*	5,04	*0,20*	0,04	*0,01*	0,02	*0,00*
			n=2	0,28	*0,04*	1,93	*0,79*	0,55	*0,19*	0,33	*0,01*	0,71	*0,02*	4,81	*0,34*	0,03	*0,01*	0,03	*0,00*
			n=2	0,18	*0,03*	0,90	*0,55*	0,30	*0,13*	0,15	*0,04*	0,60	*0,02*	4,45	*0,55*	0,03	*0,00*	0,03	*0,00*
			n=2	0,10	*0,02*	0,13	*0,06*	0,09	*0,01*	0,04	*0,00*	0,53	*0,05*	4,02	*0,70*	0,02	*0,00*	0,04	*0,00*
			n=2	0,09	*0,02*	0,05	*0,00*	0,10	*0,02*	0,03	*0,01*	0,52	*0,04*	3,80	*0,58*	0,02	*0,00*	0,04	*0,00*
		2016	n=1	0,37		1,67		0,56		0,37		0,23		4,12		0,03		0,02	
			n=1	0,14		0,21		0,16		0,09		0,10		4,62		0,02		0,03	
			n=1	0,13		0,15		0,11		0,09		0,12		4,01		0,01		0,02	
			n=1	0,11		0,09		0,08		0,20		0,12		4,02		0,01		0,01	
			n=1	0,11		0,09		0,08		0,14		0,13		3,72		0,01		0,02	

Table 27 (continued)

Sites	Treatments	Years	n	Depth (cm)	pH_{water}		pH_{KCl}		C ($g.kg^{-1}$)		N ($g.kg^{-1}$)		C:N		P ($g.kg^{-1}$)		ECEC ($cmol_c.kg^{-1}$)		BS (%)		Ca:Al	Mg:Al
Coat-an-Hay	Control Pre-treatment	1995	n=2	0-5	4,94	0,15	3,92	0,02	40,39	0,82	2,86	0,11	14,11	0,23	0,05	0,00	4,07	0,15	51,09	2,91	0,47	0,33
			n=2	5-15	4,82	0,14	4,06	0,05	24,86	2,81	1,55	0,15	15,99	0,29	0,04	0,00	2,38	0,35	37,55	7,44	0,16	0,18
			n=2	15-30	4,86	0,17	4,10	0,12	5,66	0,70	0,45	0,03	12,40	0,81	0,03	0,00	3,74	2,30	34,89	9,96	0,09	0,55
			n=2	30-45	4,91	0,08	4,07	0,06	5,77	2,70	0,43	0,14	12,63	2,26	0,03	0,00	3,07	0,80	23,35	0,65	0,09	0,14
			n=2	45-60	5,04	0,12	4,00	0,00	3,95	1,87	0,40	0,07	9,36	3,05	0,03	0,00	4,83	0,40	47,14	12,28	0,27	0,64
	Control	2014	n=2	0-5	4,69	0,07	3,85	0,01	43,65	2,35	2,50	0,17	17,45	0,25	0,05	0,00	5,54	0,44	47,49	0,16	0,20	0,10
			n=2	5-15	4,70	0,01	4,09	0,02	22,70	4,75	1,22	0,25	18,60	0,05	0,04	0,00	4,30	0,44	46,82	0,96	0,06	0,04
			n=2	15-30	4,78	0,02	4,22	0,01	12,64	2,71	0,70	0,11	17,93	0,93	0,04	0,00	3,06	0,22	47,13	0,75	0,05	0,05
			n=2	30-45	4,79	0,02	4,24	0,00	6,42	0,16	0,41	0,00	15,57	0,33	0,04	0,00	3,24	0,21	45,88	0,17	0,05	0,04
			n=2	45-60	4,81	0,01	4,20	0,00	3,86	0,37	0,28	0,02	13,57	0,40	0,04	0,00	3,78	0,34	46,08	0,33	0,03	0,04
	$Ca/MgCO_3$ Pre-treatment	1995	n=2	0-5	4,89	0,13	3,97	0,02	41,93	0,22	2,73	0,01	15,36	0,02	0,04	0,00	3,78	0,03	51,07	1,11	0,46	0,31
			n=2	5-15	4,83	0,02	4,14	0,00	22,83	1,19	1,27	0,00	17,99	0,97	0,03	0,00	1,97	0,18	30,46	2,58	0,10	0,10
			n=2	15-30	4,61	0,02	4,21	0,03	10,65	0,68	0,66	0,02	16,04	0,66	0,03	0,00	1,38	0,24	24,66	6,28	0,07	0,08
			n=2	30-45	4,83	0,00	4,21	0,01	6,72	3,07	0,46	0,14	13,76	2,32	0,03	0,00	1,81	0,46	23,52	4,18	0,07	0,11
			n=2	45-60	5,07	0,18	4,03	0,01	5,16	2,50	0,40	0,10	12,24	3,25	0,02	0,00	4,37	0,92	43,80	5,76	0,22	0,48
	$Ca/MgCO_3$	2014	n=2	0-5	4,83	0,04	3,96	0,06	56,10	2,10	3,20	0,17	17,55	0,25	0,05	0,00	4,68	0,70	47,54	0,70	1,01	0,32
			n=2	5-15	4,77	0,03	4,13	0,06	26,38	3,23	1,18	0,05	21,98	1,63	0,03	0,00	3,97	0,24	47,18	0,92	0,13	0,07
			n=2	15-30	4,79	0,08	4,26	0,03	12,97	0,07	0,67	0,02	19,15	0,30	0,04	0,00	2,83	0,29	47,82	0,63	0,10	0,08
			n=2	30-45	4,93	0,12	4,18	0,03	3,64	0,41	0,28	0,02	12,90	0,50	0,03	0,00	4,95	0,76	55,48	8,87	0,11	0,18
			n=2	45-60	5,09	0,16	4,00	0,02	2,24	0,13	0,19	0,01	11,50	0,23	0,03	0,00	7,86	3,09	47,41	0,48	0,12	0,26
Fougères	Control	1994	n=8	0-5	3,75	0,16	2,82	0,10	108,20	9,89	5,92	0,72	18,36	1,14	0,10	0,01	8,88	0,74	32,20	5,39	0,31	0,22
			n=8	5-15	3,96	0,11	3,37	0,12	33,59	4,12	1,63	0,16	20,53	1,06	0,04	0,00	6,50	0,29	8,84	0,82	0,02	0,03
			n=8	15-30	4,27	0,13	3,82	0,10	20,45	3,53	1,05	0,18	19,47	1,39	0,03	0,00	4,74	0,55	7,23	0,61	0,01	0,02
			n=8	30-45	4,41	0,11	4,07	0,05	11,26	1,63	0,66	0,08	17,09	0,64	0,02	0,02	2,97	0,34	8,08	0,87	0,03	0,01
			n=8	45-60	4,45	0,11	4,13	0,09	6,87	0,94	0,50	0,03	13,67	1,19	0,03	0,03	2,53	0,64	8,13	0,71	0,02	0,01
		2014	n=2	0-5	3,98	0,02	3,05	0,09	112,25	12,75	5,79	0,70	19,40	0,10	0,08	0,00	8,76	0,71	29,70	7,70	0,25	0,20
			n=2	5-15	4,29	0,03	3,69	0,03	30,70	3,85	1,34	0,20	23,15	0,75	0,03	0,00	4,48	0,14	9,93	3,69	0,05	0,03
			n=2	15-30	4,64	0,02	4,17	0,03	15,33	1,03	0,71	0,09	21,80	1,35	0,03	0,00	2,23	0,08	7,48	1,62	0,02	0,02
			n=2	30-45	4,63	0,01	4,27	0,03	8,50	0,02	0,48	0,02	17,55	0,92	0,05	0,00	1,65	0,09	8,64	1,11	0,03	0,02
			n=2	45-60	4,62	0,01	4,26	0,04	5,73	0,98	0,36	0,01	15,78	2,22	0,07	0,00	1,78	0,32	9,74	0,23	0,04	0,02
	$CaCO_3$	1994	n=8	0-5	3,83	0,14	2,99	0,05	107,38	16,16	5,75	0,91	18,72	0,69	0,10	0,02	9,65	0,80	56,95	4,91	1,65	0,29
			n=8	5-15	4,04	0,13	3,40	0,10	37,54	5,24	1,77	0,26	21,22	1,19	0,03	0,00	6,56	0,35	14,67	3,23	0,12	0,03
			n=8	15-30	4,36	0,11	3,80	0,12	20,92	2,37	1,05	0,15	20,08	0,92	0,03	0,00	4,65	0,52	9,12	1,43	0,05	0,01
			n=8	30-45	4,48	0,17	4,06	0,07	12,55	1,66	0,65	0,05	19,18	1,20	0,02	0,02	2,96	0,19	7,29	0,98	0,02	0,01
			n=8	45-60	4,49	0,17	4,14	0,05	7,34	0,42	0,50	0,03	14,69	0,53	0,02	0,02	2,62	0,47	8,35	0,98	0,03	0,01
		2014	n=2	0-5	4,04	0,17	3,21	0,13	84,15	9,55	4,32	0,72	19,65	1,05	0,06	0,01	7,23	0,79	26,20	8,89	0,22	0,11
			n=2	5-15	4,39	0,02	3,83	0,03	25,83	0,68	1,11	0,09	23,38	1,23	0,02	0,00	3,87	0,21	7,20	0,61	0,03	0,02
			n=2	15-30	4,63	0,02	4,17	0,01	15,88	0,33	0,68	0,04	23,28	2,03	0,03	0,00	2,20	0,15	7,76	0,12	0,03	0,01
			n=2	30-45	4,69	0,02	4,29	0,04	8,41	0,68	0,46	0,02	18,20	0,77	0,05	0,01	1,64	0,29	10,14	1,98	0,04	0,01
			n=2	45-60	4,64	0,04	4,21	0,09	5,37	0,18	0,36	0,01	14,93	0,43	0,07	0,02	2,26	0,70	8,19	1,68	0,02	0,02
Darney	Control	1995	n=2	0-5	3,97	0,13	2,91	0,03	78,30	24,10	4,00	1,21	19,64	0,21	0,08	0,02	7,72	0,49	14,72	5,53	0,06	0,06
			n=2	5-15	4,13	0,18	3,43	0,09	25,87	0,67	1,38	0,02	18,72	0,72	0,05	0,01	5,95	0,17	6,65	1,05	0,02	0,01
			n=2	15-30	4,02	0,12	3,73	0,03	12,79	2,49	0,77	0,12	16,52	0,67	0,04	0,01	3,76	0,49	7,52	1,07	0,02	0,01
			n=2	30-45	4,06	0,06	3,69	0,03	8,43	1,03	0,53	0,05	15,80	0,38	0,04	0,01	3,37	0,54	7,65	1,05	0,02	0,01
			n=2	45-60	4,05	0,04	3,71	0,02	5,59	0,01	0,44	0,01	12,67	0,23	0,04	0,01	3,28	0,27	7,63	0,41	0,02	0,01
		2016	n=2	0-5	4,22	0,04	3,38	0,05	73,10	25,00	3,97	1,27	18,25	0,45	0,08	0,01	6,68	1,08	11,83	1,28	0,04	0,04
			n=2	5-15	4,53	0,04	3,81	0,02	23,05	0,45	1,22	0,04	18,95	1,05	0,06	0,02	4,34	0,39	6,33	0,59	0,02	0,01
			n=2	15-30	4,67	0,03	4,07	0,02	12,10	0,70	0,65	0,01	18,70	0,90	0,05	0,02	2,42	0,19	6,72	0,71	0,01	0,01
			n=2	30-45	4,62	0,03	4,03	0,06	9,35	1,56	0,52	0,05	17,75	1,45	0,05	0,02	2,43	0,49	6,23	0,44	0,01	0,01
			n=2	45-60	4,61	0,02	4,06	0,04	6,08	0,95	0,40	0,05	15,25	0,35	0,05	0,02	2,23	0,38	6,24	0,40	0,01	0,01
	$CaCO_3$	1995	n=1	0-5	4,60		3,56		26,40		1,83		14,43		0,07		5,19		33,08		0,32	0,04
			n=1	5-15	4,20		3,57		21,99		1,38		15,97		0,07		4,86		13,96		0,07	0,02
			n=1	15-30	4,12		3,73		12,94		0,79		16,46		0,07		3,65		10,66		0,05	0,01
			n=1	30-45	4,03		3,75		9,30		0,63		14,86		0,06		3,50		8,65		0,04	0,01
			n=1	45-60	4,10		3,75		6,31		0,48		13,12		0,06		3,23		7,06		0,02	0,01
		2016	n=1	0-5	4,74		3,78		33,20		2,08		16,00		0,08		4,37		17,82		0,08	0,03
			n=1	5-15	4,79		4,04		17,10		1,00		17,00		0,07		2,77		8,28		0,02	0,02
			n=1	15-30	4,67		4,05		11,00		0,68		16,10		0,06		2,26		7,24		0,02	0,01
			n=1	30-45	4,76		4,10		11,10		0,66		16,70		0,07		2,34		7,26		0,02	0,01
			n=1	45-60	4,61		4,08		6,19		0,43		14,50		0,06		1,99		6,43		0,01	0,01

Table 27 (continued)

Sites	Treatments	Years	n	K ($cmol_c.kg^{-1}$)		Ca ($cmol_c.kg^{-1}$)		Mg ($cmol_c.kg^{-1}$)		Mn ($cmol_c.kg^{-1}$)		H ($cmol_c.kg^{-1}$)		Al ($cmol_c.kg^{-1}$)		Na ($cmol_c.kg^{-1}$)		Fe ($cmol_c.kg^{-1}$)	
Coat-an-Hay	Control Pre-treatment	1995	n=2	0,28	0,01	0,79	0,08	0,56	0,07	0,46	0,04	0,31	0,03	1,68	0,02				
			n=2	0,22	0,01	0,22	0,13	0,24	0,11	0,24	0,06	0,12	0,07	1,34	0,03				
			n=2	0,18	0,01	0,17	0,14	1,09	1,03	0,10	0,01	0,24	0,09	1,97	1,03				
			n=2	0,12	0,01	0,19	0,03	0,30	0,11	0,10	0,05	0,21	0,01	2,15	0,65				
			n=2	0,13	0,02	0,63	0,30	1,48	0,50	0,10	0,03	0,19	0,03	2,32	0,35				
	Control	2014	n=2	0,24	0,02	0,55	0,03	0,27	0,02	0,40	0,02	0,24	0,00	2,68	0,24	0,07	0,01	0,02	0,01
			n=2	0,12	0,03	0,13	0,05	0,09	0,03	0,19	0,00	0,08	0,02	2,21	0,25	0,05	0,01	0,02	0,01
			n=2	0,07	0,00	0,09	0,00	0,07	0,01	0,14	0,02	0,05	0,00	1,58	0,15	0,04	0,01	0,01	0,00
			n=2	0,06	0,00	0,08	0,01	0,07	0,00	0,11	0,03	0,05	0,00	1,70	0,11	0,04	0,00	0,02	0,00
			n=2	0,05	0,01	0,06	0,00	0,08	0,01	0,08	0,02	0,05	0,00	1,99	0,20	0,04	0,00	0,01	0,00
	$Ca/MgCO_3$ Pre-treatment	1995	n=2	0,25	0,02	0,79	0,07	0,52	0,00	0,36	0,01	0,14	0,03	1,71	0,01				
			n=2	0,19	0,04	0,13	0,04	0,13	0,02	0,15	0,03	0,12	0,02	1,26	0,16				
			n=2	0,09	0,01	0,07	0,03	0,07	0,00	0,10	0,00	0,11	0,03	0,95	0,29				
			n=2	0,10	0,02	0,09	0,01	0,14	0,02	0,08	0,01	0,11	0,04	1,29	0,38				
			n=2	0,16	0,02	0,51	0,04	1,10	0,21	0,10	0,04	0,23	0,03	2,29	0,74				
	$Ca/MgCO_3$	2014	n=2	0,30	0,01	2,20	0,21	0,69	0,15	0,38	0,02	0,29	0,08	2,17	0,32	0,09	0,00	0,02	0,01
			n=2	0,08	0,00	0,26	0,01	0,14	0,04	0,10	0,04	0,08	0,02	2,02	0,07	0,05	0,01	0,01	0,00
			n=2	0,05	0,01	0,13	0,03	0,12	0,06	0,09	0,03	0,06	0,01	1,42	0,18	0,04	0,01	0,01	0,00
			n=2	0,06	0,01	0,22	0,10	0,37	0,25	0,09	0,03	0,06	0,01	2,03	0,15	0,05	0,01	0,01	0,00
			n=2	0,10	0,01	0,50	0,18	1,04	0,42	0,09	0,03	0,08	0,03	4,02	1,61	0,09	0,01	0,01	0,00
Fougères	Control	1994	n=8	0,52	0,11	1,20	0,55	0,84	0,13	0,12	0,05	2,17	0,20	3,84	0,56	0,19	0,03		
			n=8	0,19	0,02	0,12	0,04	0,14	0,02	0,05	0,03	1,09	0,17	4,84	0,17	0,08	0,02		
			n=8	0,12	0,01	0,05	0,02	0,06	0,02	0,04	0,02	0,56	0,13	3,84	0,39	0,07	0,01		
			n=8	0,08	0,01	0,06	0,01	0,02	0,00	0,04	0,01	0,26	0,02	2,47	0,32	0,03	0,00		
			n=8	0,07	0,01	0,05	0,00	0,02	0,01	0,03	0,01	0,17	0,01	2,16	0,61	0,03	0,00		
		2014	n=2	0,47	0,01	1,03	0,57	0,84	0,18	0,12	0,08	2,09	0,38	4,12	0,79	0,10	0,02	0,21	0,03
			n=2	0,10	0,02	0,18	0,13	0,12	0,02	0,04	0,02	0,28	0,01	3,73	0,06	0,03	0,00	0,10	0,01
			n=2	0,04	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,06	0,01	2,01	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00
			n=2	0,03	0,01	0,04	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,05	0,00	1,45	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00
			n=2	0,04	0,01	0,06	0,00	0,03	0,01	0,03	0,01	0,05	0,00	1,55	0,28	0,02	0,00	0,02	0,00
	$CaCO_3$	1994	n=8	0,44	0,07	4,03	0,78	0,71	0,14	0,18	0,04	1,69	0,19	2,44	0,26	0,16	0,03		
			n=8	0,16	0,03	0,55	0,19	0,14	0,03	0,04	0,02	1,03	0,14	4,57	0,31	0,08	0,01		
			n=8	0,09	0,02	0,17	0,06	0,05	0,01	0,03	0,01	0,56	0,12	3,67	0,41	0,07	0,02		
			n=8	0,06	0,01	0,06	0,00	0,02	0,00	0,04	0,01	0,25	0,03	2,50	0,16	0,04	0,01		
			n=8	0,06	0,02	0,06	0,02	0,02	0,01	0,04	0,01	0,19	0,03	2,22	0,45	0,03	0,00		
		2014	n=2	0,32	0,02	0,91	0,48	0,45	0,04	0,05	0,03	1,35	0,41	4,06	0,82	0,09	0,01	0,20	0,03
			n=2	0,06	0,01	0,11	0,02	0,07	0,00	0,02	0,00	0,17	0,00	3,42	0,23	0,03	0,01	0,06	0,01
			n=2	0,02	0,00	0,06	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	1,98	0,14	0,03	0,00	0,01	0,00
			n=2	0,02	0,00	0,06	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	1,43	0,29	0,03	0,00	0,01	0,00
			n=2	0,04	0,01	0,04	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,05	0,00	2,03	0,68	0,03	0,00	0,02	0,00
Darney	Control	1995	n=2	0,44	0,10	0,34	0,26	0,31	0,10	0,08	0,05	1,33	0,40	5,24	0,41				
			n=2	0,19	0,00	0,08	0,03	0,08	0,00	0,05	0,02	0,45	0,09	5,11	0,31				
			n=2	0,13	0,01	0,06	0,01	0,04	0,00	0,05	0,01	0,19	0,09	3,29	0,40				
			n=2	0,11	0,01	0,06	0,01	0,03	0,00	0,06	0,00	0,19	0,14	2,94	0,40				
			n=2	0,11	0,01	0,05	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,16	0,08	2,87	0,18				
		2016	n=2	0,35	0,07	0,19	0,06	0,20	0,06	0,05	0,01	0,64	0,16	5,24	0,70	0,02	0,01	0,12	0,05
			n=2	0,13	0,01	0,06	0,04	0,06	0,00	0,01	0,00	0,08	0,01	3,98	0,35	0,01	0,00	0,05	0,00
			n=2	0,07	0,01	0,03	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,05	0,00	2,21	0,16	0,01	0,00	0,02	0,00
			n=2	0,07	0,01	0,02	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,07	0,02	2,21	0,45	0,01	0,00	0,02	0,00
			n=2	0,07	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,06	0,01	2,04	0,35	0,01	0,00	0,02	0,00
	$CaCO_3$	1995	n=1	0,32		0,97		0,13		0,29		0,40		3,07					
			n=1	0,19		0,26		0,07		0,16		0,32		3,86					
			n=1	0,11		0,15		0,03		0,09		0,16		3,10					
			n=1	0,09		0,11		0,03		0,07		0,20		3,00					
			n=1	0,09		0,06		0,02		0,06		0,20		2,80					
		2016	n=1	0,31		0,26		0,11		0,08		0,22		3,37		0,02		0,03	
			n=1	0,09		0,06		0,04		0,02		0,09		2,45		0,02		0,01	
			n=1	0,07		0,04		0,03		0,03		0,07		2,03		0,01		0,01	
			n=1	0,07		0,04		0,03		0,02		0,05		2,12		0,02		0,01	
			n=1	0,06		0,02		0,02		0,02		0,07		1,79		0,01		0,01	

3.2. Response of ecosystem compartments to liming additions of Ca and Mg

3.2.1. Tree nutrition

For the two sites where pre-treatment foliar concentration data was available (Potées and Coat-an-Hay), differences between limed and control plots were small for pre-treatment (Fig. 43 and Table 26).

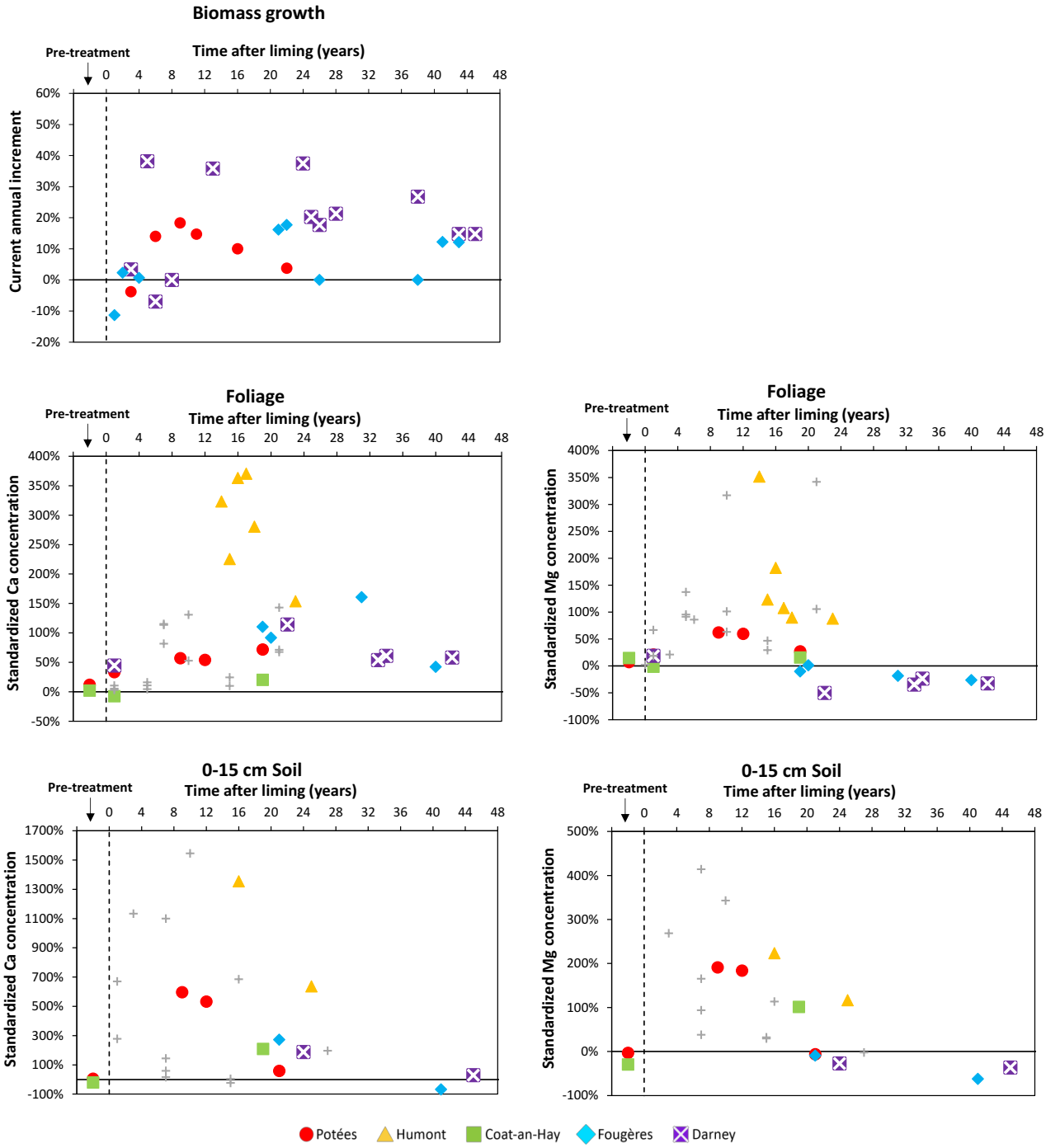


Fig. 43: Growth, foliar concentrations and soil exchangeable pool [0-15cm] response patterns (values from the limed plots are standardized to the control plot: see Methods section). Response patterns reported in previous studies are represented in grey (details in the supplementary material 3). For Potées and Coat-an-Hay sites, pre-treatment values match to time after liming is equal to zero.

Calcium. The foliar Ca concentration increased strongly in the limed plots during the 15 to 20 years after the liming operation (Fig. 43 and Table 26). Thereafter, foliar concentrations gradually decreased but remained greater in the limed plots compared to the control. The greatest limed vs control difference was observed at Humont 14 years after the liming (2005): 1.7 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 7.3 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$). The limed vs control differences were 4.6±0.8 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 8.0±1.4 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) at Potées 19 years after the liming (2014), 3.5 (standard deviation < 0.1) $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 7.5 $g.kg^{-1}$ ($CaCO_3$) at Darney 23 years after the liming (1994) and, 3.8±0.5 $g.kg^{-1}$ (Ctl) 7.3±0.7 $g.kg^{-1}$ ($CaCO_3$) at Fougères 21 years after the liming (1994). Coat-an-Hay showed the smallest limed vs control difference: 4.6±0.6 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 5.5±0.7 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) 19 years after the liming (2014). The foliar concentrations in the limed plots were either close to or above the optimal level (7.0 g.kg-1) (Jabiol *et al.*, 2009).

Magnesium. Two types of response were observed according to the liming product applied: $CaCO_3$ or $Ca/MgCO_3$ (Fig. 43 and Table 26). In the $Ca/MgCO_3$ plots (Humont, Potées and Coat-an-Hay), foliar Mg concentrations strongly increased in the 15 to 20 years after the liming operation. The greatest limed vs control difference for Mg was also observed at Humont 14 years after the liming (2005): 0.4 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 1.8 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$). The limed vs control differences were 1.1±0.2 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 1.4±0.2 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) at Potées 19 years after the liming (2014) and, 1.3±0.2 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 1.5±0.3 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) at Coat-an-Hay 19 years after the liming (2014). At these three sites, foliar Mg concentrations increased to values close to or above the optimal level (1.6 $g.kg^{-1}$).

In the $CaCO_3$ plots (Fougères and Darney), foliar Mg concentrations became gradually lower in the limed plots compared to the control after the liming operation (Fig. 43). The limed vs control differences were 1.3±0.2 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 1.0 (standard deviation < 0.1) $g.kg^{-1}$ ($CaCO_3$) at Fougères 41 years after the liming (2014) and 0.4±0.1 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 0.3 $g.kg^{-1}$ ($CaCO_3$) at Darney 43 years after the liming (2014). Foliar Mg concentrations decreased to values close to or below the deficiency level (0.75 $g.kg^{-1}$). At these two sites, other plots were limed with products containing Mg (Fig. 44). For these plots, the limed vs control differences for foliar Mg concentrations were similar to Humont, Potées and Coat-an-Hay ($Ca/MgCO_3$): the foliar Mg concentration was greater in the limed plots compared to the control.

Potassium. Different foliar K concentration responses were observed for the five study sites. At Fougères and Darney, the average limed vs control difference was close to zero: -0.9 $g.kg^{-1}$ at Fougères and 0.1 $g.kg^{-1}$ at Darney (Table 26). At Humont, foliar K concentrations in the limed plot ($Ca/MgCO_3$) were below those of the control plot: 9.9 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 6.3 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) 14 years after the liming (2005). Over time, the difference between the limed

and control plots at Humont grew smaller from -3.6 $g.kg^{-1}$ 14 years after the liming (2005) to -1.0 $g.kg^{-1}$ 23 years after the liming (2014). At Potées and Coat-an-Hay, where the liming product contained potassium, the foliar K concentrations were higher in the limed plots compared to the control. 19 years after the liming (2014), K concentrations were 5.4±0.5 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 7.4±0.3 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) at Potées and, 6.8±1.6 $g.kg^{-1}$ (Ctl) and 8.2±0.7 $g.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$) at Coat-an-Hay.

3.2.2. Tree growth

The first forest inventories were carried out in the first year following the liming (Table 24). At both the Potées and Fougères sites, differences between limed and control plots were very small. At the Darney site, standing biomass and basal area were greater in the control plot compared to the limed plot in 1972. This difference was mainly due to a higher plant density.

The annual tree circumference increment measured at Potées, Fougères and Darney (Fig. 43) was greater in the limed plots compared to the control during the first ten years after the liming operation. Thereafter, the annual circumference increment was similar between limed and control plots. However, the gain in tree circumference growth during the first ten years was still observable 40 years after the liming. On average in the limed plots, tree circumference was 138 mm greater than control plots at Darney (45 years after liming), 30 mm at Fougères (43 years after liming) and 34mm at Potées (22 years after liming).

3.2.3. Soil chemical properties

For the two sites where pre-treatment foliar concentration data was available (Potées and Coat-an-Hay), differences between limed and control plots were small for pre-treatment (Fig. 43 and Table 27).

Soil chemical properties are presented in Fig. 43 and Table 27. Soil pH_{water} increased in the limed plots at all five sites but remained acidic (*i.e.* $pH_{water}<5$). The greatest limed to control differences were observed in the topsoil [0-5cm] at Potées and Humont (Table 27): respectively +0.4 pH units (12 years after liming, 2007) and +0.7 pH units (25 years after liming, 2016). The C:N ratio in the limed plots was lower compared to the control at Potées and Darney but higher at all other sites. The base saturation of the soil CEC was much higher in the limed plots at all sites, at Humont in particular: 16 years after the liming (2007) base saturation was 9±1 % in the control plot and 41±8 % in the $Ca/MgCO_3$ plot. Conversely, at Coat-an-Hay, the base saturation of soil CEC showed no differences between the limed and control plots (Table 27).

Differences in soil exchangeable Ca, Mg, K and Al between the limed and control plots

were mainly observed in the top soil layer [0-15cm]. For exchangeable Ca, the difference between limed and control plots increased strongly during the first 10 to 15 years after the liming operation (Fig. 43 and Table 27). Thereafter, this difference decreased but exchangeable Ca in the limed plots remained higher than in the control plots. The greatest difference was observed at the Humont site 16 years after liming (2007): 0.15±0.02 $cmol_c.kg^{-1}$ (Ctl) and 2.13±0.83 $cmol_c.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$). For exchangeable Mg, two types of response were observed according to the liming product applied. At Humont, Potées and Coat-an-Hay ($Ca/MgCO_3$), exchangeable Mg in the topsoil was greater in the limed plots compared to the control during the 10 to 15 years after liming. Thereafter the difference between limed and control plots decreases but remains positive (Fig. 43). The greatest difference of exchangeable Mg was also observed at the Humont site 16 years after liming (2007): 0.19 (standard deviation < 0.01) $cmol_c.kg^{-1}$ (Ctl) and 0.60±0.20 $cmol_c.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$). 19 years after the liming (2014), the difference between limed and control plots at Coat-an-Hay was still positive: 0.14±0.01 $cmol_c.kg^{-1}$ (Ctl) and 0.29±0.07 $cmol_c.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$). At Potées, the difference between limed and control plots was positive during the first *ca* 15 years after the liming but no difference was observed after 21 years (2016): 0.10±0.01 $cmol_c.kg^{-1}$ (Ctl) and 0.09±0.01 $cmol_c.kg^{-1}$ ($Ca/MgCO_3$). At Fougères and Darney ($CaCO_3$), soil exchangeable Mg in the top soil was higher in the control plots: 0.28±0.03 $cmol_c.kg^{-1}$ (Ctl) and 0.10±0.06 $cmol_c.kg^{-1}$ ($CaCO_3$) 41 years after liming (2014) at Fougères; 0.10±0.02 $cmol_c.kg^{-1}$ and 0.06 $cmol_c.kg^{-1}$ 45 years after liming (2016) at Darney. At these two sites, additional plots were limed with compounds containing Mg. In these plots, the soil exchangeable Mg did not decrease and was higher than in the control plots (Fig. 44). Soil exchangeable K was lower in the limed plots at all sites except Potées where the liming compound contained K. The greatest difference in soil exchangeable K between limed and control plots were observed at Fougères and Darney: 0.18±0.02 $cmol_c.kg^{-1}$ (Ctl) and 0.09±0.04 $cmol_c.kg^{-1}$ ($CaCO_3$) 41 years after liming (2014) at Fougères; 0.20±0.03 $cmol_c.kg^{-1}$ and 0.17 $cmol_c.kg^{-1}$ 45 years after liming at Darney (2016).

The exchangeable Ca:Al ratio in the soil was higher in the topsoil of the limed plots compared to the control for all sites. The Ca:Al ratio in the limed plots was also greater than the toxicity level (0.07) (Jabiol *et al.*, 2009). The Mg:Al ratio was higher in the limed plots at all sites except Fougères and Darney where the Mg:Al ratio was similar between the treatment plots. The greatest control to lime difference for these two ratios was observed at the Potées site, 12 years after the liming operation (2005).

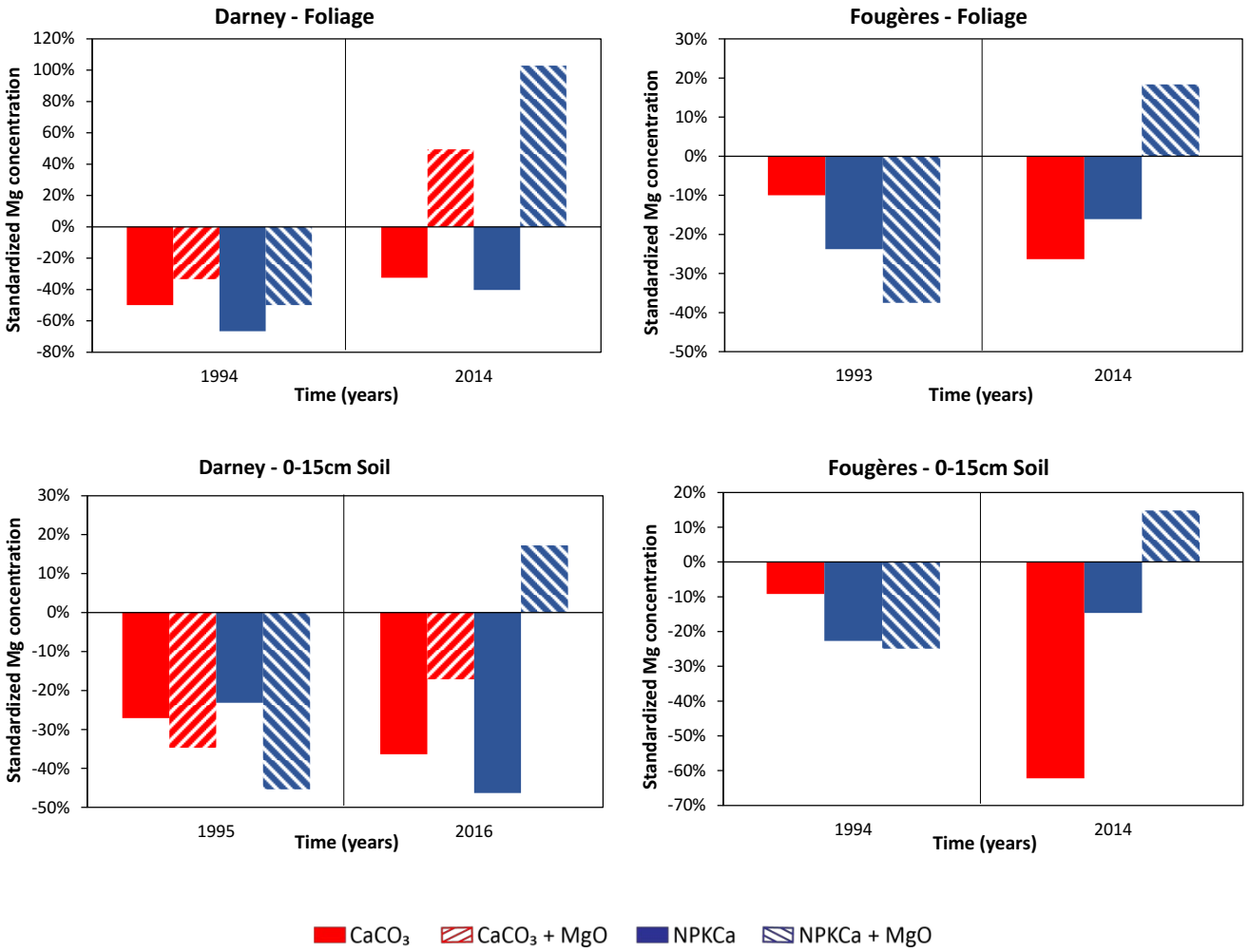


Fig. 44: Foliar Mg concentration and soil exchangeable Mg [0-15cm] of the different fertilization/liming treatments ($CaCO_3$, $CaCO_3$+MgO, NPKCa and NPKCa+MgO) at Fougères and Darney.

3.2.4. Soil organic layer

At the Potées site, differences between limed and control plots before the application of the liming product (pre-treatment data) were small. The dry weight of the organic layer was smaller in the limed plots compared to the control (Table 28), at all sites except Coat-an-Hay (0.95 kgDW.m^{-2} in the Ctl and 1.07 kgDW.m^{-2} in the Ca/$MgCO_3$ 19 years after liming, 2016). The differences between limed and control were the greatest at Humont (5.55 kgDW.m^{-2} in the Ctl and 2.09 kgDW.m^{-2} in the Ca/$MgCO_3$ 25 years after liming, 2016) and at Fougères (2.79 kgDW.m^{-2} in the Ctl and 1.34 kgDW.m^{-2} in the $CaCO_3$ 41 years after liming, 2014). The dry weight of the organic layer was 1.60±0.07 kgDW.m^{-2} (Ctl) and 1.31±0.01 kgDW.m^{-2} (Ca/$MgCO_3$) at the Potées site 9 years after liming (2004) and 0.96 kgDW.m^{-2} (Ctl) and 0.69 kgDW.m^{-2} (Ca/$MgCO_3$) at Darney 45 years after liming (2016).

Ca concentration in the organic layer of the limed plots was greater compared to the control at all sites except Darney (4.6 g.kg^{-1} in the Ctl and 4.0 g.kg^{-1} in the $CaCO_3$ plot, 45 years

after liming, 2016). Ca concentration differences between the limed and control plots were the greatest at Fougères (4.3±1.1 g.kg^{-1} in the Ctl and 8.2±1.4 g.kg^{-1} in the $CaCO_3$, 22 years after liming, 1994) and at Potées (6.1±0.8 g.kg^{-1} in the Ctl and 9.0±0.5 g.kg^{-1} in the $Ca/MgCO_3$, 12 years after liming, 2007). Ca concentrations in the organic layer were 7.6 g.kg^{-1} (Ctl) and 10.2 g.kg^{-1} ($Ca/MgCO_3$) at Coat-an-Hay, 19 years after liming (2014), and 3.8 g.kg^{-1} (Ctl) and 4.5 g.kg^{-1} ($Ca/MgCO_3$) at Humont, 25 years after liming (2016).

Table 28: Average nutrient concentrations and dry weight of the organic layer for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic.

Sites	Treatment	Years	n	Dry matter		N		S		P		K		Ca		Mg		Al		Fe		Mn		Na		Si
				(kg.m^{-2})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})		(mg.kg^{-1})
Potées	Pre-treatment	1995	n=2	2,41	*0,14*	10150	*650*	1062	*105*	788	*62*	4035	*257*	2861	*85*	1649	*57*					3483	*635*			
	Control	2004	n=2	1,60	*0,07*	18189	*1333*	1484	*53*	796	*78*	2216	*19*	5088	*96*	732	*7*	3836	*215*							
		2007	n=2	1,22	*0,00*	16974	*491*	1754	*16*	996	*44*	2646	*51*	6112	*785*	910	*57*	3845	*243*			5677	*76*	144	*14*	
		2016	n=2	0,80	*0,08*			1624	*55*	874	*25*	1689	*78*	7630	*369*	1031	*56*	1895	*470*	1988	*150*	6230	*181*	316	*5*	
	Pre-treatment	1995	n=2	1,97	*0,02*	13700	*250*	1379	*61*	908	*4*	3179	*33*	3737	*19*	1483	*31*					3966	*160*			
	$Ca/MgCO_3$	2004	n=2	1,31	*0,01*	14513	*709*	1273	*84*	702	*54*	2022	*48*	7815	*593*	1103	*11*	4731	*210*							
		2007	n=2	1,07	*0,01*	14533	*849*	1518	*61*	874	*69*	2880	*112*	9027	*498*	1264	*20*	6096	*804*			3590	*327*	172	*13*	
		2016	n=2	0,81	*0,11*			1555	*61*	840	*63*	1920	*56*	10023	*192*	1188	*53*	3060	*844*	2792	*867*	4199	*79*	379	*62*	
Humont	Control	2016	n=1	5,55				1549		1019		2104		3802		1065		7465		4906		479		251		192
	$Ca/MgCO_3$	2016	n=1	2,09				615		616		3264		4512		1699		12170		8572		1001		169		780
Coat-an-Hay	Control	2014	n=1	0,95				1482		754		1583		7632		2042		4421				3214		337		5444
	$Ca/MgCO_3$	2014	n=1	1,07				1393		761		1481		10156		2142		4030		3650		1750		292		4639
Fougères	Control	1994	n=2	1,47	*1,26*	16336	*2623*	1563	*356*	842	*68*	1242	*109*	4291	*1098*	1058	*179*	1280	*1062*							
		2014	n=1	2,79				1572		990		2441		5325		1422		4422		2941		790		319		12133
	$CaCO_3$	1994	n=2	0,98	*0,65*	15039	*1540*	1395	*176*	795	*71*	1368	*178*	8211	*1418*	933	*128*	1824	*1637*							
		2014	n=1	1,34				1175		1018		1970		8973		1462		1945		1666		1122		286		4733
Darney	Control	2016	n=1	0,96				991		750		3356		4613		944		6302		3442		1718		562		15454
	$CaCO_3$	2016	n=1	0,69				583		456		1790		4049		636		4056		2769		1127				2000

Similarly to the mineral soil, two types of response were observed for Mg concentrations in the organic layer. At Humont, Potées and Coat-an-Hay, Mg concentrations were greater in the limed plots. At Humont and Potées, a very strong difference was observed: at Humont, 1.1 g.kg^{-1} (Ctl) and 1.7 g.kg^{-1} ($Ca/MgCO_3$) 25 years after liming (2016) and at the Potées site 0.7(standard deviation < 0.1) g.kg^{-1} (Ctl) and 1.1(standard deviation < 0.1) g.kg^{-1} ($Ca/MgCO_3$) 9 years after liming (2004). The difference of Mg concentration in the organic layer was lesser at the Coat-an-Hay site: 2.0 g.kg^{-1} (Ctl) and 2.1 g.kg^{-1} ($Ca/MgCO_3$) 19 years after liming (2014). At Fougères, the Mg concentration was similar between limed and control plots: *ca* 1.4 g.kg^{-1} 41 years after liming (2014). Finally at Darney, the Mg concentration in the organic layer was higher in the control plots: 0.9 g.kg^{-1} (Ctl) and 0.6 g.kg^{-1} ($CaCO_3$) 45 years after liming (2016).

3.3. Recovery of liming Mg and Ca in the different ecosystem compartments

The distribution of Ca and Mg inputs from the liming operation in the different ecosystem compartments are presented in Table 29. At Fougères, 21 years after liming (1994), 44% of Ca inputs by liming were recovered in the ecosystem (aboveground biomass, organic layer and mineral soil exchangeable pool): 19.6% was recovered in aboveground biomass, 1.6% in the organic layer and 22.9% in the exchangeable pool of the mineral soil [0-60cm]. Total recovery

of Ca liming inputs decreased to 31% 41 years after liming (2014) and was entirely recovered in the aboveground biomass. Similarly at Darney, 25% of Ca liming inputs was recovered in the ecosystem 24 years after liming (1995): 11.5% in aboveground biomass and 13.3% in soil exchangeable pool (no sampling for the organic layer). 45 years after liming (2016), the recovery of Ca liming inputs decreased to 16%: 13% in aboveground biomass, 0.3% in organic layer and 2.6% in the soil exchangeable pool.

At the Potées site, Ca liming input recovery in the ecosystem was 61% 9 years after liming (2004) and 21% 21 years after liming (2016). Most of the Ca input from liming was recovered in the soil exchangeable pool: 53% and 11% respectively 9 and 21 years after liming. Mg liming input recovery in the ecosystem was 39% 9 years after liming and 32% was recovered in the soil exchangeable pool. 21 years after liming, 12% of the Mg input was recovered in the ecosystem and 8% was recovered in the aboveground biomass.

Table 29: Recovery of Ca and Mg released from the liming in the different ecosystem compartments expressed in kg.ha^{-1} and in percentage of the applied Ca and Mg for Fougères, Darney and Potées sites. n.s.= no sampling.

Sites	Years	Compartment	ΔCa (kg.ha^{-1})	Ca supply %	ΔMg (kg.ha^{-1})	Mg supply %
Fougères	1994	Aboveground biomass	209,85	*19,6%*	-0,12	
	1994	Organic layer	17,37	*1,6%*	-6,42	
	1994	Exchangeable soil 0-15cm	227,56	*21,2%*	-4,85	
	1994	Exchangeable soil 0-60cm	246,12	*22,9%*	-6,84	
	1994	**Ecosysteme total**	**473,35**	***44%***	**-13,37**	
	2014	Aboveground biomass	330,59	*30,8%*	4,75	
	2016	Organic layer	< 0	*< 0%*	-20,02	
	2014	Exchangeable soil 0-15cm	< 0	*< 0%*	-24,42	
	2014	Exchangeable soil 0-60cm	< 0	*< 0%*	-16,75	
	2014	**Ecosysteme total**	**330,59**	***31%***	**-32,02**	
Darney	1995	Aboveground biomass	123,07	*11,5%*	-31,32	
	1995	Organic layer	*n.s.*	*n.s.*	*n.s.*	*n.s.*
	1995	Exchangeable soil 0-15cm	116,59	*10,9%*	-2,71	
	1995	Exchangeable soil 0-60cm	142,26	*13,3%*	-6,79	
	1995	**Ecosysteme total**	**265,33**	***25%***	**-38,10**	
	2016	Aboveground biomass	139,49	*13,0%*	-46,22	
	2016	Organic layer	2,86	*0,3%*	-2,76	
	2016	Exchangeable soil 0-15cm	17,00	*1,6%*	-4,10	
	2016	Exchangeable soil 0-60cm	27,96	*2,6%*	-2,24	
	2016	**Ecosysteme total**	**170,31**	***16%***	**-51,22**	
Potées	2004	Aboveground biomass	19,80	*4%*	5,60	*5%*
	2004	Organic layer	20,58	*4%*	2,68	*2%*
	2004	Exchangeable soil 0-15cm	223,83	*41%*	24,76	*21%*
	2004	Exchangeable soil 0-60cm	288,41	*53%*	38,80	*32%*
	2004	**Ecosysteme total**	**328,79**	***61%***	**47,09**	***39%***
	2017	Aboveground biomass	34,35	*6%*	9,10	*8%*
	2016	Organic layer	20,07	*4%*	1,36	*1%*
	2016	Exchangeable soil 0-15cm	8,44	*2%*	< 0	*< 0%*
	2016	Exchangeable soil 0-60cm	57,63	*11%*	4,09	*3%*
	2016	**Ecosysteme total**	**112,04**	***21%***	**14,56**	***12%***

n.s. = no sampling

4. Discussion

4.1. Effects of liming on forest ecosystems

Monitoring data from forest plots which have received lime applications are relatively rare and the reported monitoring time series are generally shorter than 20 years (Bakker, 1998; Löfgren *et al.*, 2009; Moore *et al.*, 2012; Forey *et al.*, 2015; Long *et al.*, 2015). Long-term monitoring datasets of limed forest plots often present weaknesses related to the initial experimental design and sampling strategies over time. The low sample replication in this study limits the statistical analysis of the differences between limed and control treatments over time and the lack of pre-treatment data (except for the Potées and Coat-an-Hay sites) prevents the verification of initial treatment plot variability. However, the data used in this study covering up to 45 years following the lime application enabled to study the long-term dynamics of Mg and Ca released from the applied carbonate or dolomite in the soil-plant system and the liming-fertilization assay sites have been set up for that propose.

4.1.1. Reduction of soil acidity and improvement of soil chemical fertility

The monitoring data from the control plots throughout the study period shows that a demineralization process in the soil has been ongoing for the past several decades. Assuming no change in soil density over time, soil exchangeable pools of Ca, Mg and K decreased over time at almost all sites. Decreasing trends were also observed for Ca, Mg and K concentrations in green leaves but only at the older monitoring sites (Fougères and Darney). These trends (*i.e.* soil calcium and magnesium losses accompanied by tree nutrition disorders) have been described in many other studies (*e.g.* Jonard *et al.*, 2015) and are typical of a soil acidification processes (Reuss and Johnson, 1986). However, no clear acidification process was evidenced in the soils of the studied sites over time through indicators such as soil pH_{water} or base saturation. In the same time, the monitoring data did not show any signs of acidification recovery. In many ecosystems, the acidification process may have slowed down following the reduction of SO_2 and NO_X emissions in Europe since the 1970s but the accumulation of atmospheric inorganic N inputs and the mobilization of adsorbed inorganic S pools in the soil may jeopardize their recovery from past acidification (van der Heijden *et al.*, 2011; Vuorenmaa *et al.*, 2017). Moreover, even if an ongoing acidification occurs, the soils of the sites of the present study may be so acidic (pH_{water} ~4 in the topsoil of the control plots except at Coat-an-Hay) that conventional acidification indicators used in this study (*e.g.* pH_{water}, CEC, BS and exchangeable Al) may be unable to detect it.

In this study, the temporal trends observed for the main soil acidity indicators (pH_{water},

BS, Al and Ca:Al ratio) confirmed that applying carbonates at the soil surface contributes to reducing soil acidity. pH_{water}, BS, Ca, Mg and Ca:Al ratio increased at all sites in the limed plots compared to the control plots, while exchangeable Al contents decreased. These trends were weak but still observable more than 20 years after the liming operation. Even in the cases where the amount of applied carbonates was low (*e.g.* ~1 t of Ca at Fougères and Darney), they were sufficient to improve the soil chemical fertility. Comparatively, in most studies of the effects of lime application on soil properties, lime dosages were much higher (> 2 $t.ha^{-1}$) than at the five sites studied here (Annexe 1, Table S2). The reduction of soil acidity and the raise of soil exchangeable Ca and/or Mg contributed to improve the tree mineral nutrient status as observed in many other studies (Huettl, 1989; Ljungström and Nihlgård, 1995; Wilmot *et al.*, 1996; Burke and Raynal, 1998; Moore *et al.*, 2012; Moore and Ouimet, 2014; Forey *et al.*, 2015; Long *et al.*, 2015).

Similarly to previous studies (*e.g.* Löfgren *et al.*, 2009), the present dataset shows that liming mainly improved soil chemical properties in the topsoil layer [0-15cm]. However, our results also suggest that liming also improved the soil properties in deeper soil layers despite the low lime dosage (<1.5 $t.ha^{-1}$). The intensity of these effects decreased rapidly with depth and time but were noticeable down to 45 cm depth 25 years after liming (*e.g.* at Darney, Humont), depending on the site. Similar observations were made by several authors on pH_{water}, base saturation, exchangeable Ca, Mg or Al (Ranger *et al.*, 1994; Wilmot *et al.*, 1996; Belkacem and Nys, 1997; Moore *et al.*, 2012; Ouimet and Moore, 2015; Homan *et al.*, 2016). Previous isotopic tracing experiments have shown that the vertical transport velocity of Mg and Ca in forest soils is very slow (van der Heijden *et al.*, 2014; Bolou-Bi *et al.*, 2016). The velocity and depth of the transport in soil of Ca and Mg released from the liming product has been shown to depend on numerous factors including lime solubility (Hindar, 2005; Westling and Zetterberg, 2007), climate, the physical, chemical, and biological properties of the soil, which are in turn influenced by liming (Bolou-Bi *et al.*, 2016).

4.1.2. Improvement of the organic matter turnover rate

At all sites except at Coat-an-Hay, dry weight of the organic layer decreased in the limed plots on the mid to the long term. The leading hypothesis explaining this decrease remains an acceleration of the litter decomposition induced by liming. Liming may change soil pH_{water} conditions, bacterial community (Clivot *et al.*, 2012), enhance microbial activity (Marschner and Wilczynski, 1991; Balland-Bolou-Bi and Poszwa, 2012) leading to an increase of the mineralization rate of the organic layer (Forey *et al.*, 2015).

We also show that liming operations using calcium carbonates increases on mid to long term time scales the concentrations of Ca in the organic layer (except at Darney) while liming with dolomite increases the concentrations of Ca and Mg in this layer. This increase in Ca and/or Mg concentration could be explained by the presence of undissolved products in the organic layer in the first years following the liming operation, and/or by a change in the organic layer properties that increased the retention of Ca and Mg in this layer through exchange/complexation reactions. However, this increase is most likely related to the mid to the long term increase in Ca and/or Mg foliar concentrations in the limed plots which in turn may have caused increased concentrations of Ca and/or Mg in litterfall. Forey *et al.* (2015) reported that changes in beech leaf chemistry could be recorded 25 years after liming in green leaves but also in senescent leaves, which supports this hypothesis.

Below the organic layer, no clear trend was observed for the C contents and the C:N ratio in the mineral soil profile of the study sites after the liming operation. The fate of organic matter and elements originating from the organic layer after liming are becoming an increasingly important aspect of sustainable forest management. Bauhus *et al.* (2004) found that 8 years after a dolomite application, the reduction of C pools in the F and H layers of the organic layer were compensated by an increase of C pools in the topsoil [0–10 cm]. Our dataset did not allow to conclude on the impact of liming on the storage and dynamics of soil carbon.

4.1.3. Liming operations improve tree nutrition and growth

At the different study sites, Ca and/or Mg foliar concentrations increased within 10 years after the liming operation and remained greater in the limed plots compared to the control plots throughout the study period. In the limed plots, foliar concentrations increased to values close to the optimal levels for Ca (7 $g.kg^{-1}$) and/or Mg (1.63 $g.kg^{-1}$) but remained close to the deficiency levels (Mg: 0.75 $g.kg^{-1}$) when the element was not applied (*i.e.* $CaCO_3$ plots). These results confirm that forest liming operations using calcium carbonates improve the tree nutritional status for Ca while liming operations using dolomite improve tree nutrition for both Ca and Mg, as observed by Ljungström and Nihlgård (1995). Liming operations may improve Ca and Mg forest nutrition by i) releasing readily plant-available Ca and Mg (*e.g.* Wilmot *et al.*, 1996; Moore *et al.*, 2000; Bridgham and Richardson, 2003) and/or ii) improving organic matter decomposition (*e.g.* Bridgham and Richardson, 2003; Piatek *et al.*, 2009) and thus the availability of all organic matter bound nutrients (N, P, K, Ca, Mg, S, etc.), and/or iii) increasing the soil pH_{water} and decreasing Al toxicity for roots (Cronan *et al.*, 1989; de Wit *et al.*, 2010). Our results suggest that all these processes probably occurred, the relative importance of each

process being very difficult to assess.

Calcium carbonate and dolomite liming also improved tree growth during the first ten years after liming and the gain in growth (tree circumference) was still observable 40 years after the application. Many studies have reported a positive response of tree growth after liming (Wilmot *et al.*, 1996; Burke and Raynal, 1998; Moore *et al.*, 2012; Pabian *et al.*, 2012; Battles *et al.*, 2014; Moore and Ouimet, 2014; Ouimet and Moore, 2015). This gain in tree growth is most likely due to the aforementioned improved chemical and biological properties of the soil in the limed plots.

4.2. Liming response patterns

A pattern of response to liming on tree nutrition and soil emerges from our study: for Ca and/or Mg, tree nutrition and availability in soil increased in the first years following liming application, reaching a maximum in the 10 to 15 years after the application and then gradually decreasing. Data from the literature (in which liming products were applied to forest ecosystems; Fig. 43 and Annexe 1, Table S2) show a very similar pattern but the response (amplitude, period of effectiveness, percentage of liming product lost by leaching) to liming was nonetheless very variable between sites. Löfgren et al. (2009) also found that the liming effects reached a maximum for the humus and soils around 10 years after the treatment. The response may be influenced by several parameters, the relative importance of each being very difficult to assess. Meiwes *et al.* (2002) suggested that the products (dolomite, mixture of dolomite and calcite), the particle size distribution and the associate anion (carbonate or silicate) induce differences in dissolution rates and thus response amplitude. Other studies confirmed the effect of the product properties (Ponette *et al.*, 1996; Ponette *et al.*, 1997; Hindar, 2005; Westling and Zetterberg, 2007) and of the amounts applied (Ouimet and Moore, 2015; Homan *et al.*, 2016) on the response. The response may also be influenced by climate, tree species (Pabian *et al.*, 2012) and initial soil properties. Our results suggest that the amplitude of the response to liming is proportional to the initial soil chemical fertility. In our study, Coat-an-Hay was the less acidic ecosystem (pH_{water} 0-15cm > 4.5, BS>40%) while Humont was the most acidic (pH_{water} 0-15cm ~ 4, BS<10%), with very low Ca and Mg contents in leaves and soils. Liming strongly increased Ca and Mg exchangeable pools in the topsoil at Humont but only slightly increased Ca and Mg exchangeable pools at Coat-an-Hay. Similarly, the increase of the foliar Ca and Mg concentrations after liming were very high at Humont but very weak at Coat-an-Hay. When considering the ratio of the amount of Mg and Ca applied to the amounts of Mg and Ca present in the soil before the liming operation ($R_{liming:soil}$), it was not surprising

that the liming effects were higher at Humont, the chemically poorer site ($R_{liming:soil\ Ca}$= 7.5 and $R_{liming:soil\ Mg}$= 3.6) compared to Coat-an-Hay ($R_{liming:soil\ Ca}$= 1.3 and $R_{liming:soil\ Mg}$= 0.2). Finally, no change in the organic layer dry weight was evidenced at Coat-an-Hay while the difference of organic layer dry weight between the control and the limed plots was the highest at Humont. Our findings are consistent with the results obtained by Rizvi *et al.* (2012), who found that the response of the organic layer to liming was dependent on soil parent material (and consequently soil properties).

4.3. Importance of biological cycling

At most sites, the duration of the liming effect on foliar Ca and Mg concentrations was much longer than the liming effect on soil exchangeable pools (Fig. 45). For instance at the Potées site 21 years after the liming, soil exchangeable pools of Mg and Ca in the limed plots were very close to those of the control plot (Fig. 43) while foliar Mg and Ca concentrations were still higher in the limed plot. This discrepancy between the mineral soil and the foliar concentrations could be explained by a time lag between both compartments. An isotopic tracing experiment using ^{26}Mg and ^{44}Ca showed that Mg and Ca transport from the roots to the canopy is very slow: >2 years to reach the leaves in a 15m high beech stand (van der Heijden *et al.*, 2015). However, the same discrepancy was observed at Fougères and Darney for Ca, 40 years after the liming. Over such a long period, an equilibrium between the soil and the canopy would be expected. It is more likely that this discrepancy is due to a more efficient biological cycling of Ca and Mg in the limed plots compared to the control plots which probably helped to maintain on the mid to the long term (> 40 years) a part of the applied elements in the soil-plant system, and sustain the improved Ca and/or Mg tree nutrition (depending on the applied products). In forest ecosystems, the biological cycling of nutrients plays a major role in maintaining nutrients within the plant-soil system. Jobbágy and Jackson (2001) compared soil nutrient distributions with depth on a global scale, and found that topsoil concentrations of elements were higher in the poorest soils. Nutrients for which the availability in the soil is low are strongly cycled by plants and are more concentrated in the topsoil than highly available nutrients (Jobbágy and Jackson, 2001, 2004) (Fig. 46).

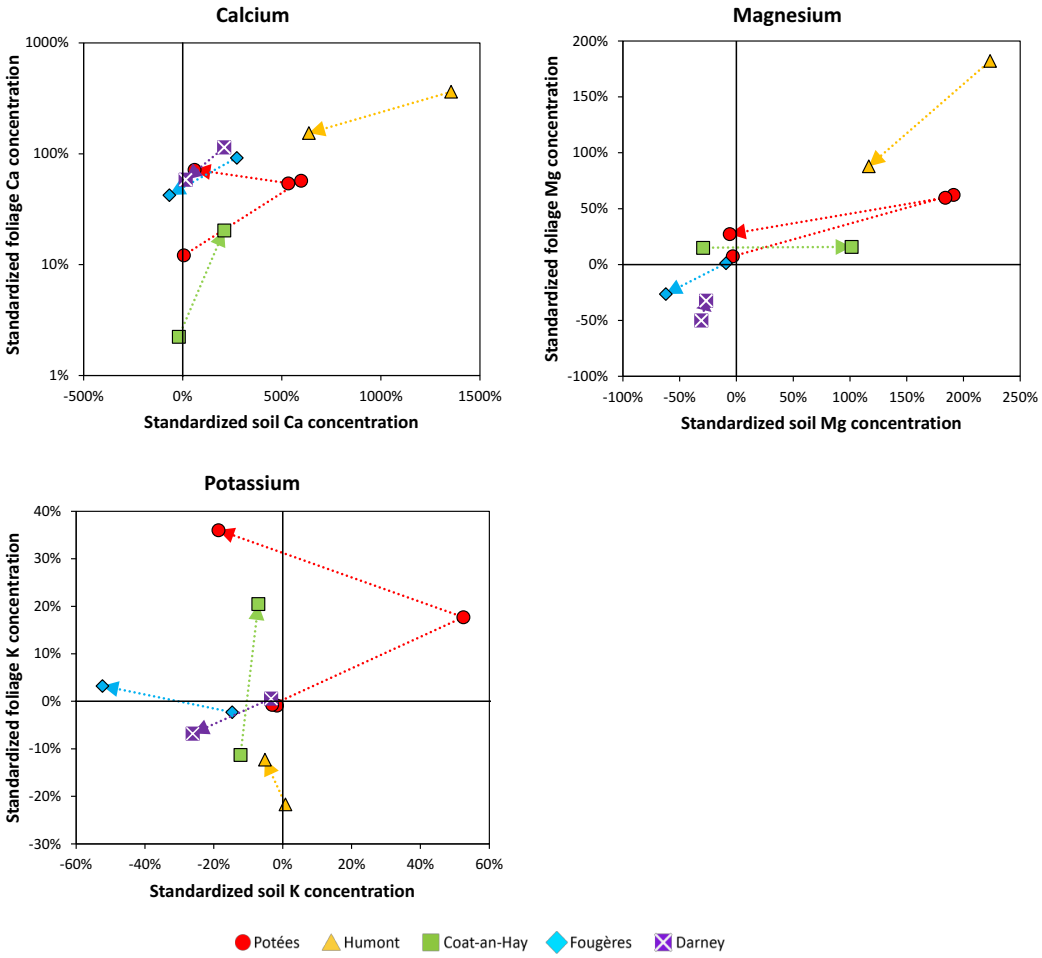


Fig. 45: Relationship between foliar concentrations and soil exchangeable [0-15cm] calcium, magnesium and potassium in the limed plots. Soil exchangeable and foliar concentrations are standardized to the control plots (see methods section).

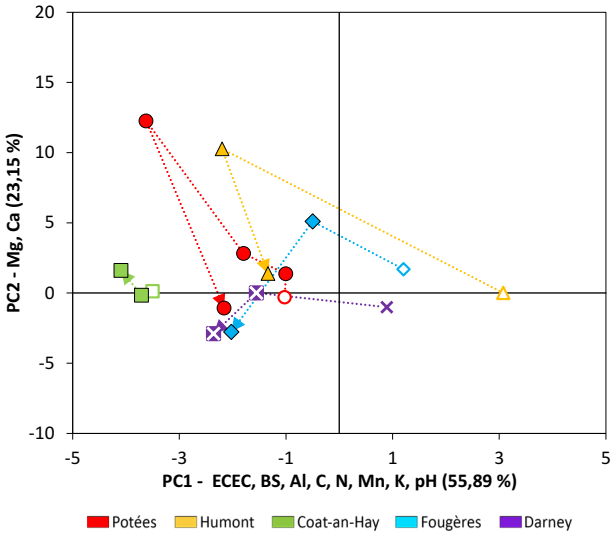


Fig. 46: Representation of the limed plots of the different sites at each sampling date in the combined score and loading plot defined by the principal component analysis of the soil chemical properties [0-15cm] of the control plots of the five sites (Fig. 40). Filled markers: centroids of limed plots for each studied year. Empty markers: centroids of control plots for all studied years.

The total recovery of applied Ca in the ecosystem (*i.e.* in aboveground biomass, the organic layer and soil exchangeable pools) at Fougères and Darney amounted to respectively 31% and 16% 40 years after liming (Table 29). It is most likely that the missing Ca liming inputs in the recovery budgets was lost from the soil-plant system by leaching. The recovery budgets suggest that a large proportion of liming inputs (>70%) is leached below the rooting zone on the mid to the long term (> 40 years). At Potées, the recovery was only 21% for Ca and 12% for Mg 20 years after the application (Table 29): the leaching of liming inputs was thus both higher and faster than at Fougères and Darney. The applied product at Potées was mainly composed of calcium and magnesium carbonates (dolomite), but also sulfur and phosphorus. The anions released (especially SO_4^{2-}) by the dissolution of the product could have increased the leaching of Ca and Mg through the soil profile at this site, as suggested by other authors (Ponette *et al.*, 1996; Ponette *et al.*, 1997). At Fougères and Darney, total recovery (44% and 25%) respectively 21 and 24 years after the liming suggest that the leaching of Ca liming inputs was more gradual at these two sites where the applied product was only composed of calcium carbonates.

This findings contrast with the results of a 30 year old beech stand in the Morvan Mountains (France) on a very acidic soil which showed that over long periods of time, most of the atmospheric inputs of Mg and Ca are immobilized in aboveground biomass or maintained in the plant-soil system in the biological cycle (van der Heijden *et al.*, 2017). Only a very small fraction of atmospheric inputs were estimated to be leached below the rooting zone (<5%). In the current study, despite the very low availability of Mg and Ca in the soil prior to the liming operation, the biological cycle was unable to maintain all Mg and Ca inputs from liming in the topsoil. Liming improves soil properties (pH, BS, etc.) but not to an extent to yield a fully conservative soil-plant system (*i.e.* high Mg and Ca retention in the soil profile)(Legout *et al.*, 2014). The high fraction of Mg and Ca inputs leached from the soil profile might be explained by the high amounts of Ca and/or Mg applied in a single application, the type of products, combined with the low retention capacity of these soils: low CEC, low pH, low BS with high exchangeable Al contents.

4.4. Long term nutritional imbalances

While liming operations may help enhance the chemical, biological and physical properties of forest soil fertility, they may also cause long term nutrient imbalances in forest stands and soils. Liming with calcium carbonates (Fougères and Darney sites) induced on the long term (more than 40 years after liming) a decrease in exchangeable Mg in the topsoil and

foliar Mg concentrations. In fact, a net loss of respectively 30 $kg.ha^{-1}$ and 50 $kg.ha^{-1}$ of Mg was calculated in the $CaCO_3$ limed plots compared to the control at Fougères and Darney.

At these sites, other fertilization assays using compounds which did not contain magnesium (NPKCa) also caused a decrease in soil exchangeable Mg and foliar Mg concentrations compared to the control plots (Fig. 44). Applications of magnesium oxide (Renomag, TIMAC 48% MgO) were carried out in 2006 in the Ca and NPKCa plots at Darney and Fougères. These Mg inputs increased the soil exchangeable Mg pools in the topsoil and improved the Mg nutritional status at these plots (Fig. 44). These findings suggest that liming with calcium carbonate may induce a magnesium deficiency to the soil-plant system when Mg availability in the soil is low. A decrease in exchangeable K was also observed at Fougères and Darney sites in the $CaCO_3$ plots compared to the control plots more than 40 years after liming. For K, Ljungström and Nihlgård (1995) demonstrated that there is a risk of deficiency when liming operations are carried out where K levels in the soil are low. No decrease was observed in foliar K concentrations at Darney and Fougères, suggesting i) that the availability of potassium in the soil was still sufficient for the trees and higher than Mg at these sites and/or that ii) the uptake of K by trees decreased, resulting from competition with Ca. For instance, K immobilization in tree biomass was indeed lower in the limed plots at Darney (data not shown).

For both elements (Mg and K), the decrease of soil exchangeable pools could be partly explained by the enhanced tree growth that causes an increase of K and Mg uptake to produce biomass. A competition for the adsorption on CEC may also occur in soils between the large amount of Ca from carbonates and Mg and/or K (Toutain *et al.*, 1988; Ljungström and Nihlgård, 1995). Ca is probably more strongly retained in acid forest soils than Mg and K due to abundance of organic matter in the soil (van der Heijden *et al.*, 2014). Lastly, liming may also have influenced the release rates of K from primary minerals and interlayers of clay minerals, and also the rate of binding of K to interlayers of secondary minerals (Ljungström and Nihlgård, 1995).

5. Conclusion

The studied beech forest ecosystems are developed on acidic soils, poor in base cations. At the five sites, a demineralization (Ca, Mg, K) process has been ongoing in the soil for the past several decades and similar trends were observed at the older monitoring sites in green leaves. Our dataset did not allow to evidence a clear ongoing acidification process but, in the same time, no signs of natural recovery were observed.

Our results confirm that liming with carbonates contributes to reduce the soil acidity and

improves the soil chemical fertility on the mid to the long term. The improvements were mainly observed in the topsoil layer [0-15cm] and even if liming also improved soil chemical properties in deeper soil layers, the intensity of the effects decreased rapidly with depth. Liming also improved the organic layer mineralization and increased the concentrations of applied elements in this organic layer. As a result, ecosystem functioning (soil chemical fertility, tree growth and nutrition) was substantially improved over long time scales (40 years).

A temporal pattern of response to liming emerges from our study with an increase of foliar concentrations and plant-available pools in the soil in the first years following the liming application, reaching a maximum in the 10 to 15 years after the application and then gradually decreasing. Many parameters may influence the amplitude of the response to liming. However, the observed response variability between the five studied sites appeared to be related to their initial soil chemical fertility: the amplitude of response was higher for the low chemical fertility sites.

This study also suggests that biological cycling tends to maintain on mid to the long term time scales (> 40 years) a part of the applied elements in the soil-plant system, which allows to sustain the improved Ca and/or Mg tree nutrition. However, a high fraction of applied Ca and Mg was most likely leached from the soil profile on the long term probably because of the low retention capacity of these soils.

Our results demonstrate that rational liming is necessary to ensure the sustainably of forest ecosystems. We thus recommend to perform fertility diagnosis before liming in order to know the limiting elements and to adjust the amount of product. The properties of the products, especially the associate anion (carbonate, sulfate...), is also essential to limit the leaching of applied elements over time. The use of a silicate rocks instead of carbonate rocks and the application of smaller doses spread over time could also limit the leaching of applied elements.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support received from the Office National des Forêts, the Région Lorraine, GIPECOFOR, the French Ministry of Agriculture and the LTER-ZAM (Zone Atelier Moselle). We would also like to thank Benoit Pollier and Marie-Christine Gehin for their contributions to the site management, sampling and analysis.

The UR-1138 INRA – *Biogéochimie des EcosystèmesForestiers* is supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE).

References

Achat, D., Deleuze, C., Landmann, G., Pousse, N., Ranger, J., Augusto, L., 2015. Quantifying consequences of removing harvesting residues on forest soils and tree growth–A meta-analysis. Forest Ecol Manag 348, 124-141.

Baath, E., Berg, B., Lohm, U., Lundgren, B., Lundkvist, H., Rosswall, T., Soderstrom, B., Wirén, A., 1980. Effects of experimental acidification and liming on soil organisms and decomposition in a Scots pine forest. Pedobiologia 20, 85-100.

Bailey, S.W., Horsley, S.B., Long, R.P., 2005. Thirty Years of Change in Forest Soils of the Allegheny Plateau, Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 69, 681-690.

Bakker, M., 1998. Effet des amendements calciques sur les racines fines de chêne (Quercus petraea et rohur) : conséquences des changements dans la rhizosphère.

Balland-Bolou-Bi, C., Poszwa, A., 2012. Effect of calco-magnesian amendment on the mineral weathering abilities of bacterial communities in acidic and silicate-rich soils. Soil Biology and Biochemistry 50, 108-117.

Battles, J.J., Fahey, T.J., Driscoll, C.T., Blum, J.D., Johnson, C.E., 2014. Restoring Soil Calcium Reverses Forest Decline. Environmental Science & Technology Letters 1, 15-19.

Bauhus, J., Vor, T., Bartsch, N., Cowling, A., 2004. The effects of gaps and liming on forest floor decomposition and soil C and N dynamics in a Fagus sylvatica forest. Canadian Journal of Forest Research 34, 509-518.

Bedison, J.E., Johnson, A.H., 2010. Seventy-Four Years of Calcium Loss from Forest Soils of the Adirondack Mountains, New York. Soil Science Society of America Journal 74, 2187-2195.

Belkacem, S., Nys, C., 1997. Effects of liming and gypsum regimes on chemical characteristics of an acid forest soil and its leachates. In, Annales des sciences forestières. EDP Sciences, pp. 169-180.

Bolou-Bi, B.E., Dambrine, E., Angeli, N., Pollier, B., Nys, C., Guerold, F., Legout, A., 2016. Magnesium Isotope Variations to Trace Liming Input to Terrestrial Ecosystems: A Case Study in the Vosges Mountains. Journal of Environmental Quality 45, 276-284.

Boxman, A.W., Peters, R.C., Roelofs, J.G., 2008. Long term changes in atmospheric N and S throughfall deposition and effects on soil solution chemistry in a Scots pine forest in the Netherlands. Environmental Pollution 156, 1252-1259.

Bridgham, S.D., Richardson, C.J., 2003. Endogenous versus exogenous nutrient control over decomposition and mineralization in North Carolina peatlands. Biogeochemistry 65, 151-178.

Burke, M.K., Raynal, D.J., 1998. Liming influences growth and nutrient balances in sugar maple (Acer saccharum) seedlings on an acidic forest soil. Environmental and Experimental Botany 39, 105-116.

Clivot, H., Pagnout, C., Aran, D., Devin, S., Bauda, P., Poupin, P., Guérold, F., 2012. Changes in soil bacterial communities following liming of acidified forests. Applied Soil Ecology 59, 116-123.

Cronan, C.S., April, R., Bartlett, R.J., Bloom, P.R., Driscoll, C.T., Gherini, S.A., Henderson, G.S., Joslin, J., Kelly, J., Parnell, R.A., 1989. Aluminum toxicity in forests exposed to acidic deposition: the ALBIOS results. Water, Air, & Soil Pollution 48, 181-192.

Dambrine, E., Pollier, B., Poszwa, A., Ranger, J., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Granier, A., 1998. Evidence of current soil acidification in spruce stands in the Vosges Mountains, north-eastern France. Water Air Soil Pollut. 105, 43-52.

de Vries, W., Reinds, G.J., Vel, E., 2003. Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe: 2: Atmospheric deposition and its impacts on soil solution chemistry. Forest Ecol Manag 174, 97-115.

de Wit, H.A., Eldhuset, T.D., Mulder, J., 2010. Dissolved Al reduces Mg uptake in Norway spruce forest: results from a long-term field manipulation experiment in Norway. Forest Ecol Manag 259, 2072-2082.

Dupouey, J.L., Thimonier, A., Lefèvre, Y., Le Tacon, F., Bonneau, M., Dambrine, E., Poszwa, A., Landmann, G., 1998. Désaturation et enrichissement en azote des sols forestiers du nord-est de la France au cours des dernières décennies. RFF L-5 : 391-401.

Federer, C.A., Hornbeck, J.W., Tritton, L.M., Martin, C.W., Pierce, R.S., Smith, C.T., 1989. Long-term depletion of calcium and other nutrients in eastern US forests. Environmental Management 13, 593-601.

Forey, E., Trap, J., Aubert, M., 2015. Liming impacts Fagus sylvatica leaf traits and litter decomposition 25 years after amendment. Forest Ecol Manag 353, 67-76.

Geissen, V., Brümmer, G., 1999. Decomposition rates and feeding activities of soil fauna in deciduous forest soils in relation to soil chemical parameters following liming and fertilization. Biol Fertil Soils 29, 335-342.

Hedin, L.O., Likens, G.E., 1996. Atmospheric dust and acid rain. Scientific American 275, 88-92.

Hindar, A., 2005. Whole-catchment application of dolomite to mitigate episodic acidification of streams induced by sea-salt deposition. Sci. Total Environ. 343, 35-49.

Homan, C., Beier, C., McCay, T., Lawrence, G., 2016. Application of lime (CaCO3) to promote forest recovery from severe acidification increases potential for earthworm invasion. Forest Ecol Manag 368, 39-44.

Huettl, R.F., 1989. Liming and fertilization as mitigation tools in declining forest ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution 44, 93-118.

Huntington, T.G., Hooper, R.P., Johnson, C.E., Aulenbach, B.T., Cappellato, R., Blum, A.E., 2000. Calcium Depletion in a Southeastern United States Forest Ecosystem 1 Any use of trade, product, or firm names is for descriptive purposes only and does not imply endorsement by the U.S. Geological Survey. Soil Science Society of America Journal 64, 1845-1858.

Jabiol, B., Lévy, G., Bonneau, M., Brêthes, A., 2009. Comprendre les sols pour mieux gérer les forêts. Contraintes et fragilités des sols, choix des essences, précautions sylvicoles, améliorations. AgroParis Tech ENGREF, Nancy, France.

Jandl, R., Alewell, C., Prietzel, J., 2004. Calcium Loss in Central European Forest Soils. Soil Science Society of America Journal 68, 588-595.

Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2001. The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. Biogeochemistry 53, 51-77.

Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2004. The uplift of soil nutrients by plants: biogeochemical consequences across scales. Ecology 85, 2380-2389.

Johnson, A.H., Moyer, A., Bedison, J.E., Richter, S.L., Willig, S.A., 2008. Seven Decades of Calcium Depletion in Organic Horizons of Adirondack Forest Soils. Soil Science Society of America Journal 72, 1824-1830.

Johnson, D.W., Henderson, G.S., Todd, D.E., 1988. Changes in nutrient distribution in forests and soils of walker branch watershed, tennessee, over an 11-year period. Biogeochemistry 5, 275-293.

Jonard, M., Fürst, A., Verstraeten, A., Thimonier, A., Timmermann, V., Potočić, N., Waldner, P., Benham, S., Hansen, K., Merilä, P., Ponette, Q., de la Cruz, A.C., Roskams, P., Nicolas, M., Croisé, L., Ingerslev, M., Matteucci, G., Decinti, B., Bascietto, M., Rautio, P., 2015. Tree mineral nutrition is deteriorating in Europe. Glob Change Biol 21, 418-430.

Lawrence, G.B., David, M.B., Bailey, S.W., Shortle, W.C., 1997. Assessment of soil calcium status in red spruce forests in the northeastern United States. Biogeochemistry 38, 19-39.

Lefèvre, Y., 1997. Essai de mise en évidence d'une évolution récente du pH et de la teneur en cations « basiques

» de quelques sols forestiers des Vosges (nord-est de la France). Ann. For. Sci. 54, 483-492.

Legout, A., Hansson, K., Van der Heijden, G., Laclau, J.P., Augusto, L., Ranger, J., 2014. Chemical fertility of forest soils: basic concepts. Revue Forestière Française LXVI, 21-31.

Lepleux, C., Uroz, S., Collignon, C., Churin, J.L., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2013. A short-term mineral amendment impacts the mineral weathering bacterial communities in an acidic forest soil. Research in Microbiology 164, 729-739.

Lequy, E., Legout, A., Conil, S., Turpault, M.P., 2013. Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles. Atmos Environ 80, 281-289.

Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., Siccama, T.G., Johnson, C.E., Lovett, G.M., Fahey, T.J., Reiners, W.A., Ryan, D.F., Martin, C.W., Bailey, S.W., 1998. The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. Biogeochemistry 41, 89-173.

Ljungström, M., Nihlgård, B., 1995. Effects of lime and phosphate additions on nutrient status and growth of beech (Fagus sylvatica L.) seedlings. Forest Ecol Manag 74, 133-148.

Löfgren, S., Cory, N., Zetterberg, T., Larsson, P.-E., Kronnäs, V., 2009. The long-term effects of catchment liming and reduced sulphur deposition on forest soils and runoff chemistry in southwest Sweden. Forest Ecol Manag 258, 567-578.

Long, R.P., Bailey, S.W., Horsley, S.B., Hall, T.J., Swistock, B.R., DeWalle, D.R., 2015. Long-Term Effects of Forest Liming on Soil, Soil Leachate, and Foliage Chemistry in Northern Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 79, 1223-1236.

Long, R.P., Horsley, S.B., Hall, T.J., 2011. Long-term impact of liming on growth and vigor of northern hardwoods. Canadian Journal of Forest Research 41, 1295-1307.

Marschner, B., Wilczynski, A.W., 1991. The effect of liming on quantity and chemical composition of soil organic matter in a pine forest in Berlin, Germany. Plant and Soil 137, 229-236.

McCay, T.S., Cardelus, C.L., Neatrour, M.A., 2013. Rate of litter decay and litter macroinvertebrates in limed and unlimed forests of the Adirondack Mountains, USA. Forest Ecol Manag 304, 254-260.

Meiwes, K.J., Mindrup, M., Khanna, P.K., 2002. Retention of Ca and Mg in the forest floor of a spruce stand after application of various liming materials. Forest Ecol Manag 159, 27-36.

Moore, J.-D., Camiré, C., Ouimet, R., 2000. Effects of liming on the nutrition, vigor, and growth of sugar maple at the Lake Clair Watershed, Quebec, Canada. Canadian Journal of Forest Research 30, 725-732.

Moore, J.D., 2014. Short-term effect of forest liming on eastern red-backed salamander (Plethodon cinereus). Forest Ecol Manag 318, 270-273.

Moore, J.D., Ouimet, R., 2014. Effects of two types of Ca fertilizer on sugar maple nutrition, vigor and growth after 7 years. Forest Ecol Manag 320, 1-5.

Moore, J.D., Ouimet, R., Bohlen, P.J., 2013. Effects of liming on survival and reproduction of two potentially invasive earthworm species in a northern forest Podzol. Soil biology & biochemistry 64, 174-180.

Moore, J.D., Ouimet, R., Duchesne, L., 2012. Soil and sugar maple response 15 years after dolomitic lime application. Forest Ecol Manag 281, 130-139.

Ouimet, R., Moore, J.D., 2015. Effects of fertilization and liming on tree growth, vitality and nutrient status in boreal balsam fir stands. Forest Ecol Manag 345, 39-49.

Pabian, S.E., Ermer, N.M., Tzilkowski, W.M., Brittingham, M.C., 2012. Effects of Liming on Forage Availability and Nutrient Content in a Forest Impacted by Acid Rain. PLoS One 7, 10.

Pannatier, E.G., Thimonier, A., Schmitt, M., Walthert, L., Waldner, P., 2011. A decade of monitoring at Swiss Long-Term Forest Ecosystem Research (LWF) sites: can we observe trends in atmospheric acid deposition and in soil solution acidity? Environ Monit Assess 174, 3-30.

Piatek, K., Munasinghe, P., Peterjohn, W., Adams, M., Cumming, J., 2009. Oak contribution to litter nutrient dynamics in an Appalachian forest receiving elevated nitrogen and dolomite. Canadian journal of forest research 39, 936-944.

Ponette, Q., Belkacem, S., Nys, C., 1996. Ion dynamics in acid forest soils as affected by addition of Ca fertilizers. Geoderma 71, 53-76.

Ponette, Q., Dufey, J., Weissen, F., 1997. Downward movements of dolomite, kieserite or a mixture of CaCO 3 and kieserite through the upper layers of an acid forest soil. Water, Air, & Soil Pollution 95, 353-379.

Poszwa, A., Dambrine, E., Pollier, B., Fichter, J., 1998. Mise en évidence directe de l'acidification d'un sol forestier à Aubure (bassin versant du Strengbach, Haut-Rhin). Société française d'écologie, Paris, FRANCE.

Pyttel, P.L., Kohn, M., Bauhus, J., 2015. Effects of different harvesting intensities on the macro nutrient pools in aged oak coppice forests. Forest Ecol Manag 349, 94-105.

Ranger, J., Ahamed, D.M., Gelhaye, D., 1994. Effet d'un amendement calco-magnésien associé ou non à une fertilisation, sur le cycle biogéochimique des éléments nutritifs dans une plantation d'épicéa commun (Picea abies Karst) dépérissante dans les Vosges. In, Annales des sciences forestières. EDP Sciences, pp. 455-475.

Ranger, J., Augusto, L., Berthelot, A., Bouchon, J., Cacot, E., Dambrine, E., Gavaland, A., Laclau, J.-P., Legout, A., Nicolas, M., Nys, C., Ponette, Q., Ottorini, J.-M., Saint-André, L., 2011. Sylviculture et protection des sols. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy, FRANCE.

Reuss, J.O., Johnson, D.W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. Springer-Verlag New York.

Rizvi, S.H., Gauquelin, T., Gers, C., Guerold, F., Pagnout, C., Baldy, V., 2012. Calcium-magnesium liming of acidified forested catchments: Effects on humus morphology and functioning. Applied Soil Ecology 62, 81-87.

Rogora, M., Mosello, R., Arisci, S., Brizzio, M.C., Barbieri, A., Balestrini, R., Waldner, P., Schmitt, M., Stähli, M., Thimonier, A., Kalina, M., Puxbaum, H., Nickus, U., Ulrich, E., Probst, A., 2006. An Overview of Atmospheric Deposition Chemistry over the Alps: Present Status and Long-term Trends. Hydrobiologia 562, 17-40.

Satoo, T., Madgwick, H., 1982. Forest biomass, Martinus Nijhoff, The Hague (Netherlands). In. Junk Publishers.

Schöpp, W., Posch, M., Mylona, S., Johansson, M., 2003. Long-term development of acid deposition (1880? 2030) in sensitive freshwater regions in Europe. Hydrology and Earth System Sciences Discussions 7, 436-446.

Schulze, E.-D., 1989. Air pollution and forest decline in a spruce (Picea abies) forest. Science, 776-783.

Smolander, A., Kitunen, V., Paavolainen, L., Mälkönen, E., 1996. Decomposition of Norway spruce and Scots pine needles: Effects of liming. Plant and Soil 179, 1-7.

Thiffault, E., Bechard, A., Pare, D., Allen, D., 2015. Recovery rate of harvest residues for bioenergy in boreal and temperate forests: A review. Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment 4, 429-451.

Toutain, F., Diagne, A., Le Tacon, F., 1988. Possibilités de modification du type d'humus et d'amélioration de la fertilité des sols à moyen terme en hêtraie par apport d'éléments minéraux. Revue Forestière Française 40, 99-107.

van der Heijden, G., Belyazid, S., Dambrine, E., Ranger, J., Legout, A., 2017. NutsFor a process-oriented model to simulate nutrient and isotope tracer cycling in forest ecosystems. Environmental Modelling & Software 95, 365-380.

van der Heijden, G., Dambrine, E., Pollier, B., Zeller, B., Ranger, J., Legout, A., 2015. Mg and Ca uptake by roots

in relation to depth and allocation to aboveground tissues: results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. Biogeochemistry 122, 375-393.

van der Heijden, G., Legout, A., Nicolas, M., Ulrich, E., Johnson, D.W., Dambrine, E., 2011. Long-term sustainability of forest ecosystems on sandstone in the Vosges Mountains (France) facing atmospheric deposition and silvicultural change. Forest Ecol Manag 261, 730-740.

van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Ranger, J., Dambrine, E., 2014. The dynamics of calcium and magnesium inputs by throughfall in a forest ecosystem on base poor soil are very slow and conservative: evidence from an isotopic tracing experiment (26Mg and 44Ca). Biogeochemistry 118, 413-442.

Vuorenmaa, J., 2004. Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973–2000). Environmental Pollution 128, 351-362.

Vuorenmaa, J., Augustaitis, A., Beudert, B., Clarke, N., de Wit, H.A., Dirnböck, T., Frey, J., Forsius, M., Indriksone, I., Kleemola, S., 2017. Long-term sulphate and inorganic nitrogen mass balance budgets in European ICP Integrated Monitoring catchments (1990–2012). Ecological Indicators 76, 15-29.

Westling, O., Zetterberg, T., 2007. Recovery of acidified streams in forests treated by total catchment liming. Water, Air, & Soil Pollution: Focus 7, 347-356.

Wilmot, T.R., Ellsworth, D.S., Tyree, M.T., 1996. Base cation fertilization and liming effects on nutrition and growth of Vermont sugar maple stands. Forest Ecol Manag 84, 123-134.

WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103.

Chapitre 4

Chapitre 4 : Mg isotope composition in beech forest ecosystems and variations induced by liming: insights from four experimental sites in Northern France

Ce chapitre se concentre sur l'étude du cycle biogéochimique du Mg et aux modifications induites par l'amendement calco-magnésien dans quatre des cinq hêtraies mentionnées ci avant (Darney, Fougères, Humont et Potées), en s'appuyant notamment sur les variations isotopiques naturelles du Mg ($\delta^{26/24}$Mg).

1. Introduction

Magnesium is major and essential nutrient in forest ecosystems (Marschner, 1995) and play an important role in the chemical, physical and biological components of forest soil fertility. In plants, Mg is a key atom of the structure of the chlorophyll molecule and is essential to the photosynthesis process. Mg is also involved in the cross-connection of cellulose fibrils in the cell walls, the stabilization of enzymes and high-energy bonds, the pH regulation, osmoregulation in cells and chloroplasts (Epstein, 1956; Kirkby and Mengel, 1976; Bush, 1995; Marschner, 1995; Schulze *et al.*, 2005). In the soil, Mg contributes to the pH buffer capacity of the soil (through cation exchange reactions between the solid phase and soil solution) and plays an important role in soil structure (i.e. formation and stability of aggregates). Mg is also an essential nutrient for macro-fauna and soil micro-organisms and its bioavailability in the soil can have a strong impact on soil biological activity (Wolters, 1991).

In forest ecosystems, plant-available pools of magnesium are assumed to be stored in the soil as exchangeable cations adsorbed on the cation exchange complex (exchangeable pools). This pool may change over time in relation to ecosystem inputs (atmospheric deposition and mineral weathering) and outputs (leaching and storage in tree biomass). Increasing external pressures such as decreasing atmospheric inputs (Likens *et al.*, 1996) or the intensification of biomass harvesting and silvicultural practices (Ranger *et al.*, 2011; Achat *et al.*, 2015; Pyttel *et al.*, 2015; Thiffault *et al.*, 2015) may lead to forest soil fertility degradation, most particularly in low soil fertility forest ecosystems which are expected to be the most sensitive (Van der Heijden *et al.*, 2011; Jonard *et al.*, 2015).

Liming may be used to decrease soil acidity, maintain or restore forest soil fertility and improve tree nutrition. In Northern and Central Europe, large-scale terrestrial liming with Ca and Mg carbonates was initiated in the 1980s to mitigate soil and stream acidification caused by acid

depositions, and to improve forest nutrition and stream biodiversity. In France, liming is not a common forestry practice and has mainly been carried out in cases of severe soil acidification where tree nutrition and health was threatened. As a consequence, the soil of many forest ecosystems in France has remained acidic and/or acidification has remained an on-going process compared to other regions in Europe where liming operations were carried out. Many studies dealing with the effects of dolomitic liming on forest ecosystems have been carried out with sometimes contrasting conclusions.

Liming operations are expected to enhance the biological activity of the soil and thus enhance organic matter decomposition (Marschner and Waldemar Wilczynski, 1991; Geissen and Brümmer, 1999; Vuorenmaa *et al.*, 2017). However, some studies have reported no liming effect (Baath *et al.*, 1980; Smolander *et al.*, 1996) or a decreased decomposition rate after liming (McCay *et al.*, 2013). Soil biological activity and community may be affected by liming (Balland-Bolou-Bi and Poszwa, 2012; Clivot *et al.*, 2012; Lepleux *et al.*, 2013; Moore *et al.*, 2013), or not (Lepleux *et al.*, 2013; Moore, 2014). Liming operations are also expected to improve tree nutrition and growth. Contrastingly in an experimental site in Pennsylvania, 23 years after a dolomitic liming, Long *et al.* (2011) showed both negative and positive effects of liming on tree growth depending on the tree species. Findings on topsoil fertility and tree nutrition reach a better consensus with generally positive effects of liming on short (Huettl, 1989; Wilmot *et al.*, 1996; Burke and Raynal, 1998; Meiwes *et al.*, 2002; Moore and Ouimet, 2014) and long term (Bakker, 1998; Moore *et al.*, 2012; Forey *et al.*, 2015; Long *et al.*, 2015) time scales. Despite these studies, the long-term dynamics and impacts of liming on the biogeochemical cycling of forest ecosystems is still poorly understood and few studies dealing with the long-term effects of liming have focused simultaneously on the different ecosystem compartments (mineral soil, soil organic layer, tree). Many questions regarding the dosage and the duration of liming effects, the fate and the residence time of applied elements in the soil plant system remain to be addressed. As described above, liming operations using dolostone may cause an increase in Mg concentrations in the soil by i) the dissolution of the dolostone (Mg input) and/or ii) the enhancement or inhibition of biogeochemical processes in the ecosystem. In forest liming studies, it has however been difficult to distinguish these different sources.

Magnesium has three stable isotopes (^{24}Mg, ^{25}Mg and ^{26}Mg). The study of the natural variations of these stable isotope ratios (*e.g.* Bolou-Bi *et al.*, 2012) coupled with conventional approaches has proven to be a powerful tool to tracer sources and processes in forest ecosystems. Indeed,

the study of Mg isotope ratios has made it possible to specify the dynamics of this element in soil/plant systems (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Schmitt *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014). The isotopic fractionations of Mg make it possible to identify certain specific biological and/or physicochemical processes. In plants, fractionation processes may occur at different levels (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Schmitt *et al.*, 2012):

- Firstly, the preference of plants for ^{26}Mg has been reported by several authors (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012), bulk plants being enriched in heavy isotopes compared to the nutrient source. Bolou-Bi *et al.* (2010) suggested that preferential uptake of ^{26}Mg by plants resulted from preferential ^{26}Mg binding onto the cationic exchange capacity of roots.
- Secondly, Bolou-Bi *et al.* (2010); Bolou-Bi *et al.* (2012) suggested that within plants, ^{24}Mg is preferentially transferred from roots to aboveground compartments (wood and leaves). In the root cells, Mg is implicated in the synthesis of organic compounds (e.g. Mg–APT), expected to be enriched in ^{26}Mg. Organic molecules and free Mg^{2+} migrate to the leaves but with a preferential migration of the free Mg^{2+} pool, enriched in ^{24}Mg. This process may partly explain both the enrichment in ^{24}Mg of plant leaves, and the enrichment in ^{26}Mg of roots (Bolou-Bi *et al.*, 2010).
- Lastly, according to Bolou-Bi *et al.* (2010), Mg organic compounds enriched in ^{26}Mg can be translocated from leaves to younger tissues (e.g roots), storage organs and reproductive organs (seeds, fruits) and may contribute to the heavy isotope depletion of leaves prior to litterfall.

Despite Mg isotopic fractionation processes in the soil/plant systems, Mg isotope ratios enable to trace ecosystem sources under certain conditions. Bolou-Bi *et al.* (2016) studied the effect of a dolomitic liming on two paired forest catchments in the Vosges Mountains (one control and one limed in 2003). The difference of Mg isotopic composition of the liming product (dolomite, $\delta^{26/24}Mg$ = -1.75 ‰) compared to that of the granitic parent material and the soils ($\delta^{26/24}Mg$ = -0.40 ‰), of the stream ($\delta^{26/24}Mg$ = -0.80 ‰) and green leaves of trees ($\delta^{26/24}Mg$ = -0.70 ‰) in the control catchment, enabled to trace the fate and distribution of Mg originating from the dissolution of the dolomite in the limed catchment. Nine years after the liming operation, 65% of the Mg from the liming product is found in the exchangeable soil pool (0-60 cm), 5% in the vegetation and the contribution to the stream is estimated at 20% over the period 2002-2010.

The objective of the present study was to study the variations of Mg stable isotopes in four beech forests in the North of France where a liming experiment was carried out (limed and control plots) (Court *et al.*, 2018) in order to **i)** better characterize the processes controlling the Mg cycle in the control plots and **ii)** gain insight on biogeochemical cycling changes induced by liming practices.

2. Material and Methods

2.1. Study sites

Four experimental liming sites in Northern France were selected for this study: Potées, Humont, Darney and Fougères. The four sites were described in detail in a previous study(Court *et al.*, 2018). Only a summarized description is given here. The Fougères site is located in Brittany (oceanic climate). The Darney and Humont sites are located in the Vosges Mountains (semi-continental climate). The Potées site is located in the Ardennes (semi-continental climate). Site elevation ranges from 185 m (Fougères) to 570 m (Humont). The average annual precipitation calculated over the 1995–2016 period was close to 1000 mm for all sites except for Humont which was ca 1600 mm. Precipitation was evenly distributed throughout the year for all sites. All sites are situated within state-owned forests and are managed following the local forest management plan. The forest stands are mainly composed of European beech (*Fagus sylvatica* L.) but differ in tree age between sites: at the time of liming tree age ranged from 9 to 97 years. At Fougères, Darney and Humont, the forest stands originated from the natural regeneration of the forest while at Potées the stand was planted in 1986. The sites were selected to cover a wide range of soil and climatic conditions. Bedrock at the five sites varies from sandstone in the Vosges Mountains, shale in the Ardennes, to granodiorite (Fougères) in Brittany. The soil at the different sites is acidic and nutrient poor and soil types are similar between sites: Dystric Cambisols or Luvic Cambisols (WRB, 2006).

2.2. Liming experimental design

At each liming-fertilization assay site, a similar experimental design was set up prior to the liming operation. Replicated plots (2 $Ca/MgCO_3$ at Potées and Humont; 1 $CaCO_3$, 1 $Ca-CO_3$+MgO, 1 NPKCa and 1 NPKCa + MgO at Darney and 4 $CaCO_3$, 2 NPKCa and 2 NPKCa + MgO at Fougères) were assigned for each treatment (control, limed and fertilized plots). Sampling subplots were then defined at the center of each plot to avoid edge effects and all the

measurements and samplings were done within these subplots. More details are available in (Court *et al.*, 2018).

The liming products and the applied amounts were adapted at each site in relation to the soil physical and chemical properties and tree nutrient requirements. The granulometry of the applied liming products was < 2 mm and the products were manually applied (2–3 cross passages to homogenize the product application).

At Fougères and Darney, the liming operation consisted of a single application of commercial calcium carbonate ($CaCO_3$), applied in 1971 on two replicated plots at Darney (1070 kg.ha^{-1} Ca) and in 1973 on four replicated plots at Fougères (1070 kg.ha^{-1} Ca). At Humont, the liming operation consisted of a single application of dolomitic limestone applied in 1991 (541 kg.ha^{-1} Ca; 228 kg.ha^{-1} Mg) on two re- plicated plots. At Potées, a commercial product (Resilvert®, MEAC) mainly composed of dolomitic limestone with P and K additives was applied in 1995 (543 kg.ha^{-1} Ca; 120 kg.ha^{-1} Mg) on two replicated plots.

2.3. Site monitoring: Sampling and elemental analysis

Samples were collected before the liming operation in all plots and at different dates after the application of the liming product. The sampled ecosystem compartment (organic layer, mineral soil and green leaves) and the corresponding sampling dates are detailed in (Court *et al.*, 2018). The physical and chemical analysis of the different samples was performed directly after sampling.

2.3.1. Organic layer

The organic layer samples were collected using a 31.5×31.5 cm frame. Three replicated samples were collected in each plot. The dry weight of the organic layer was measured for all replicates after oven-drying (35°C). Samples were milled and the three replicates were bulked together (one composite sample per plot). C and N content was measured with a Thermo Quest NCS 2500. P, Mg, Ca and K content was determined by ICP-AES after sample digestion with 50% nitric acid. Results represent the total amounts of nutrients in the organic layer.

2.3.2. Mineral soil

Mineral soil samples were collected at different depths with a soil auger (15 cm long helical auger for soil samples collected before 2000 and 15 cm long, 8 cm diameter cylindrical auger for samples collected after 2000). Three replicated soil profiles were sampled in each plot and a composite sample was generated for each sampled depth. Soil samples were air-dried and

sieved (2 mm). Soil physical and chemical properties were analyzed by the INRA-ARRAS laboratory: humidity (NF ISO 11465), soil granulometry distribution (NF X 31-107), pH_{water} (soil water pH – 1:5 soil to water volume ratio) and pH_{KCl} (soil KCl pH – 1:5 soil to 0.1 $mol.L^{-1}$ KCl reagent volume ratio) (NF ISO 10390), C and N content, cationic exchange capacity and exchangeable pools (Mg, Ca, K, Na, Al, H, and Mn) by cobaltihexamine (2.5 g of soil in a 50 mL of a 50 $mmol_c.L^{-1}$ $Co(NH_3)_6^{3+}$ reagent) (NF X 31-130) and soil total pools by hydrofluoric acid digestion (Mg, Ca, K, Na, Si, Al, Fe, Mn and P) (NF X 31-147).

2.3.3. Green tree leaves

Green leaves were sampled with a rifle at the end of the vegetation season (late august) from 3 branches in the top of the canopy collected from 3 dominant trees. A composite sample was generated for each plot. The nutrient content in green leaves was measured after oven-drying (65°C) and sample milling: C and N content was measured with a Thermo Quest NCS 2500. P, K, Ca, Mg, S, Mn content was determined by ICP-AES after sample digestion with 50% nitric acid. Results represent the total amounts of nutrients in foliage.

The majority of samples and liming products were then archived at the “Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA)” laboratory.

2.4. Magnesium isotopic composition analysis

2.4.1. Sample preparation

The labware used during the treatment of the samples (*e.g.* pipette tips, tubes) was, before its use, cleaned in an acid bath (2% HNO_3) for at least 24 hours and rinsed with ultrapure water (18.2 mΩ, PURELAB® Flex). The acids used were bidistilled (DST-1000 Savillex® distiller) to remove any impurities and not contaminate the samples. For mineralization, Teflon® reactors were used and previously cleaned with concentrated acids in a scrubber (Analab®, ETC EVO II-ST). Sample processing and isotopic analysis were performed in a clean lab (filtration of air inlets, wearing of specific equipment) to avoid sample contamination.

The selected samples were prepared differently for the isotopic analysis according to their type:

- For organic samples (green leaves and humus), 200 mg of sample was dissolved in 6 ml of 69% bidistilled HNO_3 and heated in a microwave oven (Anton Paar® Multiwave 3000). The solution was evaporated to dryness and put into 2 ml of 69% bidistilled HNO_3.
- For total soil mineralization, the samples were dissolved in 1 ml of 40% HF for 24 hours at room temperature and then 4 ml of 69% bidistilled HNO_3 was added and placed at 120°C for 48 h. The solution was evaporated to dryness and placed in 2 ml of 37% bidistilled HCl for 4 hours at 120°C. Then, the solution was again evaporated to dryness and put into 2 ml of 69% bidistilled HNO_3.
- For soil exchangeable pool extractions, 4 g of sample were placed in a 50 mL Falcon tube with 40 ml of 1M ammonium acetate solution (Fractopur® NH_4OAc, Merck). The solution was continuously shaken during 1 hour and then centrifuged during 20 minutes at 3000 rpm. The supernatant was recovered and the extraction was repeated by adding 40 ml of 1M acetate ammonium solution, continuously shaking during 24h and centrifuging during 20 min at 3000 rpm. The exchangeable Mg extraction was replicated three times (in order to obtain a sufficient amount for isotope analysis) and the three replicates were bulked together, filtered (0.45 µm, nylon, Millipore®) and evaporated to dryness. The ammonium acetate was then mineralized by adding 5 mL of H_2O_2 (30% Suprapur®, Merck), evaporated to dryness and then taken up in 2 mL of 69% bi-distilled HNO_3.

2.4.2. Sample purification

Prior to Mg isotope composition measurements, each sample (soil and organic material digests and soil extracts) were purified according to a procedure adapted from Bolou-Bi *et al.* (2009). Purified Mg (~30µg) samples were obtained by ion-chromatography using a combination of AG®-MP-1M and AG®-50W-X12 resins:

- First the sample is eluted through an anion exchange resin (2mL AG®-MP-1M) using 7M HCl to separate cations from elements with a high affinity for the anion exchange resin (e.g. Fe, Cu, Zn etc.) n

- Then the sample is sequentially eluted through two cation exchange resin columns (2mL and then 1mL AG®-50W-X12). The samples are eluted with HNO_3 1M in the first column and with HCl 4M in the second.

The purified Mg solutions were evaporated to dryness. The dry samples were dissolved and diluted with 0.5N HNO_3 in order to obtain a Mg concentration of 300 $\mu g.L^{-1}$.

2.4.3. Isotope ratio analysis

Mg stable isotope ratios ($^{26}Mg/^{24}Mg$ and $^{25}Mg/^{24}Mg$) were analysed with a multi-collector, inductively couple plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) instrument (ThermoScientific Neptune Plus), at the "Institut de Physique du Globe de Paris" laboratory (IPGP, Paris, France. The samples are introduced into the mass spectrometer in a solution of 0.5M HNO_3 at 300 $\mu g.L^{-1}$ of Mg. The sample introduction rate is 50 $\mu l.min^{-1}$ and an Apex HF (ESI) is used before introduction of the sample into the nebulizer. The measurements are made in medium resolution and by block of 25 cycles. Instrumental mass bias was monitored and corrected with the standard-sample bracketing technique using the DSM3 standard (Galy *et al.*, 2003). Isotopic compositions are expressed in δ notation as the part per thousand (‰) deviation from the DSM3 standard (Equation 6):

$$\delta^{x}Mg = \left(\frac{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)sample}{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)DSM3} - 1 \right) * 10^{3} \quad (6)$$

where x is either mass 26 or 25. Data were then normalized relative to the DSM3 standard and uncertainties are reported as two standard deviations (2SD).

Each sample was sequentially replicated three times within each sample sequence. To validate the measured isotope ratios, the sample analysis was repeated several times in different sample sequences (at different dates).

2.4.4. Isotope ratio data validation

Firstly, standard and reference material were analysed in each sample sequence. The pure Mg Cambridge standard was measured at the beginning and end of each sample sequence and was used as a reference to validate the results of the sample sequence. Results from sample sequences for which the Cambridge standard differed by more than 0.15‰ from the average

value reported in the literature (-2.60‰) were not considered and samples analysis was repeated in later sequences. For the approved sample sequences, the Cambridge standard measurements were on average -2.61±0.09 ‰ (2SD, n=314). Moreover, during the Mg isotope purification, silicate rock reference GA (Granite, δ^{26}Mg = -0.43±0.08 ‰, n=6), soil reference Till1 (forest soil, δ^{26}Mg = -0.62±0.38 ‰, n=7) and vegetation reference BCR 281 (Rye Grass, δ^{26}Mg = -1.06±0.08 ‰, n=13) and Sea water (BCR 403, δ^{26}Mg = -0.88±0.11 ‰, n=29) were treated as samples to validate both the purification process and the isotope analysis.

Secondly, two indicators were used to reject individual sample measurements:

1. To check the linearity of instrumental mass bias drift during a sequence, the δ^{26}Mg variation of the DSM3 standard was estimated. Individual sample measurements were rejected if at least one of the two DSM3 standard brackets showed a variation exceeding 0.15‰.
2. Each individual measurement was represented in a plot of Δ^{25}Mg' vs. δ^{26}Mg' (Young and Galy, 2004), where (Equation 7):

(7)
$$\delta^{X}Mg' = 1000\times\log\left(\frac{\delta^{X}Mg+1000}{1000}\right) \text{ and}$$
$$\Delta^{25}Mg' = \delta^{25}Mg' - 0.521\times\delta^{26}Mg'$$

An individual measurement was rejected if, in this plot, the distance between the measurement and the kinetic (slope = 0.511) or equilibrium (slope = 0.521) theoretical mass fractionation line was greater than 0.01.

3. Results

3.1. Mg concentrations of green leaves, soils and organic layer in the control plots

For the controls plots, the Mg concentrations in leaves ranged from 410 ppm at Darney in 2014 to 1322 ppm at Fougères in 2014 (on average: Fougères > Potées > Humont > Darney) (Table 30). The Mg concentrations in [0-15cm] exchangeable soil pools show a high variability in the control plots, ranging from 10 ppm at Potées in 2004 and 12 ppm at Darney in 2016, to 37 ppm at Fougères in 1994 (on average: Fougères > Humont > Potées > Darney). The variability of the Mg concentrations was lower in the organic layer of the control plots, ranging from 732 ppm at Potées in 2004 to 1649 ppm at Potées in 1995 (Table 30).

Table 30: The K, Ca and Mg concentrations and Mg isotopes signatures of leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils for each studied site and for literature data (Bolou Bi, 2009; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016).

Sites	Treatments	Leaves										
		Years	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{26}Mg_{DSM3}$ (‰)		$\delta^{25}Mg_{DSM3}$ (‰)		Slope	N	n
Potées	Control	1995	6273	4378	728	-0,88	0,13	-0,45	0,06	0,509	4	11
		1996	6482	4490	852							
		2004	8001	3523	966	-0,40	0,11	-0,20	0,05	0,508	4	9
		2007	6705	4832	820	-0,92	0,13	-0,46	0,06	0,504	2	5
		2014	5437	4646	1083	-0,57	0,16	-0,29	0,09	0,511	4	9
	$Ca/MgCO_3$	1995	6218	4910	782	-0,92	0,04	-0,46	0,02	0,499	3	7
		1996	5978	5996	1033	-0,90	0,07	-0,45	0,04	0,501	3	8
		2004	7943	5541	1569	-0,94	0,12	-0,48	0,06	0,511	6	15
		2007	7894	7453	1310	-1,30	0,14	-0,67	0,05	0,517	3	7
		2014	7398	7986	1380	-1,17	0,04	-0,60	0,02	0,515	3	7
Humont	Control	2006	8165	1834	695	-1,14	0,04	-0,59	0,05	0,514	3	9
		2009	10366	1622	612	-1,01	0,06	-0,52	0,03	0,519	2	5
		2014	8337	2115	792	-1,07	0,06	-0,55	0,03	0,514	2	4
	$Ca/MgCO_3$	2006	5728	5973	1551	-1,37	0,05	-0,72	0,04	0,518	2	6
		2009	9084	6170	1162	-1,58	0,05	-0,82	0,03	0,517	3	6
		2014	7316	5371	1489	-1,36	0,06	-0,70	0,02	0,513	2	5
Fougères	Control	1993	8627	3315	1147	-1,15	0,09	-0,59	0,04	0,514	4	11
		1994	8537	3826	1018	-1,36	0,07	-0,69	0,04	0,513	3	9
		2005	8796	2404	683	-1,42	0,10	-0,73	0,05	0,513	2	6
		2014	7025	4930	1322	-0,93	0,18	-0,47	0,08	0,509	3	8
	$CaCO_3$	1993	7519	6980	1032	-1,32	0,03	-0,68	0,02	0,517	3	9
		1994	8342	7348	1030	-1,56	0,09	-0,80	0,05	0,515	3	9
		2005	6348	6271	557	-1,34	0,07	-0,68	0,04	0,512	2	5
		2014	7254	7023	973	-1,15	0,05	-0,60	0,02	0,515	2	4
Darney	Control	1994	8850	3500	600	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2005	9789	4589	661	-1,12	0,10	-0,57	0,06	0,512	3	8
		2014	11044	3074	410	-1,42	0,09	-0,72	0,05	0,504	2	6
	$CaCO_3$	1994	8900	7500	300	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2005	10375	7067	433	-1,60	0,09	-0,80	0,05	0,508	2	6
		2014	10295	4867	277	-1,82	0,06	-0,93	0,04	0,511	2	6
Coat-an-Hay	Control	1995	7243	4100	914	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	6837	4610	1278	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$Ca/MgCO_3$	1995	6428	4192	1052	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	8238	5550	1481	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Vosges mountain	Control			3969	840	-0,64	0,14	-0,33	0,06			10
Azerailles	Control			5948	141	-2,44	0,1					1
Clermont-en-Argonne	Control			6196	98	-1,73	0,10					1

Table 30 (continued)

Sites	Treatments	Organic layer										
		Years	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{26}Mg_{DSM3}$ (‰)		$\delta^{25}Mg_{DSM3}$ (‰)		Slope	N	n
Potées	Control	1995	4035	2861	1649	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2004	2216	5088	732	-0,48	0,08	-0,25	0,03	0,517	2	5
		2007	2646	6112	910	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	1689	7630	1031	-0,43	0,01	-0,22	0,01	0,509	1	2
	$Ca/MgCO_3$	1995	3179	3737	1483	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2004	2022	7815	1103	-0,54	0,09	-0,28	0,05	0,518	5	10
		2007	2880	9027	1264	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	1920	10023	1188	-0,66	0,11	-0,34	0,05	0,510	2	5
Humont	Control	2016	2104	3802	1065	-0,40	0,02	-0,20	0,01	0,502	3	8
	$Ca/MgCO_3$	2016	3264	4512	1699	0,00	0,13	0,01	0,06	0,893	3	9
Fougères	Control	1994	1242	4291	1058	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	2441	5325	1422	-0,66	0,11	-0,34	0,05	0,510	2	5
	$CaCO_3$	1994	1368	8211	933	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	1970	8973	1462	-0,52	0,13	-0,28	0,06	0,538	2	4
Darney	Control	2016	3356	4613	944	-0,35	0,12	-0,19	0,04	0,521	3	6
	$CaCO_3$	2016	1790	4049	636	-0,34	0,14	-0,17	0,08	0,517	4	8
Coat-an-Hay	Control	2014	1583	7632	2042	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$Ca/MgCO_3$	2014	1481	10156	2142	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Vosges mountain	Control			800	300	-0,20	0,14	0,00	0,00			1
Azerailles	Control											
Clermont-en-Argonne	Control											

Table 30 (continued)

Sites	Treatments	Exchangeable soils (0-15cm)										
		Years	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{26}Mg_{DSM3}$ (‰)		$\delta^{25}Mg_{DSM3}$ (‰)		Slope	N	n
Potées	Control	1995	100	57	20	-0,93	0,05	-0,48	0,03	0,516		
		2004	66	30	10	-0,52	0,01	-0,27	0,01	0,519		
		2007	71	88	21	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	53	39	12	-0,32	0,03	-0,16	0,02	0,513	2	5
	$Ca/MgCO_3$	1995	99	59	19	-0,98	0,03	-0,50	0,02	0,510		
		2004	64	210	30	-1,20	0,09	-0,62	0,05	0,517		
		2007	109	557	59	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	43	62	11	-0,66	0,00	-0,34	0,00	0,515	3	3
Humont	Control	2007	118	29	23	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	87	18	16	-0,34	0,11	-0,18	0,07	0,540	4	10
	$Ca/MgCO_3$	2007	119	426	73	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	83	130	34	-1,35	0,04	-0,68	0,03	0,510	2	5
Fougères	Control	1994	103	75	37	-0,91	0,10	-0,47	0,06	0,511	3	8
		2014	72	75	34	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$CaCO_3$	1994	88	278	33	-0,91	0,01	-0,48	0,00	0,528	2	4
		2014	34	24	13	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Darney	Control	1995	103	32	17	-0,50	0,05	-0,26	0,02	0,520		
		2016	78	20	12	-0,53	0,04	-0,27	0,04	0,506	3	6
	$CaCO_3$	1995	104	92	12	-0,80	0,07	-0,41	0,04	0,512		
		2016	65	26	8	-0,84	0,02	-0,44	0,01	0,521	2	4
Coat-an-Hay	Control	1995	92	76	40	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	59	50	17	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$Ca/MgCO_3$	1995	81	61	28	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	54	153	35	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Vosges mountain	Control			33	6	-0,67	0,24	-0,35	0,16			1
Azerailles	Control			366	77	-1,46	0,1					2
Clermont-en-Argonne	Control			72	14	-0,52	0,10					2

3.2. Mg isotope compositions of green leaves, soils and organic layer

Control plots. In the control plots, the δ^{26}Mg values ranged from -1.4 to -0.4‰ in the foliage (on average: Potées > Humont > Fougères and Darney), from -1 to -0.3‰ for the [0-15cm] exchangeable soil pools (on average: Humont > Darney > Potées and Fougères) and from -0.7 to -0.3‰ for the organic layer (on average: Darney > Humont and Potées > Fougères) (Fig. 47). At Fougères and Darney, the Mg isotope compositions of the organic layer were higher than that of foliage, exchangeable pools and atmospheric inputs (literature data). The Mg isotope compositions of the organic layer were close to the highest values measured in the foliage at Potées and/or in the [0-15cm] exchangeable soil pool at Humont.

High spatial and/or temporal variability of the Mg isotope composition were observed throughout the study period for the foliage at Potées (min = -0.88‰ in 1995 and max = -0.40‰ in 2004), Fougères (min = -1.42‰ in 2005 and max = -0.93‰ in 2014), Darney (min = -1.42‰ in 2014 and max = -1.12‰ in 2005) and to a lesser extent at Humont (min = -1.14‰ in 2006 and max = -1.01‰ in 2009 and 2014). High spatial and/or temporal variability of the Mg isotope composition were also observed for the [0-15cm] exchangeable soil pools at Potées (min = -0.98‰ in 1995 and max = -0.32‰ in 2016). This variability was lower at Darney with δ^{26}Mg = -0.53‰ in 2016 and δ^{26}Mg = -0.50‰ in 1995.

Limed plot. In limed plots, the δ^{26}Mg values ranged from -1.82 to -0.90‰ in the foliage (on average: Potées > Fougères > Humont > Darney), from -1.35 to -0.66‰ for the [0-15cm] exchangeable soil pools (on average: Fougères and Darney > Potées > Humont) and from -0.66 to 0.00‰ for the organic layer (on average: Humont > Darney > Potées and Fougères) (Fig. 47).

At all sites, the Mg isotope compositions of the organic layer in limed plots were higher than that of foliage, exchangeable pools and atmospheric inputs (literature data). Similarly to the control plots, the spatial and/or temporal variability of the Mg isotope composition observed throughout the study period was high for the foliage: Potées (min = -1.30‰ in 2007 and max = -0.90‰ in 1996), Fougères (min = -1.56‰ in 1994 and max = -1.15‰ in 2014), Darney (min = -1.82‰ in 2014 and max = -1.60‰ in 2005) and Humont (min = -1.58‰ in 2009 and max = -1.36‰ in 2014). High spatial and/or temporal variability of the Mg isotope composition was also observed for the [0-15cm] exchangeable soil pools at Potées (min = -1.20‰ in 2004 and max = -0.66‰ in 2016). This variability was lower at Darney with -0.84‰ in 2016 and -0.80‰ in 1995.

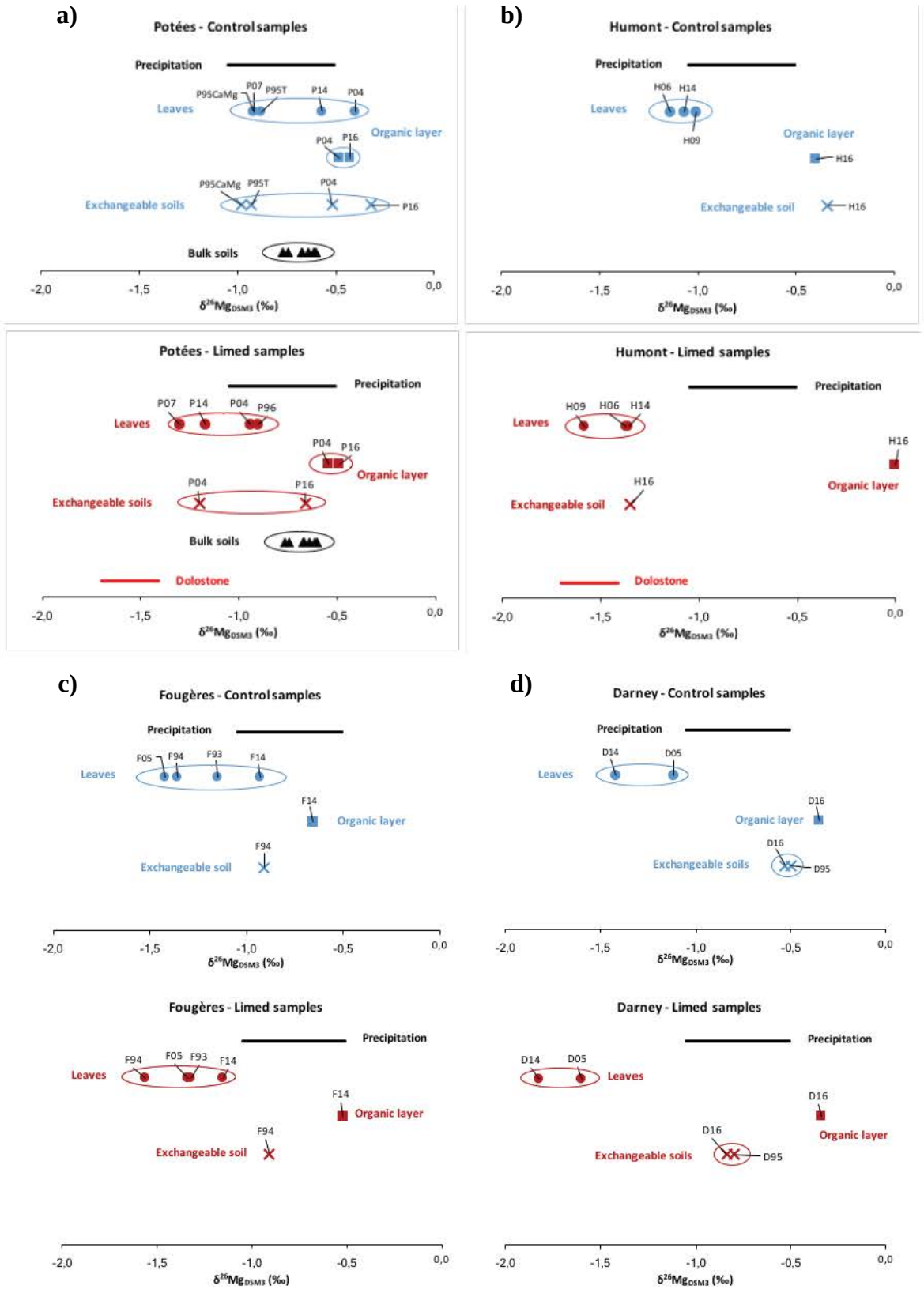


Fig. 47: Variations of $\delta^{26}Mg$ in compartments of the forest ecosystems for control (blue) and limed (dark red) plots of the studied sites: Potées (a), Humont (b), Fougères (c) and Darney (d). The data of this study shown for leaves (circle), organic layer (square), [0-15cm] exchangeable soils (cross), bulk soils (triangle) and dolostone (red line), and literature data shown for precipitation (black line) (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015).

3.3. Relationship between Mg concentrations and Mg isotope compositions

No clear trend was observed between Mg concentration and δ^{26}Mg for the [0-15cm] soil exchangeable pools in the control plots (Fig. 48). Fougères had the highest Mg concentration in [0-15cm] exchangeable soil pools (37 ppm in 1994) and one of the lowest δ^{26}Mg (-0.91 ‰ in 1994). Mg concentrations in [0-15cm] exchangeable soil pools were close at Potées, Humont and Darney (between 10 to 20 ppm) while the δ^{26}Mg ranged from -0.98‰ (Potées, 1995) to -0.32‰ (Potées, 2016). No trend was observed in the limed plots.

No trend was observed between Mg concentrations and δ^{26}Mg for the organic pool in control plots, or in the limed plots (Fig. 48).

Lastly, a positive relationship was observed between Mg concentrations and δ^{26}Mg in the foliage in the control plots (Fig. 48). Potées had the highest foliar Mg concentration (966 ppm in 2004 and 1083 ppm in 2014) and the highest δ^{26}Mg (-0.40 ‰ in 2004 and -0.57 ‰ in 2014). Darney had the lowest foliar Mg concentrations (661 ppm in 2005 and 410 ppm in 2014) and also the lowest δ^{26}Mg (-1.12 ‰ in 2004 and -1.42 ‰ in 2014). At Fougères, the intercept of the relation between foliar Mg concentrations and δ^{26}Mg was different (foliar Mg concentrations were higher compared to the other sites) but the slope of the trend was very similar. The lowest Mg concentration and δ^{26}Mg in leaves were observed in 2005 (683 ppm and -1.42 ‰, respectively) whereas the highest were recorded in 2014 (1322 ppm and -0.93 ‰, respectively). The same trend was observed for the limed plots. Potées had the highest foliar Mg concentration and the highest δ^{26}Mg (1033 ppm and -0.90 ‰ in 1996, 1569 ppm and -0.94 ‰ in 2004, 1310 ppm and -1.30 ‰ in 2007 and 1380 ppm and -1.17 ‰ in 2014), while Darney had the lowest foliar Mg concentrations and the lowest δ^{26}Mg (433 ppm and -1.60 ‰ in 2005 and 277 ppm and -1.82 ‰ in 2014).

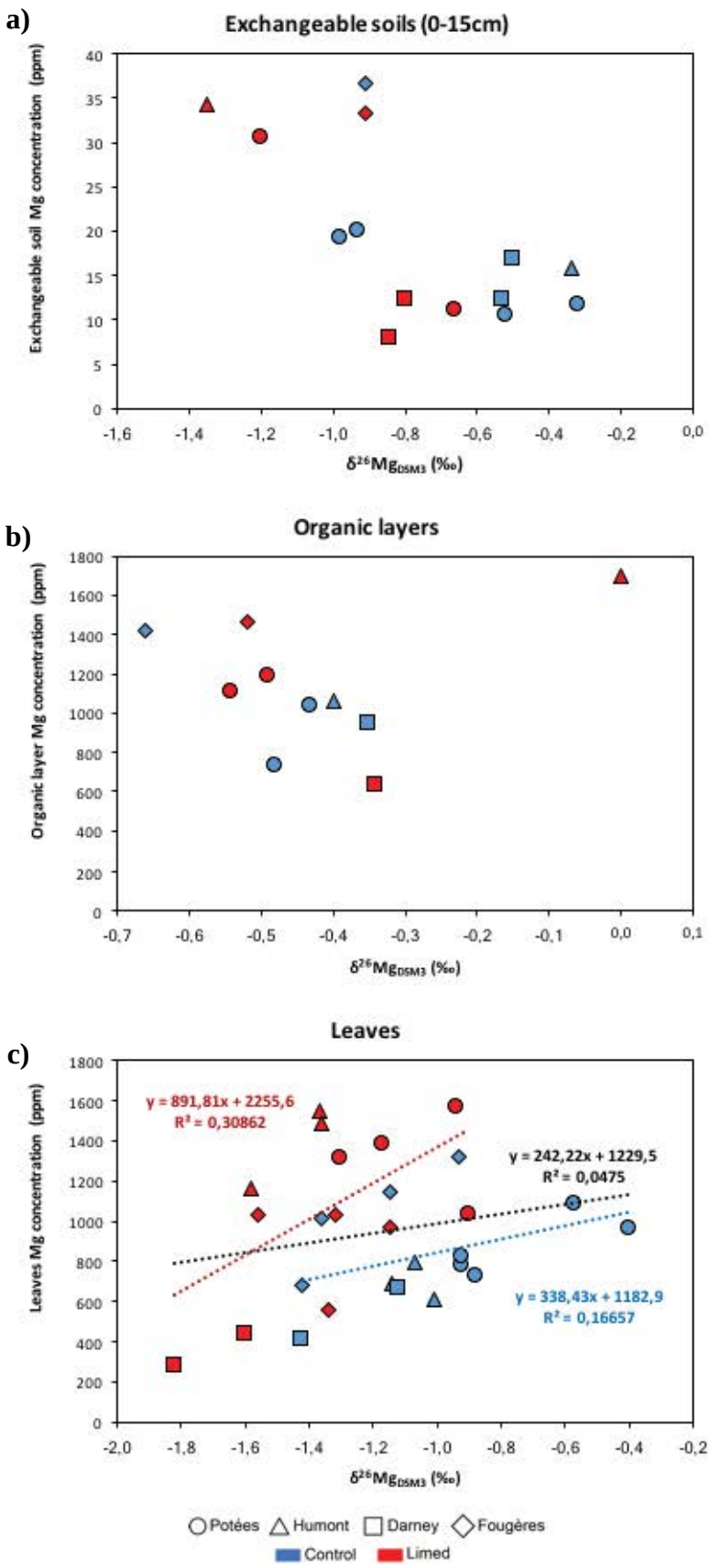


Fig. 48: Relationship between δ^{26}Mg and Mg concentration of [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layer (b) and leaves (c) for control (blue) and limed (red) plots. Dashed lines: regression curve for control plots (blue), limed plots (red) and control + limed plots (black).

3.4. Mg isotope variations between ecosystems compartments

In the control plots, the Mg isotope composition of foliage was lower than that of the [0-15cm] exchangeable soil pools (Fig. 47 and Table 31) at Darney in 2016 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.89‰), Humont in 2016 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.73‰), Fougères in 1994 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.45‰) and Potées in 2016 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.25‰). Conversely, foliage was slightly enriched in ^{26}Mg compared to the [0-15cm] exchangeable soil at Potées in 1995 (Ctl pre-treatment plot, $\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.05‰; Ca/$MgCO_3$ pre-treatment plot, $\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.06‰) and 2004 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.12‰). In the limed plots, the Mg isotope composition of foliage was lower than that of the [0-15cm] exchangeable soil pools (Fig. 47 and Table 32) at Darney in 2016 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.98‰), Fougères in 1994 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.65‰), Potées in 2016 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.51‰) and Humont in 2016 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.01‰). Conversely, the foliage was enriched in ^{26}Mg compared to the [0-15cm] exchangeable soil at Potées in 2004 ($\Delta_{Fol-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.26‰).

In the control plots, the organic layer was enriched in ^{26}Mg isotope compared to the foliage (Fig. 47 and Table 31) at Darney in 2016 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -1.07‰), at Humont in 2014 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -0.67‰), at Fougères in 2014 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -0.27‰) and at Potées in 2014 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -0.14‰) but not in 2004 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = 0.08‰). In the lime plots, the organic layer was enriched in ^{26}Mg isotope compared to the foliage (Fig. 47 and Table 32) at Darney in 2016 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -1.48‰), at Humont in 2014 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -1.36‰), at Fougères in 2014 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -0.63‰) and at Potées in 2004 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -0.40‰) and in 2014 ($\Delta_{Fol-Org}{}^{26}Mg$ = -0.68‰).

In the control plots, the Mg isotope composition of the organic layer was slightly higher than that of the [0-15cm] exchangeable soil pools (Fig. 47 and Table 31) at Potées in 2004 ($\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.04‰) and at Darney in 2016 ($\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.18‰). Conversely, the [0-15cm] exchangeable soil pools were slightly enriched in ^{26}Mg compared to the organic layer at Humont in 2016 ($\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.06‰) and at Potées in 2016 ($\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = -0.11‰). Unlike the control plots, the Mg isotope composition of the organic layer was higher than that of the [0-15cm] exchangeable soil pools at all sites for the limed plots (Fig. 47 and Table 32): $\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.66‰ in 2004 and $\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.17‰ in 2016 at Potées, $\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = 0.50‰ in 2016 at Darney, and $\Delta_{Org-Exch}{}^{26}Mg$ = 1.35‰ in 2016 at Humont.

Table 31: The Δ^{26}Mg between the different compartments of the forest ecosystems (leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils) are shown for each control plots of the studied sites and for literature data.

Compartments	Sites	Years	Treatment	$\Delta_{compartments}{}^{26}$Mg (‰)	$\Delta_{compartments}{}^{25}$Mg (‰)	References
Leaves/Organic layer	Potées	2004	Control	0,08	0,05	This study
	Potées	2014	Control	-0,14	-0,07	This study
	Humont	2014	Control	-0,67	-0,35	This study
	Fougères	2014	Control	-0,27	-0,13	This study
	Darney	2014	Control	-1,07	-0,53	This study
	Vosges mountains	-	-	-0,44	-0,33	Boulou-Bi *et al.* (2012)
Leaves/Exchangeable soil (0-15cm)	Potées	1995	Control	0,05	0,03	This study
	Potées	1995	$Ca/MgCO_3$	0,06	0,04	This study
	Potées	2004	Control	0,12	0,07	This study
	Potées	2016	Control	-0,25	-0,13	This study
	Humont	2016	Control	-0,73	-0,37	This study
	Fougères	1994	Control	-0,45	-0,22	This study
	Darney	2016	Control	-0,89	-0,45	This study
	Azerailles	-	-	-0,98	0,00	Bédel *et al.* (2015)
	Clermont-en-Argonne	-	-	-1,22	0,00	Bédel *et al.* (2015)
	Vosges mountains	-	-	0,03	-0,10	Boulou-Bi *et al.* (2012)
Organic layer/Exchangeable soil (0-15cm)	Potées	2004	Control	0,04	0,02	This study
	Potées	2016	Control	-0,11	-0,06	This study
	Humont	2016	Control	-0,06	-0,02	This study
	Darney	2016	Control	0,18	0,08	This study
	Vosges mountains	-	-	0,47	-0,10	Boulou-Bi *et al.* (2012)

Table 32: The Δ^{26}Mg between the different compartments of the forest ecosystems (leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils) are shown for each limed plots of the studied sites.

Compartments	Sites	Years	Treatment	$\Delta_{compartments}{}^{26}$Mg (‰)	$\Delta_{compartments}{}^{25}$Mg (‰)
Leaves/Organic layer	Potées	2004	$Ca/MgCO_3$	-0,40	0,03
	Potées	2014	$Ca/MgCO_3$	-0,68	-0,03
	Humont	2014	$Ca/MgCO_3$	-1,36	-0,07
	Fougères	2014	$CaCO_3$	-0,63	-0,08
	Darney	2014	$CaCO_3$	-1,48	-0,08
Leaves/Exchangeable soil (0-15cm)	Potées	2004	$Ca/MgCO_3$	0,26	
	Potées	2016	$Ca/MgCO_3$	-0,51	0,04
	Humont	2016	$Ca/MgCO_3$	-0,01	0,02
	Fougères	1994	$CaCO_3$	-0,65	0,08
	Darney	2016	$CaCO_3$	-0,98	0,04
Organic layer/Exchangeable soil (0-15cm)	Potées	2004	$Ca/MgCO_3$	0,66	
	Potées	2016	$Ca/MgCO_3$	0,17	0,07
	Humont	2016	$Ca/MgCO_3$	1,35	0,09
	Darney	2016	$CaCO_3$	0,50	0,12

In control plots, the differences of δ^{26}Mg between the organic layer and foliage were larger when the foliar Mg concentration was low (Fig. 49 and Table 31). Fougères showed the highest foliar Mg concentration (Mg_{Fol} = 1322 ppm in 2014) and one of the lowest variation of δ^{26}Mg between organic layer and foliage ($\Delta_{Fol\text{-}Org}{}^{26}$Mg = -0.27‰ in 2014). Conversely, Darney showed the lowest foliar Mg concentration (Mg_{Fol} = 410 ppm in 2014) and the highest variation of δ^{26}Mg between organic layer and foliage ($\Delta_{Fol\text{-}Org}{}^{26}$Mg = -1.07‰ in 2014). No trend was

observed between the $\Delta_{Fol\text{-}Org}{}^{26}Mg$ and foliar Mg concentration in the limed plots (Fig. 49 and Table 32).

In the control plots, the difference of $\delta^{26}Mg$ between the [0-15cm] exchangeable soils and foliage ($\Delta_{Fol\text{-}Exch}{}^{26}Mg$) was also larger when the foliar Mg concentration was low, except at Potées in 2004 and 1995 (Ctl and Ca/$MgCO_3$ pre-treatment plot) (Fig. 49 and Table 31). In the limed plots, the $\Delta_{Fol\text{-}Exch}{}^{26}Mg$ was larger when the foliar Mg concentration was low, except at Potées in 2004 (Fig. 49 and Table 32). Humont showed one of the highest foliar Mg concentrations (Mg_{Fol} = 1489 ppm in 2014) and the lowest $\Delta_{Fol\text{-}Exch}{}^{26}Mg$ (-0.01‰ in 2016). Conversely, Darney showed the lowest foliar Mg concentration (Mg_{Fol} = 277 ppm in 2014) and the highest $\Delta_{Fol\text{-}Exch}{}^{26}Mg$ (-0.98‰ in 2016).

No trend was observed between Mg isotope differences between compartments ($\Delta^{26}Mg$) and Mg concentrations in the organic layer and in the [0-15cm] soil exchangeable pools in both the control and limed plots (Fig. 49).

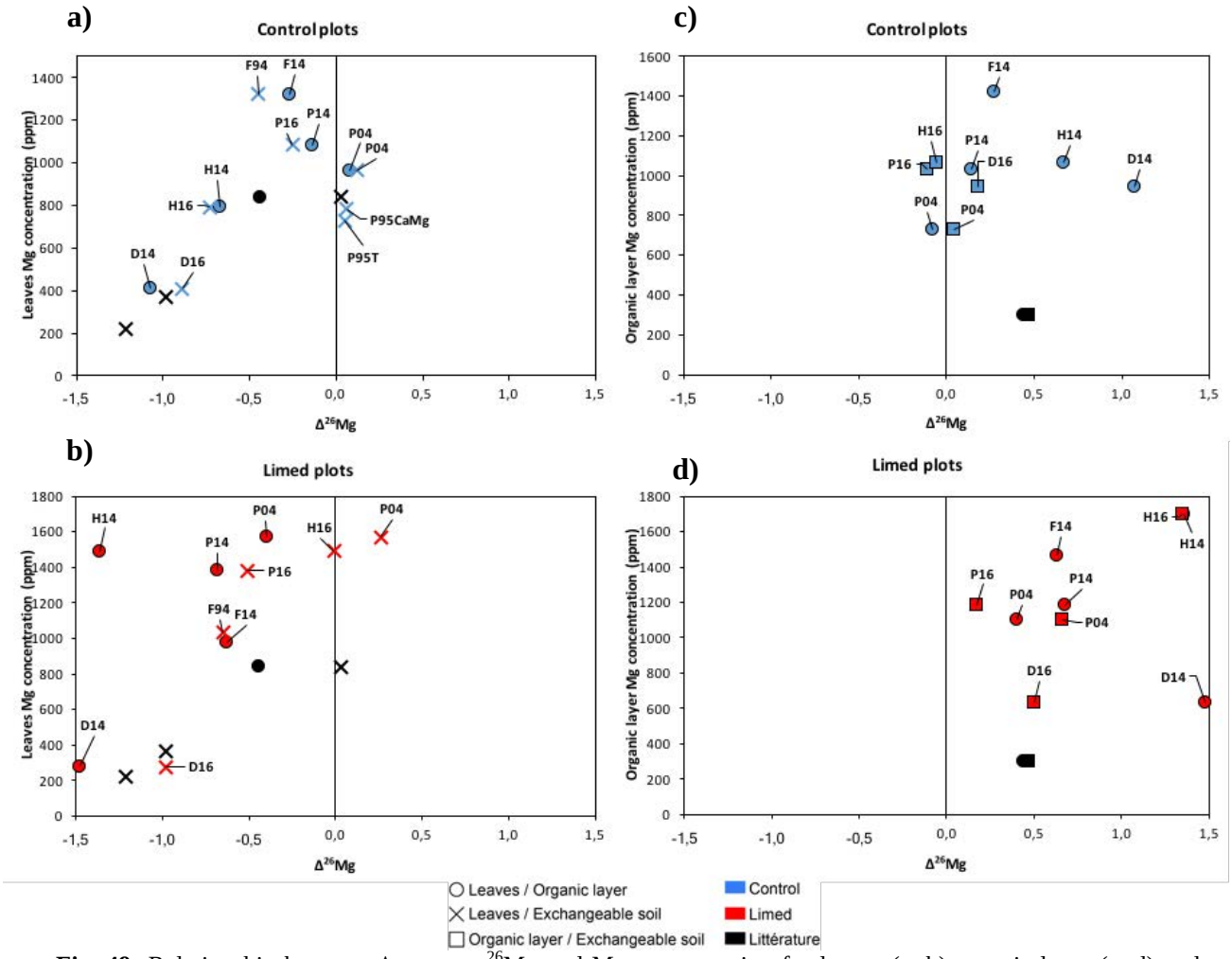


Fig. 49: Relationship between $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ and Mg concentration for leaves (a, b) organic layer (c, d) and exchangeable soil (e, f) with control plots in blue and limed plots in red. The literature $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ are shown in black (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015).

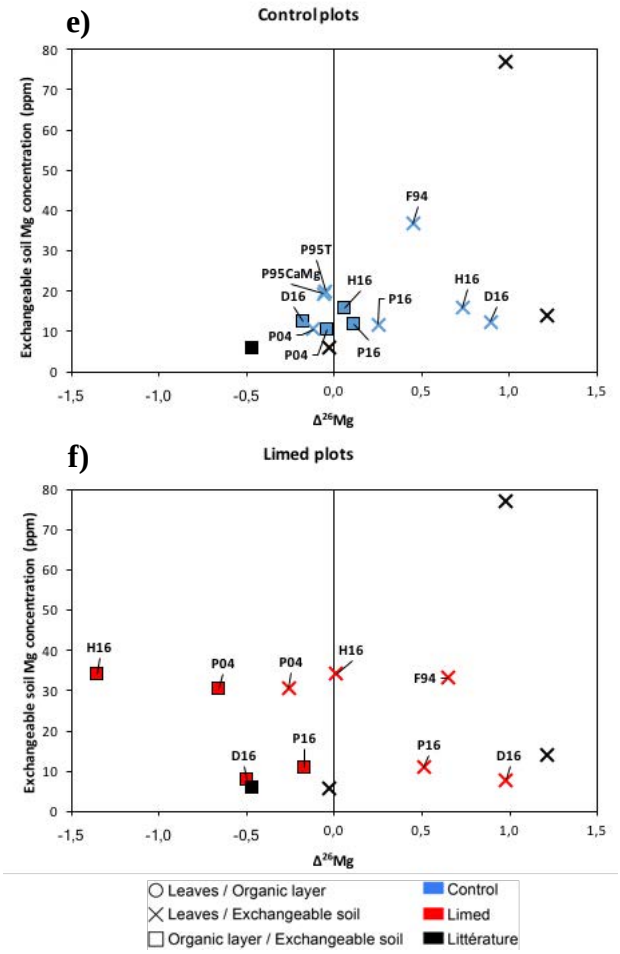


Fig. 49 (continued): Relationship between $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ and Mg concentration for leaves (a, b) organic layer (c, d) and exchangeable soil (e, f) with control plots in blue and limed plots in red. The literature $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ are shown in black (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015).

3.5. Mg isotope variations between limed and control plots

The differences of $\delta^{26}Mg$ between limed and control plots ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$) for the [0-15cm] exchangeable soil pools were negative for all sites except Fougères ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = 0.07‰ in 1994) (Fig. 50 and Table 33). Humont had the largest $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ (-1.01‰). At Potées, the $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ was highest in 2004 (-0.68‰) and decreased to -0.34‰ in 2016. $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ were smaller at Darney (mean $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = -0.3‰), and did not vary over time. The $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ for organic layer was close to zero (Fig. 50 and Table 33) at Potées in 2004 and in 2016 ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = -0.06 ‰) and at Darney in 2016 ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = 0.01 ‰), slightly positive at Fougères in 2014 ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = 0.14 ‰), and widely positive at Humont in 2016 ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = 0.40 ‰). The $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ for the foliage was negative for all sites except Fougères in 2005 ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = 0.08 ‰) (Fig. 50 and Table 33). For Potées and Humont, the foliage $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ increased gradually over time ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = -0.60 ‰ in 2014 and -0.57 ‰ in

2009, respectively) and was stable at Fougères and Darney (mean $\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ = -0.2 ‰ and -0.4 ‰, respectively).

Table 33: For each site, differences of $\delta^{26}Mg$ between limed and control plots ($\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$) in exchangeable soils, organic layers and leaves.

Sites	Compartments	Years	Time after liming (years)	$\Delta_{Limed-Ctl}{}^{26}Mg$ (‰)	$\Delta_{Limed-Ctl}{}^{25}Mg$ (‰)
Potées	Leaves	1995	0	-0,04	-0,01
		2004	9	-0,54	-0,28
		2007	12	-0,38	-0,21
		2014	19	-0,60	-0,31
	Organic layer	2004	9	-0,06	-0,03
		2016	21	-0,06	-0,04
	Exchangeable soils (0-15cm)	1995	0	-0,05	-0,02
		2004	9	-0,68	-0,35
		2016	21	-0,34	-0,18
Humont	Leaves	2006	15	-0,23	-0,13
		2009	18	-0,57	-0,30
		2014	23	-0,29	-0,15
	Organic layer	2016	25	0,40	0,21
	Exchangeable soils (0-15cm)	2016	25	-1,01	-0,50
Fougères	Leaves	1993	20	-0,17	-0,09
		1994	21	-0,20	-0,11
		2005	32	0,08	0,05
		2014	41	-0,22	-0,13
	Organic layer	2014	41	0,14	0,06
	Exchangeable soils (0-15cm)	1994	21	0,00	-0,01
Darney	Leaves	2005	34	-0,48	-0,23
		2014	43	-0,40	-0,21
	Organic layer	2016	45	0,01	0,02
	Exchangeable soils (0-15cm)	1995	24	-0,30	-0,15
		2016	45	-0,31	-0,17

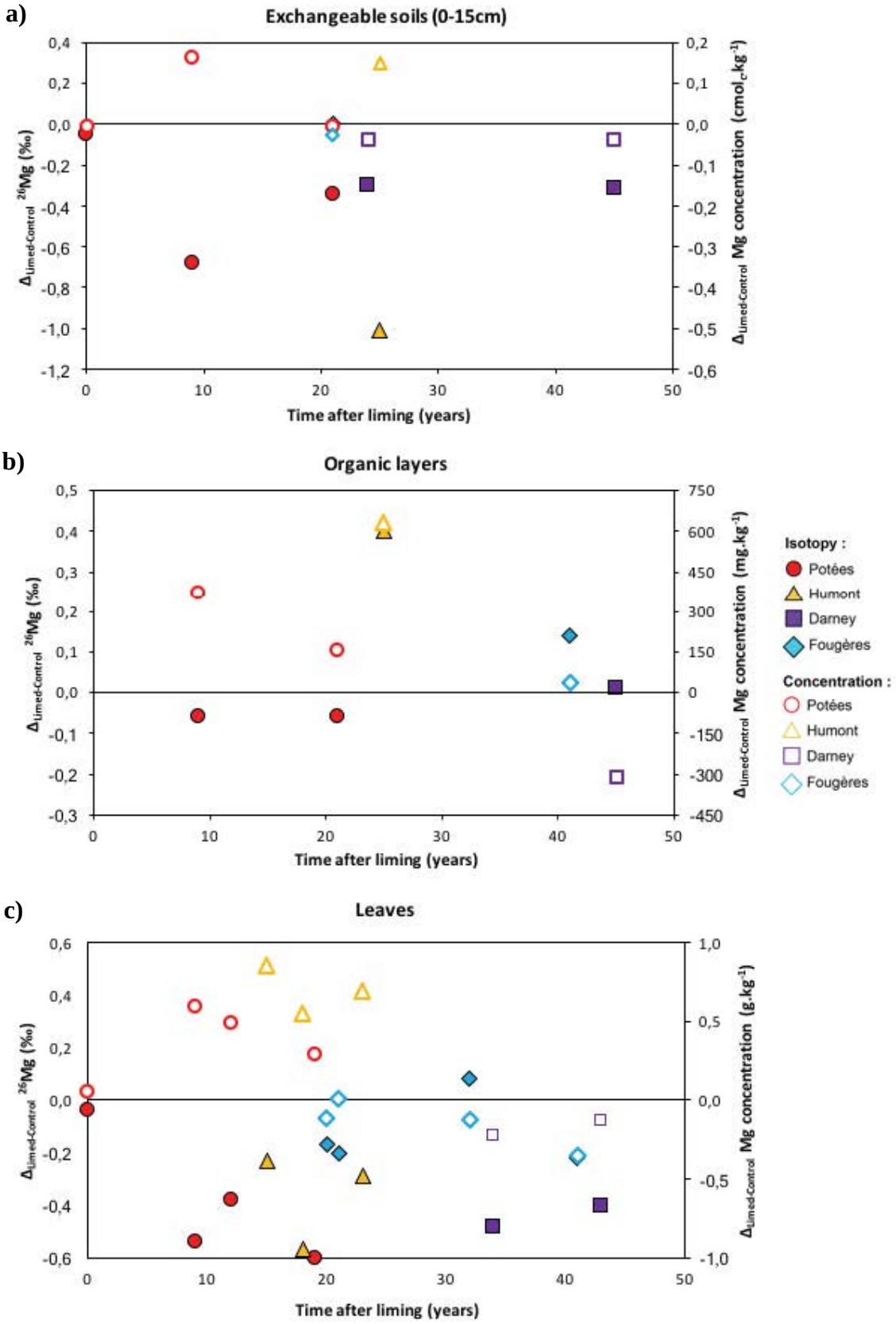


Fig. 50: Differences of Mg concentration (empty markers) and of δ^{26}Mg (filled markers) between limed and control plots ($\Delta_{\text{Limed-Control}}{}^{26}$Mg) as a function of the time after liming for [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layers (b) and leaves (c).

4. Discussion

The δ^{26}Mg measured in our control and limed plots were within the previously reported range of variation for these compartments (bulk soil, soil exchangeable pool, organic layer, tree foliage; Fig. 51). Surprisingly, the range of variation measured at our four forest ecosystems on acidic soils of the δ^{26}Mg in foliage (-1.4 to -0.4‰ for the control plots; -1.8 to -0.9‰ for the limed plots) and soil exchangeable pools (-0.9 to -0.3‰ for the control plots; -1.4 to -0.7‰ for the limed plots) was the same as the range reported for these two compartments in the data found in the literature, although the literature data encompassed a wider variety of contexts (Fig. 51) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). The δ^{26}Mg of bulk soils (-0.8 to -0.6‰) were only measured at Potées and were close to the lowest values observed in terrestrial ecosystems. The range of δ^{26}Mg for organic layers measured in this study was narrower than that of exchangeable soil pools and leaves (-0.7 to -0.4‰ for the control plots; -0.7 to -0.0‰ for the limed plots) and close to previously published values (-0.54 to -0.20‰) (Bolou-Bi *et al.*, 2009; Mavromatis *et al.*, 2014).

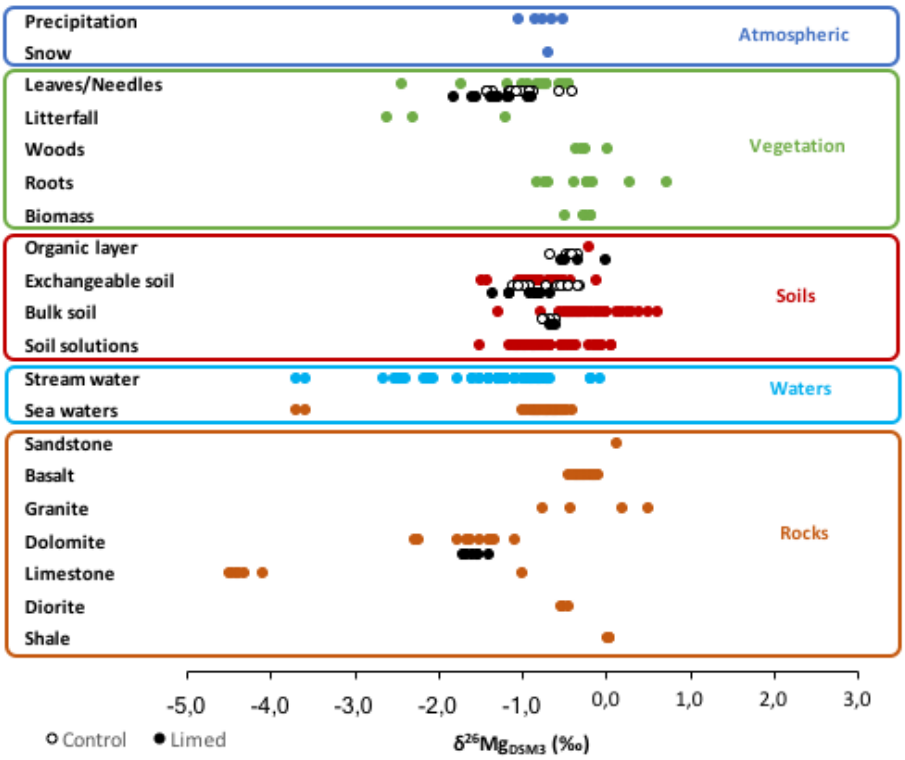


Fig. 51: Variations of δ^{26}Mg in compartments of the terrestrial ecosystems: literature data for atmospheric (dark blue), vegetation (green), soils (red), waters (light blue) and rocks (brown), and data of this study in white (control plots) or black (limed plots) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016).

4.1. Variations of the Mg isotope composition in forest ecosystems and possible controlling factors

4.1.1. Influence of the geochemical cycle?

In the control plots, the δ^{26}Mg of the exchangeable pool in the 0-15cm soil layer were close between Darney and Humont (on average -0.52‰ and -0.34‰ respectively) and higher than those of Fougères and Potées (on average -0.91‰ and -0.59‰). This inter-site variability of the Mg isotopic composition of the 0-15cm exchangeable pool is probably partly due to inter-site variability of the soil mineral weathering flux and isotopic composition. The soils at Darney and Humont were both developed from the Vosgian sandstone bedrock. In a study of a forest soil on Vosgian sandstone, Bolou-Bi *et al.* (2012) measured the δ^{26}Mg of the Vosgian sandstone (+0.13‰) and the δ^{26}Mg of the bulk soil varied from -0.48‰ in the topsoil to +0.25‰ in the E horizon (30 cm depth) and +0.00‰ in the C horizon (110 cm depth). At both Fougères and Potées, the soils are both developed from loessic sedimentary deposits. No data in this study or in the literature was available to characterize the isotopic signature of these sedimentary deposits but sedimentary rocks are generally enriched in the light isotope ^{24}Mg compared to silicate rocks (Bolou-Bi *et al.*, 2010). Under this assumption, the Mg mineral weathering flux in the 0-15cm soil layer would be more enriched in ^{24}Mg at Fougères and Potées compared to Darney and Humont and would contribute to explaining the observed inter-site δ^{26}Mg differences.

Though the Mg isotopic composition of the sea and ocean water component of atmospheric inputs is relatively constant (between -0.7 and -0.9 ‰), the Mg isotopic composition of atmospheric inputs may vary from -1.05 to -0.51‰ (Pogge von Strandmann *et al.*, 2008; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). Though no data is available to conclude, Mg atmospheric inputs and their isotopic composition may also contribute to explain the observed inter-site δ^{26}Mg differences.

4.1.2. Relation between Mg availability and soil-plant level isotope variation

The foliage δ^{26}Mg in the control plots varied between the four studied sites from -1.42‰ at Fougères and Darney to -0.40‰ at Potées (Fougères and Darney < Humont < Potées). It seems reasonable to assume that this variability may be partly associated to the variability of soil exchangeable δ^{26}Mg, which varied from -0.9‰ at Potées and Fougères to -0.34‰ at Humont (Potées and Fougères < Darney < Humont). However, the range of variation of foliage δ^{26}Mg

was broader than that of the soil exchangeable pool. In addition, the foliage compartment was systematically enriched in ^{24}Mg compared to the soil exchangeable pool (Fig. 47 and Table 31), except at Potées in 1995 and 2004. Previous studies of low chemical fertility forest ecosystems have shown that Mg exchangeable pools in the topsoil layers of the soil profile represent the main source of Mg for tree uptake (van der Heijden *et al.*, 2015). Under this assumption, the Mg isotope composition of the [0-15cm] exchangeable soil pool alone could not explain foliage $\delta^{26}Mg$. It is most likely that isotopic fractionation processes occurring between the soil and the foliage explain the $\Delta_{Fol\text{-}Exch}{}^{26}Mg$ observed in our data set, as suggested previously by several authors (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Schmitt *et al.*, 2012). These isotopic fractionations may occur at different levels from the soil to the canopy through i) isotopic fractionation processes during the sorption/desorption of soil exchangeable Mg, ii) preferential root uptake of ^{26}Mg iii) preferential transfer of ^{24}Mg from the roots towards aboveground compartments (wood and leaves) and iv) preferential remobilization of ^{26}Mg isotope from the foliage to other tree organs. One or several of these mechanisms could contribute to explain the negative $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Exch}$ observed at all sites except Potées.

The $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Exch}$ varied between sites and the greatest values were observed at Humont and Darney ($\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Exch}$= -0.73 and -0.89‰, respectively) (Table 31). Exchangeable Mg contents in the topsoil at these sites were among the lowest of the four studied sites (Table 30). The inter-site variability of the $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Exch}$ could be explained by the contribution of Mg sources which were not taken into account in this study (e.g. foliar absorption of atmospheric inputs, exchangeable pools in deep soil layers). However, the $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Exch}$ was positively related to Mg concentrations in foliage (Fig. 49). Foliage nutrient concentrations are commonly assumed to be a good indicator of the availability of nutrients in the ecosystem (Bonneau, 1995). This suggests that the inter-site variability of $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Exch}$ was due to differences in Mg plant-availability and that low Mg availability in the soil may influence the isotopic fractionation processes that occur along the Mg uptake and allocation paths from the soil pools to the canopy.

4.1.3. Evidence of specific isotope fractionation processes occurring in the organic layer

To our knowledge, few studies (Bolou Bi, 2009; Mavromatis *et al.*, 2014) have investigated the Mg isotope composition of organic layers in forest ecosystems. Interestingly, at each of the four sites of this study, the organic layer was almost systematically the most ^{26}Mg-enriched compartment in the ecosystem (Fig. 48, Fig. 49 and Table 31). Foliage $\delta^{26}Mg$ was lower than

the organic layer at all sites ($\Delta^{26}Mg_{Fol-Org}$ = 0.08 to -1.07‰). Soil exchangeable $\delta^{26}Mg$ was also lower than the organic layer at Darney in 2016 ($\Delta^{26}Mg_{Org-Exch}$ = 0.18‰) and the Mg isotope compositions were similar between these compartments at Potées in 2004 and 2016 and Humont in 2016 ($\Delta^{26}Mg_{Org-Exch}$ = -0.11; 0.04 and -0.06‰, respectively). However, no mechanisms have yet been proposed in the literature to explain how the organic layer becomes so enriched in ^{26}Mg.

In forest ecosystems, the Mg pool in the organic layer originates from leaf litter inputs and atmospheric inputs. According to the literature, the $\delta^{26}Mg$ of atmospheric inputs ranges from -1.05 to -0.51‰ (Pogge von Strandmann *et al.*, 2008; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). It may thus be assumed that the $\delta^{26}Mg$ of atmospheric inputs at our 4 sites was lower than the $\delta^{26}Mg$ of organic layers (except at Fougères). According to the literature, leaf litter is slightly enriched in ^{24}Mg compared to green leaves due to an isotopic fractionation occurring during the re-translocation of Mg before leaf abscission (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). This would imply that the $\delta^{26}Mg$ of leaf litter at our four sites (not measured) was equal or below the measured foliage $\delta^{26}Mg$ values (from -1.42 to -0.40‰). It would thus not be possible to obtain the $\delta^{26}Mg$ measured in the organic layer from the simple isotopic mixing of these two sources (*i.e.* leaf litter and atmospheric inputs).

To explain the ^{26}Mg enrichment in the organic layer, we hypothesized that one or several isotopic fractionations processes occur in this layer during the mineralization and aging of organic matter (preferential release of ^{24}Mg) and/or the transfer of atmospheric Mg inputs through the layer (preferential adsorption/binding of ^{26}Mg occurred on the CEC developed by the organic layer). Under this hypothesis, these isotopic fractionation processes would most likely vary depending on the organic matter turnover rate and thus on the climate and the chemical fertility level of the soil. A relation between organic matter decomposition and Mg isotopic fractionation would contribute to explain the negative trend observed between Mg contents and $\delta^{26}Mg$ of the organic layer (Fig. 48).

Lastly, we showed that the sites with the highest organic layer $\delta^{26}Mg$ (Darney and Humont) also had the highest $\delta^{26}Mg$ of [0-15cm] exchangeable pools (Fig. 47 and Table 30). In forest ecosystems, the annual Mg flux released from the decomposition of the organic layer represents a large input flux to the topsoil compared to atmospheric inputs and mineral weathering. The Mg isotopic composition of the topsoil Mg exchangeable pool is most probably greatly influenced by the Mg isotopic signature of the organic layer.

4.2. Liming effect on Mg isotope composition and cycling

Calcium carbonate was applied at Fougères and Darney while dolomitic limestone was applied at Potées and Humont. Unfortunately, not all the applied liming products were archived and only the Mg isotope composition of the product applied at Potées (δ^{26}Mg = -1.60‰) and Humont (δ^{26}Mg = -1.56‰) were analysed. This isotopic composition was close to that measured by Bolou-Bi *et al.* (2016) on dolomitic limestome (-1.75‰) and is within the reported range of variation of dolomite: -2.5‰ to -1‰ (Brenot *et al.,* 2008; Jacobson *et al.,* 2010). In contrast to dolomite lime, the Mg content of calcium carbonate is very low ($MgCO_3$< 5%) and the δ^{26}Mg of calcium carbonate ranges from -5‰ to -4‰ (Galy *et al.,* 2002). Considering that the dissolution of carbonate does not induce a fractionation of Mg isotopes (Brenot *et al.*, 2008), the δ^{26}Mg of the Mg released from the dissolution of the calcium carbonate liming products probably fell within these ranges. As previously described, the δ^{26}Mg of the [0-15cm] exchangeable soils and organic layer of our control plots ranged from - 0.9‰ to -0.3‰ throughout the study period and were thus always higher than that of applied products, while the range of variation for foliage δ^{26}Mg sometimes overlapped it slightly (- 1.4‰ to -0.4‰).

4.2.1. Soil exchangeable Mg isotope variations induced by liming

Pre-treatment data was only available at the Potées site and showed no significant differences between the two treatment plots ($\Delta^{26}Mg_{Limed-Ctrl}$ = -0.05‰). At the two sites (Potées and Humont) limed with dolomitic limestone and after the lime application, the δ^{26}Mg of the [0-15cm] exchangeable pool was lower in the limed plots compared to the control ($\Delta^{26}Mg_{Limed-Ctrl}$ < 0) (Fig. 50 and Table 33). At Potées, $\Delta^{26}Mg_{Limed-Ctrl}$ was -0.68‰ in 2004 and -0.34‰ in 2016. At Humont, $\Delta^{26}Mg_{Limed-Ctrl}$ was -1.01‰ in 2016. Similarly, the exchangeable Mg pool in the [0-15cm] layer was greater in the limed plots compared to the control: at Potées $\Delta Mg_{Limed-Ctrl}$ was + 20 $mg.g^{-1}$ in 2004 and -1 $mg.g^{-1}$ in 2014, and at Humont, $\Delta Mg_{Limed-Ctrl}$ was + 50 $mg.g^{-1}$ in 2006 and + 18 $mg.g^{-1}$ in 2016. Considering that the δ^{26}Mg of dolomitic limestone (-1.60‰ for the Potées product and between -1.1 and -2.2‰ in literature data (Fig 6)) was well below the δ^{26}Mg of the [0-15cm] exchangeable pool in the control plots, these results show that a fraction of the Mg released by the dissolution of the lime product was adsorbed and maintained on the cationic exchange capacity of the [0-15cm] soil layer and thus contributes to explain the increase of exchangeable Mg in this layer in the limed plots relative to the control. Similarly, Bolou-Bi *et al.* (2016) observed an increase of Mg content and a decrease of the δ^{26}Mg of

exchangeable pools in the topsoil of a limed catchment compared to a control catchment in the Vosges Mountains ten years after a dolomitic lime application.

At Darney, the $\delta^{26}Mg$ was lower in the limed plot than in the control plot ($\Delta_{Limed-Ctrl}{}^{26}Mg$ = -0.30‰ in 1995 and -0.31‰ in 2016). In the same time, the exchangeable Mg content in the topsoil was slightly lower in the limed plot than in the control plot. Although these differences could be due to spatial variability between the limed and control plots (the available data was insufficient to conclude), the lower $\delta^{26}Mg$ in the [0-15cm] exchangeable pool in the limed plot may be related to different processes related to the lime application:

1. The isotopic mixing of native exchangeable Mg in the [0-15cm] layer with an input source of Mg with a very low $\delta^{26}Mg$ signature in the limed plot. Possible Mg input sources include i) the Ca carbonate applied at Darney that may have contained a small amount of Mg (reported $\delta^{26}Mg$ values for Ca carbonate rocks range from -5‰ to -4‰ (Fig 6)), ii) the Mg released by the mineralization of the organic layer. Liming operation have been shown to alter mineralization processes (Forey *et al.*, 2015; Court *et al.*, 2018) and may have induced the preferential release of ^{24}Mg from the organic layer.
2. The isotopic fractionation during Mg uptake by roots (preferential uptake of ^{26}Mg). Because the addition of calcium carbonate improves the physical and chemical properties of the soil with regard to plant nutrition, it is possible that the Mg uptake flux in the limed plot increased after the liming compared to the control (the exchangeable Mg pool was lower in the limed plot) and caused a $\delta^{26}Mg$ signature shift in the exchangeable Mg pool.

At Fougères, no difference of $\delta^{26}Mg$ was observed between limed and control plot and it is most likely that the calcium carbonate applied at the soil surface did not contain Mg (or only a very small amount).

4.2.2. Foliar Mg isotope variations induced by liming

At the site limed with dolomitic limestone (Humont and Potées), the higher Mg content and the lower foliar $\delta^{26}Mg$ in the limed plots compared to the control plots (Fig. 50 and Table 33) suggest a substantial contribution of dolomite Mg to tree nutrition over the study period. At both sites, the dolomitic lime was probably completely dissolved in the first years following

the application, due to rainfall and high acidity of the organic and topsoil layers (pH_{water} <5). During this period, it seems reasonable to assume that a significant part of foliar Mg was taken up by tree from the dissolving dolomite, allowing for the rapid incorporation of dolomite Mg in the biological cycle. It was shown in a previous study (Court *et al.*, 2018) that liming sustainably improved tree nutrition at these four sites and suggested that the biological cycle plays an important role in maintaining a fraction of the dolomitic Mg in the soil-plant system. The isotopic approach in this study provides additional information and demonstrates that dolomite Mg was indeed incorporated in the biological cycle and maintained more than 15 years after the liming operation, thus contributing to improve tree nutrition. Bolou-Bi *et al.* (2016) showed similar patterns over a 10-years period after a dolomitic lime application. The efficiency of the biological cycle in maintaining the dolomite Mg in the topsoil seemed to be limited at Potées compared to Humont: the δ^{26}Mg of exchangeable pools in the topsoil was still influenced by dolomite Mg at Humont more than 15 years after liming, which was not the case at Potées.

At the site limed with calcium carbonate (Darney and Fougères), the δ^{26}Mg of green leaves were also lower in the limed plots than in the control plots ($\Delta_{Limed-Ctrl}{}^{26}$Mg = -0.27‰ in 2014 for Fougères and -0.40‰ in 2014 for Darney). At Darney, as discussed in the previous section, the δ^{26}Mg of the [0-15cm] soil exchangeable pools was lower in the limed plot compared to the control plot and it seems reasonable to assume that the decrease of foliar δ^{26}Mg in the limed plot may be partly associated to the decrease of the exchangeable δ^{26}Mg in this plot. At Fougères, no change of exchangeable δ^{26}Mg was observed in the topsoil (probably because calcium carbonate did not contained Mg) and the change in foliar δ^{26}Mg can thus not be attributed to an input of Mg originating from the calcium carbonate. On the other hand, Court *et al.* (2018) showed at Darney and Fougères that liming with calcium carbonate induced on the long term (>40 years) a decrease in exchangeable Mg content in the topsoil and foliar Mg concentrations. At both sites, we may thus hypothesize that a change in tree nutrition strategy occurred after liming (amount of Mg taken up, fractionation intensity, distribution within the soil profile), resulting in a decrease of foliar δ^{26}Mg in the limed plot.

4.2.3. Organic layer Mg isotope variations induced by liming

The only significant difference of δ^{26}Mg between limed and control plots for the organic layer was observed at the Humont site. 25 years after liming, the organic layer δ^{26}Mg was greater in the limed plot ($\Delta_{Limed-Ctrl}{}^{26}$Mg = 0.39‰ in 2016). We previously hypothesized that fractionation

processes may occur within the organic layer, leading to an enrichment of this layer in ^{26}Mg. The enhancement of the organic matter mineralization induced by liming (Forey *et al.*, 2015; Court *et al.*, 2018) may have resulted in an enrichment of the organic layer in ^{26}Mg (preferential release of ^{24}Mg). This hypothesis is supported by the strong decrease of the organic layer dry weight (strongest decrease among all four sites) in the limed plot compared to the control (2.09 kg.m^{-2} and 5.55 kg.m^{-2} in 2016, respectively) (Court *et al.*, 2018) which suggests that the liming application strongly impacted the organic matter decomposition dynamics at Humont. Other processes that control the δ^{26}Mg of the organic layer (e.g. Mg retranslation before leaf abscission…) may also have changed after liming and contributed to explain this increase.

For the other sites, no difference of δ^{26}Mg was observed between limed and control plots for the organic layer (Fig. 50 and Table 33). Given the lower foliar δ^{26}Mg and exchangeable δ^{26}Mg (Potées and Darney) and the lower organic layer dry weight (Fougères and Darney) in the limed plot compared to the control plot, we may have expected to observe a difference in the δ^{26}Mg of theorganic layer. The previously discussed changes in cycling induced by liming (increase of the mineralisation rate, Mg retranslocation…) could partly explain the stability of the organic layer δ^{26}Mg in the limed plot at these sites over time.

5. Conclusion

Biological cycling processes have been shown to have a great impact on stable Mg isotope ratio variations in terrestrial ecosystems and it has been argued that the range of isotopic variations related to biotic fractionation processes is wider than the range related to abiotic processes. The δ^{26}Mg data from this study also suggests that observed Mg isotopic variations in the control plots were strongly controlled/influenced by biotic processes along the biological cycle (plant uptake and plant internal cycling, litterfall and organic matter decomposition). Our results also highlight the high δ^{26}Mg of the organic layer, most likely explained by fractionation processes occurring within this layer (mineralization/aging of organic matter, binding).

Compared to conventional approaches (changes in Mg and Ca contents in the ecosystem over time), the isotopic approach provides additional information on the fate of the Mg released by liming products in the ecosystem, and helps improve our understanding of liming effects on the biogeochemical cycles. Our results also highlight the importance of the sampling strategy to account for spatial variability and all major ecosystem compartments.

At the sites where dolomitic lime was applied, prior investigations using conventional approaches highlighted a pattern of response: the Mg content in the soil exchangeable pool,

leaves foliage and organic layer increased in the 10 to 15 years after liming and then decreased slowly. The related decrease in exchangeable and foliar δ^{26}Mg are superimposed on this pattern and allow to demonstrate the direct contribution of dolomite Mg to the replenishment of topsoil exchangeable pools and tree nutrition improvement. Mg isotopic variations also enable to demonstrate the incorporation of dolomite Mg in biological cycling and its retention on the mid to long term in the soil-plant system. At the sites limed with calcium carbonate, the conventional approaches showed a decrease in exchangeable Mg content in the topsoil and foliar Mg concentrations on the long term. In the same time, a decrease of exchangeable and foliar δ^{26}Mg was observed in the limed plot, suggesting that the applied product contained a small amount of Mg and/or that Mg cycling changed after liming, to cope in particular with the low Mg availability (mineralisation rate, tree nutrition strategy …).

This isotopic tool could also be used in the near future quantitatively, to evaluate the proportion of native and non-native Mg in each ecosystem compartments over time and gain insight on changes in Mg cycling. Lastly, the coupling of the Sr-Ca and Mg isotopes could also be an interesting way to better understand the impact of liming on the environment.

References

Achat, D., Deleuze, C., Landmann, G., Pousse, N., Ranger, J., Augusto, L., 2015. Quantifying consequences of removing harvesting residues on forest soils and tree growth–A meta-analysis. Forest Ecol Manag 348, 124-141.

Baath, E., Berg, B., Lohm, U., Lundgren, B., Lundkvist, H., Rosswall, T., Soderstrom, B., Wirén, A., 1980. Effects of experimental acidification and liming on soil organisms and decomposition in a Scots pine forest. Pedobiologia 20, 85-100.

Bakker, M., 1998. Effet des amendements calciques sur les racines fines de chêne (Quercus petraea et rohur) : conséquences des changements dans la rhizosphère.

Balland-Bolou-Bi, C., Poszwa, A., 2012. Effect of calco-magnesian amendment on the mineral weathering abilities of bacterial communities in acidic and silicate-rich soils. Soil Biology and Biochemistry 50, 108-117.

Bedel, L., 2015. Approche isotopique pour tracer la dynamique des éléments dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain développés sur des sols polycycliques. In.

Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., Lundgaard, K.L., 2005. Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from 26Al-26Mg chronometry. The Astrophysical Journal Letters 632, L41.

Black, J.R., Epstein, E., Rains, W.D., Yin, Q.Z., Casey, W.H., 2008. Magnesium-isotope Fractionation During Plant Growth. Environmental Science and Technology 42, 7831-7836.

Bolou Bi, E., 2009. Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium: approche isotopique. Université Henri Poincaré, Nancy 286.

Bolou-Bi, B.E., Dambrine, E., Angeli, N., Pollier, B., Nys, C., Guerold, F., Legout, A., 2016. Magnesium Isotope Variations to Trace Liming Input to Terrestrial Ecosystems: A Case Study in the Vosges Mountains. Journal of Environmental Quality 45, 276-284.

Bolou-Bi, E., Poszwa, A., Leyval, C., Vigier, N., 2010. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2523-2537.

Bolou-Bi, E., Vigier, N., Brenot, A., Poszwa, A., 2009. Magnesium Isotope Compositions of Natural Reference Materials. Geostand. Geoanal. Res. 33, 95-109.

Bolou-Bi, E.B., Vigier, N., Poszwa, A., Boudot, J.-P., Dambrine, E., 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). Geochimica et Cosmochimica Acta 87, 341-355.

Bonneau, M., 1995. Fertilisation des forêts dans les Pays tempérés. ENGREF, Nancy. Francia.

Brenot, A., Cloquet, C., Vigier, N., Carignan, J., France-Lanord, C., 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 5070-5089.

Burke, M.K., Raynal, D.J., 1998. Liming influences growth and nutrient balances in sugar maple (Acer saccharum) seedlings on an acidic forest soil. Environmental and Experimental Botany 39, 105-116.

Bush, D.S., 1995. Calcium regulation in plant cells and its role in signaling. Annual review of plant biology 46, 95-122.

Clivot, H., Pagnout, C., Aran, D., Devin, S., Bauda, P., Poupin, P., Guérold, F., 2012. Changes in soil bacterial communities following liming of acidified forests. Applied Soil Ecology 59, 116-123.

Court, M., van der Heijden, G., Didier, S., Nys, C., Richter, C., Pousse, N., Saint-André, L., Legout, A.,

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 Ecol Manag 409, 872-889.

De Villiers, S., Dickson, J., Ellam, R., 2005. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. Chemical Geology 216, 133-142.

Epstein, E., 1956. Mineral nutrition of plants: mechanisms of uptake and transport. Annual Review of Plant Physiology 7, 1-24.

Forey, E., Trap, J., Aubert, M., 2015. Liming impacts Fagus sylvatica leaf traits and litter decomposition 25 years after amendment. Forest Ecol Manag 353, 67-76.

Galy, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L., O'Nions, R.K., 2002. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. Earth and Planetary Science Letters 201, 105-115.

Galy, A., Yoffe, O., Janney, P.E., Williams, R.W., Cloquet, C., Alard, O., Halicz, L., Wadhwa, M., Hutcheon, I.D., Ramon, E., Carignan, J., 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 18, 1352-1356.

Geissen, V., Brümmer, G.W., 1999. Decomposition rates and feeding activities of soil fauna in deciduous forest soils in relation to soil chemical parameters following liming and fertilization. Biol Fertil Soils 29, 335-342.

Huettl, R.F., 1989. Liming and fertilization as mitigation tools in declining forest ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution 44, 93-118.

Jacobson, A.D., Zhang, Z., Lundstrom, C., Huang, F., 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota. Earth and Planetary Science Letters 297, 446-452.

Jonard, M., Fürst, A., Verstraeten, A., Thimonier, A., Timmermann, V., Potočić, N., Waldner, P., Benham, S., Hansen, K., Merilä, P., 2015. Tree mineral nutrition is deteriorating in Europe. Global change biology 21, 418-430.

Kirkby, E.A., Mengel, K., 1976. The role of magnesium in plant nutrition. Z. Pflanzen. Bodenk. 139, 209-222.

Lepleux, C., Uroz, S., Collignon, C., Churin, J.L., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2013. A short-term mineral amendment impacts the mineral weathering bacterial communities in an acidic forest soil. Research in Microbiology 164, 729-739.

Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. Science 272, 244.

Long, R.P., Bailey, S.W., Horsley, S.B., Hall, T.J., Swistock, B.R., DeWalle, D.R., 2015. Long-Term Effects of Forest Liming on Soil, Soil Leachate, and Foliage Chemistry in Northern Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 79, 1223-1236.

Long, R.P., Horsley, S.B., Hall, T.J., 2011. Long-term impact of liming on growth and vigor of northern hardwoods. Canadian Journal of Forest Research 41, 1295-1307.

Marschner, B., Waldemar Wilczynski, A., 1991. The effect of liming on quantity and chemical composition of soil organic matter in a pine forest in Berlin, Germany. Plant and Soil 137, 229-236.

Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants. In: Marschner, H. (Ed.), Mineral Nutrition of Higher Plants (Second Edition). Academic Press, London, pp. v-vi.

Mavromatis, V., Prokushkin, A.S., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Korets, M.A., 2014. Magnesium isotopes in permafrost-dominated Central Siberian larch forest watersheds. Geochimica et Cosmochimica Acta 147, 76-89.

McCay, T.S., Cardelus, C.L., Neatrour, M.A., 2013. Rate of litter decay and litter macroinvertebrates in

limed and unlimed forests of the Adirondack Mountains, USA. Forest Ecol Manag 304, 254-260.

Meiwes, K.J., Mindrup, M., Khanna, P.K., 2002. Retention of Ca and Mg in the forest floor of a spruce stand after application of various liming materials. Forest Ecol Manag 159, 27-36.

Moore, J.D., 2014. Short-term effect of forest liming on eastern red-backed salamander (Plethodon cinereus). Forest Ecol Manag 318, 270-273.

Moore, J.D., Ouimet, R., 2014. Effects of two types of Ca fertilizer on sugar maple nutrition, vigor and growth after 7 years. Forest Ecol Manag 320, 1-5.

Moore, J.D., Ouimet, R., Bohlen, P.J., 2013. Effects of liming on survival and reproduction of two potentially invasive earthworm species in a northern forest Podzol. Soil biology & biochemistry 64, 174-180.

Moore, J.D., Ouimet, R., Duchesne, L., 2012. Soil and sugar maple response 15 years after dolomitic lime application. Forest Ecol Manag 281, 130-139.

Opfergelt, S., Burton, K.W., Georg, R.B., West, A.J., Guicharnaud, R.A., Sigfusson, B., Siebert, C., Gislason, S.R., Halliday, A.N., 2014. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. Geochimica et Cosmochimica Acta 125, 110-130.

Pogge von Strandmann, P.A.E., James, R.H., van Calsteren, P., Gislason, S.R., Burton, K.W., 2008. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. Earth and Planetary Science Letters 274, 462-471.

Pyttel, P.L., Kohn, M., Bauhus, J., 2015. Effects of different harvesting intensities on the macro nutrient pools in aged oak coppice forests. Forest Ecol Manag 349, 94-105.

Ranger, J., Augusto, L., BERTHELOT, A., BOUCHON, J., CACOT, E., DAMBRINE, E., GAVALAND, A., LACLAU, J.-P., LEGOUT, A., NICOLAS, M., NYS, C., PONETTE, Q., OTTORINI, J.-M., SAINT-ANDRE, L., 2011. Sylviculture et protection des sols. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy, FRANCE.

Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F., 2012. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. Comptes Rendus Geoscience 344, 704-722.

Schulze, E.-D., Beck, E., Müller-Hohenstein, K., 2005. Plant Ecology.

Smolander, A., Kitunen, V., Paavolainen, L., Mälkönen, E., 1996. Decomposition of Norway spruce and Scots pine needles: Effects of liming. Plant and Soil 179, 1-7.

Teng, F.-Z., Wadhwa, M., Helz, R.T., 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle. Earth and Planetary Science Letters 261, 84-92.

Thiffault, E., Bechard, A., Pare, D., Allen, D., 2015. Recovery rate of harvest residues for bioenergy in boreal and temperate forests: A review. Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment 4, 429-451.

Tipper, E.T., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., White, A.F., 2010. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: evidence from Santa Cruz, California. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3883-3896.

van der Heijden, G., Dambrine, E., Pollier, B., Zeller, B., Ranger, J., Legout, A., 2015. Mg and Ca uptake by roots in relation to depth and allocation to aboveground tissues: results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. Biogeochemistry 122, 375-393.

Van der Heijden, G., Legout, A., Nicolas, M., Ulrich, E., Johnson, D.W., Dambrine, E., 2011. Long-term sustainability of forest ecosystems on sandstone in the Vosges Mountains (France) facing atmospheric deposition and silvicultural change. Forest Ecol Manag 261, 730-740.

Vuorenmaa, J., Augustaitis, A., Beudert, B., Clarke, N., de Wit, H.A., Dirnböck, T., Frey, J., Forsius, M., Indriksone, I., Kleemola, S., 2017. Long-term sulphate and inorganic nitrogen mass balance budgets in European ICP Integrated Monitoring catchments (1990–2012). Ecological Indicators 76, 15-29.

Wiechert, U., Halliday, A.N., 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 256, 360-371.

Wilmot, T.R., Ellsworth, D.S., Tyree, M.T., 1996. Base cation fertilization and liming effects on nutrition and growth of Vermont sugar maple stands. Forest Ecol Manag 84, 123-134.

Wolters, V., 1991. Soil Invertebrates-Effects on Nutrient Turnover and Soil Structure-A Review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 154, 389-402.

WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103.

Young, E.D., Galy, A., 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In: Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarede, F. (Eds.), Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Mineralogical Soc America, Washington, pp. 197-230.

Chapitre 5

Chapitre 5 : Effet de l'amendement calco-magnésien sur les compositions isotopiques Ca et Sr des sols, des humus et de la végétation : étude de cas dans le nord-est de la France

Ce chapitre se concentre sur l'étude du cycle biogéochimique du Ca et aux modifications induites par l'amendement calco-magnésien dans une des cinq hêtraies mentionnées ci avant (Potées), en s'appuyant notamment sur les variations isotopiques naturelles du Ca ($\delta^{44/40}$Ca) et Sr (^{87}Sr/^{86}Sr).

1. Introduction

Le calcium est un nutriment majeur et essentiel dans les écosystèmes forestiers (Marschner, 1995), qui joue un rôle important dans les composantes chimiques, physiques et biologiques de la fertilité des sols. En effet, le calcium participe au pouvoir tampon pH du sol (échanges cationiques) et joue un rôle important sur sa structure (*i.e.* formation et stabilité des agrégats). Le calcium est également un nutriment indispensable pour la macro-faune et les micro-organismes du sol. Une trop faible biodisponibilité du calcium dans le sol peut avoir un impact fort sur son activité biologique (composante biologique de la fertilité du sol) (Wolters, 1991). Dans les plantes, le calcium joue également un rôle important et intervient dans la stabilité des parois cellulaires, liaisons calcium-pectate, ainsi que l'osmorégulation (Epstein, 1956, 1961; Bush, 1995; Marschner, 1995; Schulze *et al.*, 2005).

Les forêts françaises sont souvent localisées sur des sols à faible réserve en cations nutritifs échangeables. Ces sols sont par définition sensibles aux pressions extérieures, comme par exemple la diminution des apports atmosphériques de nutriments (Likens *et al.*, 1996; Likens *et al.*, 1998) ou l'augmentation des exportations de biomasse (Ranger *et al.*, 2011; Achat *et al.*, 2015; Pyttel *et al.*, 2015; Thiffault *et al.*, 2015). La pression subie est parfois trop intense et des pertes de croissance et de certaines fonctions s'ensuivent : les réservoirs de cations nutritifs échangeables dans les sols diminuent, la nutrition des peuplements se dégrade et le dépérissement de ces écosystèmes est l'étape ultime.

Le recours à l'amendement est une alternative permettant de restaurer la fertilité minérale du sol, en réduisant notamment l'acidité et en améliorant le fonctionnement global de l'écosystème, comme décrit dans le Chapitre 1. Malgré les études déjà réalisées sur la réponse des écosystèmes forestiers à l'amendement, la dynamique et les impacts à long terme de

l'amendement sur le cycle biogéochimique du calcium sont encore mal compris et peu d'études traitant des effets à long terme de l'amendement ont porté simultanément sur les différents compartiments de l'écosystème : *e.g.* sol (Guckland *et al.*, 2012; Long *et al.*, 2015), humus (Melvin *et al.*, 2013; Forey *et al.*, 2015), végétation (Moore *et al.*, 2012; Forey *et al.*, 2015). De nombreuses questions sur le devenir et le temps de résidence dans l'écosystème du calcium appliqué et sur les modifications de cycle induites par l'amendement restent en suspens. Les approches élémentaires « conventionnelles » mettent généralement en évidence que l'apport d'amendement calco-magnésien peut provoquer une augmentation des concentrations de Ca dans l'écosystème, au travers i) d'une contribution directe du Ca issu du produit aux réservoirs existants (*e.g.* réservoir échangeable du sol) et/ou ii) un renforcement, une inhibition ou une modification de processus biogéochimiques au sein de l'écosystème (*e.g.* minéralisation humus). Dans ces études, il est néanmoins difficile de distinguer la contribution de ces différentes sources (*i.e.* calcium natif et non-natif) et l'utilisation d'approches isotopiques peut œuvrer en ce sens.

Le calcium a six isotopes stables : ^{40}Ca, ^{42}Ca, ^{43}Ca, ^{44}Ca, ^{46}Ca et ^{48}Ca. L'étude des rapports isotopiques du Ca dans les écosystèmes terrestres a notamment permis de mettre en évidence des variations isotopiques entre les différents réservoirs et de préciser la dynamique de cet élément dans les systèmes sol/plante (Wiegand *et al.*, 2005; Page *et al.*, 2008; Cenki-Tok *et al.*, 2009; Holmden and Bélanger, 2010; Cobert *et al.*, 2011; Schmitt *et al.*, 2013; Schmitt *et al.*, 2017). Les variations isotopiques naturelles induites par l'apport d'un amendement possédant une signature isotopique singulière (en comparaison des signatures des réservoirs de Ca présents avant l'apport de produit) pourrait permettre d'avancer dans la compréhension fonctionnelle des effets de cette pratique. Cependant, l'isotopie Ca n'a à notre connaissance pas encore été utilisée à cette fin dans les écosystèmes forestiers.

Le strontium a des propriétés physiques et chimiques similaires à celles de ses deux voisins verticaux du tableau périodique, le calcium et le baryum. Ces éléments appartiennent à la famille des alcalino-terreux et possèdent deux électrons sur leur couche externe, ce qui leur confère des propriétés chimiques analogues. Bien qu'un fractionnement isotopique du rapport isotopique ^{88}Sr/^{86}Sr ait été observé (Halicz *et al.*, 2008; de Souza *et al.*, 2010), aucun fractionnement mesurable entre les isotopes ^{87}Sr et ^{86}Sr n'a été observé au cours de réactions biologiques, physiques et chimiques ce qui en fait un bon traceur de sources du Sr et par extension du Ca. Les études sur les écosystèmes forestiers ont notamment utilisé les rapports isotopiques du Sr pour évaluer la contribution de différentes sources de Sr à la nutrition des

arbres (Capo *et al.*, 1998; Poszwa *et al.*, 2004; Drouet *et al.*, 2005a; Drouet *et al.*, 2005b; Drouet *et al.*, 2015; Bedel *et al.*, 2016). A notre connaissance, une seule étude rapporte l'utilisation de l'isotopie Sr pour étudier l'impact de l'amendement dans les écosystèmes forestiers. Cette étude a été conduite sur quatre bassins versants (2 témoins et 2 amendés) en Pennsylvanie au substrat géologique silicaté, mais uniquement un bassin versant amendé a fait l'objet d'analyses isotopiques (Kim, 2007). La différence de composition isotopique en Sr du produit d'amendement (dolomitic limestone, $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7091) en comparaison de celle du matériau parental silicaté (sandstone, $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,71659±0,00088), des solutions de sols (à 30 cm $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713951 ; à 80 cm $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,714936) et du ruisseau ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7152) avant apport de produit a permis de suivre le devenir du produit d'amendement dans le bassin versant amendé.

L'objectif de cette étude est d'étudier les variations des isotopes stables du Ca et radiogéniques du Sr dans une hêtraie du Nord de la France où une expérience d'amendement a été réalisée (placettes amendées et témoins) (Court *et al.*, 2018) afin de : i) améliorer la caractérisation des processus contrôlant le cycle du Ca dans les placettes témoins et ii) mieux comprendre les modifications du cycle biogéochimique du Ca induite par l'amendement. Pour cela, nous avons travaillé sur le site expérimental des Potées (08).

2. Matériels et méthodes

2.1. Sites expérimentaux

Le site expérimental de Potées se trouve dans le département des Ardennes, dans la forêt domaniale des Potées et a été installé en 1995. Le site se situe à une altitude de 325 m. La pluviométrie moyenne annuelle est de 960 mm et la température moyenne annuelle est de 10°C sur la période de 1981 à 2010 (station météorologique de Charleville-Mézières, Météo France).

Le substrat géologique local correspond à des roches métamorphiques d'âge Cambrien, marquées par l'alternance de schistes et quartzites, et recouvertes de limons des plateaux. Le sol est un Dystric Cambisol (WRB, 2006) ou un sol brun acide (Duchaufour, 1965) avec une texture de limon argileux (Jamagne, 1967) (Tableau 34). Le pH est de 4,0 en surface et de 4,3 sur le reste du profil de sol. Le taux de saturation (S/T) de la capacité d'échange cationique (CEC) est de 30% en surface et de 10% en profondeur. L'humus est de type Moder (Brêthes *et al.*, 1995). Le sol est recouvert par une hêtraie (issue d'une plantation) âgée de 9 ans en 1995.

Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques du sol de Potées de la placette témoin en 1995.

							Texture					Capacité d'échange cationique						
Horizon	Profondeur	Densité	EG	C	C/N	pH_{H2O}	Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier	ECEC	S/T	Mg	Ca	K	Al	H
	(cm)	(0 < 2 mm)	(%)	(g kg^{-1})			(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(cmolc kg^{-1})	(%)	(cmolc kg^{-1})	(cmolc kg^{-1})	(cmolc kg^{-1})	(cmolc kg^{-1})	(cmolc kg^{-1})
0-5	0-5	0,99	9,13	55,87	14,78	4,04	202	372	361	44	21	6,63	30,96	0,27	0,51	0,33	3,84	0,75
5-15	5-15	1,04	10,01	27,83	13,18	4,40	201	365	367	43	24	4,15	30,58	0,11	0,18	0,22	2,50	0,38
15-30	15-30	1,08	36,40	14,57	12,16	4,46	203	359	375	40	23	2,75	28,03	0,07	0,09	0,16	1,75	0,23
30-45	30-45	1,22	11,24	8,14	10,73	4,36	218	343	375	40	24	2,87	19,34	0,05	0,09	0,11	2,13	0,19
45-60	45-60	1,31	17,92	4,83	9,40	4,34	220	353	366	37	24	4,01	11,44	0,07	0,07	0,11	3,29	0,27
60-75	60-75	1,35	15,08	3,60	8,76	4,34	242	349	346	39	24	5,81	8,41	0,10	0,08	0,17	5,01	0,32

Le site est composé de 4 placettes de 125 m x 90 m chacune (zone d'échantillonnage de 100 m x 70 m). Deux de ces quatre placettes ont été traitées en 1995 avec un produit du commerce (Resilvert®, MEAC), principalement composé de calcaire dolomitique (543 $kg.ha^{-1}$ de Ca ; 120 $kg.ha^{-1}$ de Mg), mais qui contient également du phosphore, soufre et potassium en quantité et forme inconnues. Les placettes amendées sont nommées « $Ca/MgCO_3$ » ci-après. Les deux autres placettes n'ont reçu aucun apport d'amendement (notées « Témoin »). La quantité de produit appliquée a été évaluée en fonction des propriétés physiques et chimiques du sol et des besoins en nutriments des arbres. La granulométrie du produit d'amendement appliqué était <2 mm et le produit a été appliqué manuellement (2-3 passages croisés pour homogénéiser l'application du produit).

2.2. Suivis du site : prélèvements et analyses élémentaires

Afin d'éviter tout effet de bordure, une sous-placette d'échantillonnage a été délimitée dans chaque placette (amendée et témoin). Tous les prélèvements d'humus, de sol et de feuilles vertes décrit ci-après ont été réalisés dans cette sous-placette d'échantillonnage. Les échantillonnages ont été réalisés à différentes dates (1995, 2004, 2007 et 2014-2016), avant et après l'application des traitements. Les analyses physico-chimiques des différents échantillons ont été réalisées directement après échantillonnage.

2.2.1. Les sols

Des échantillons de sol ont été collectés à différentes profondeurs avec une tarière (tarière hélicoïdale de 15 cm de long pour les échantillons de sol prélevés avant 2000 et tarière cylindrique de de 15 cm de long et 8 cm de diamètre pour les échantillons collectés après 2000). Trois réplicas de profils de sol ont été échantillonnés dans chaque placette et un échantillon composite a été généré pour chaque profondeur échantillonnée. Les échantillons de sol ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm. Les propriétés physiques et chimiques du sol ont été analysées

par le laboratoire INRA-ARRAS : humidité (NF ISO 11465), granulométrie du sol (NF X 31-107), pH_{eau} (pH de l'eau du sol – rapport sol/eau de 1:5) et pH_{KCl} (sol KCl pH – rapport sol/KCl 0,1 $mol.l^{-1}$ de 1:5) (NF ISO 10390), teneur en C et N, capacité d'échange cationique et réservoirs échangeables (Mg, Ca, K, Na, Al, H, et Mn) à la cobaltihexamine (2,5 g de sol dans 50 ml de 50 $mmol_c.l^{-1}$ $Co(NH_3)_6^{3+}$) (NF X 31-130) et les réservoirs totaux du sol par digestion à l'acide fluorhydrique (Mg, Ca, K Na, Si, Al, Fe, Mn et P) (NF X 31-147).

2.2.2. Les humus

Les échantillons d'humus ont été collectés en utilisant un cadre de 31,5 x 31,5 cm. Trois réplicas par échantillon ont été recueillis dans chaque placette, avant de procéder aux prélèvements des profils de sol. La masse sèche des échantillons a été mesurée pour tous les réplicas après leur séchage en étuve à 65°C. Les échantillons ont été broyés et les trois répétitions ont été regroupées pour analyse (un échantillon composite par placette). La teneur en C et N a été mesurée avec un Thermo Quest NCS 2500. La teneur en P, Mg, Ca et K a été déterminée par ICP-AES après digestion de l'échantillon avec de l'acide nitrique concentré. Les résultats représentent les quantités totales de nutriments dans les humus.

2.2.3. Les feuilles vertes

Les feuilles vertes ont été échantillonnées avec un fusil sur 3 arbres de la placette, à la fin de la saison de végétation (fin août) : 3 branches du tiers supérieur de la canopée ont été prélevées par arbre. Un échantillon composite a ensuite été généré pour chaque placette. La teneur en éléments nutritifs dans les feuilles vertes a été mesurée après séchage en étuve à 65°C et broyage de l'échantillon : la teneur en C et N a été mesurée avec un Thermo Quest NCS 2500. Les teneurs en P, K, Ca, Mg, S, Mn ont été déterminées par ICP-AES après digestion de l'échantillon avec de l'acide nitrique concentré. Les résultats représentent les quantités totales de nutriments dans le feuillage.

La majorité des échantillons et des produits d'amendements ont ensuite été archivés au sein du laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA). Certains échantillons ont été sélectionnés pour les analyses isotopiques.

2.3. Analyse de la composition isotopique du calcium et du strontium

2.3.1. Traitement des échantillons

L'ensemble du matériel utilisé lors du traitement des échantillons (*e.g.* pointes de pipettes, tubes) a été, préalablement à son utilisation, nettoyé dans un bain acide (2% HNO_3) pendant au minimum 24 heures et rincé avec de l'eau ultra pure (18,2 mΩ, PURELAB® Flex). Les acides utilisés ont été bi-distillés (distillateur DST-1000 Savillex®) pour enlever les éventuelles impuretés et ne pas contaminer les échantillons. Pour les minéralisations, des réacteurs en Téflon® sont utilisés et préalablement nettoyés à l'aide d'acides concentrés dans un laveur (Analab®, ETC EVO II - ST). Le traitement des échantillons et les analyses isotopiques sont réalisés dans une salle blanche (filtration des entrées d'air, port d'équipements spécifiques) pour limiter les risques de pollution des échantillons.

Les échantillons sélectionnés ont été préparés différemment selon leur type, en vue des analyses isotopiques :

- Pour les échantillons organiques (feuilles vertes et humus), 200 mg d'échantillon ont été dissous dans 6 ml de HNO_3 69% bi-distillé et chauffés dans un four à micro-ondes (Anton Paar® Multiwave 3000). La solution a été évaporée à sec et mise dans 2 ml de $HN0_3$ 69% bi-distillé.
- Pour les minéralisations totales de sol, les échantillons ont été dissous dans 1 ml de HF 40% pendant 24 heures à température ambiante et ensuite 4 ml de $HN0_3$ 69% bi-distillé ont été ajoutés et placés à 120°C pendant 48 h. La solution a été évaporée à sec et mise dans 2 ml de HCl 37% bi-distillé pendant 4 heures à 120°C. Ensuite, la solution a été de nouveau évaporée à sec et mise dans 2 ml de HNO_3 69% bi-distillé.
- Pour les extractions du réservoir échangeable de sol, 4 g d'échantillon ont été placés dans un tube Falcon de 50mL avec 40 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M (NH_4OAc Fractopur®, Merck). La solution a été agitée pendant 1 heure, puis centrifugée pendant 20 minutes à 3000 tr/min. Le surnageant a été récupéré et 40 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M ont été ajoutés pour la deuxième étape d'extraction. La solution a été agitée pendant 24 heures et ensuite centrifugée pendant 20 minutes à 3000 tr/min. Pour chaque échantillon, ces étapes ont été réalisées en 3 répétitions. Les surnageants ont été regroupés, filtrés (0,45 µm, Nylon, Millipore®) et évaporés à sec. L'acétate d'ammonium a ensuite été minéralisé en ajoutant 5 mL de H_2O_2 (30% Suprapur®, Merck), évaporés à sec puis repris dans 2 ml de HNO_3 69% bi-distillé.

2.3.2. Chimies séparatives

Calcium. Une aliquote de l'échantillon d'intérêt contenant environ 40 µg de Ca est mélangée à une solution de Double Spike ^{42,43}Ca de composition isotopique connue. Pour 1µg de Ca, 15mg de solution de Double Spike (DS) est utilisé, ce qui représente environ 90% des isotopes 42 et 43 dans le mélange final. Après homogénéisation des échantillons et du DS sur plaques chauffantes, les échantillons sont évaporés puis repris dans 1 ml de HNO_3 2N en vue de leur introduction sur le système de purification Prepfast ESI. La purification des échantillons se fait selon un protocole automatisé résumé dans le Tableau 35. Ce protocole permet une séparation du calcium des éléments de la matrice avec un rendement supérieur à 90% et un blanc analytique de l'ordre de 1-10 ng.

Tableau 35 : Etapes de la chimie séparative du calcium sur PrepFast.

Etape	Volume	Flow Rate	Eluant
Conditionnement	5 mL	2 mL/min	$HN0_3$ 2N
Introduction	1 mL	2 mL/min	HNO_3 2N
Elution Matrice	3 mL	2 mL/min	HNO_3 2N
Elution Sr	14 mL	1 mL/min	HNO_3 5N
Elution Ca	7 mL	1 mL/min	HCl 0.1N
Rinçage colonne	3 mL	10 mL/min	HNO_3 2N

Strontium. Les compositions isotopiques en Sr ont été mesurées soit à l'IPGP soit au CRPG. Les protocoles utilisés reposent sur le même principe de chromatographie ionique et sont relativement proches. Le protocole utilisé à l'IPGP est détaillé ci-après ; la principale différence est l'utilisation de HNO_3 2N pour l'élution au CRPG.

Une aliquote de l'échantillon contenant environ 200 ng de Sr est introduite dans une colonne contenant 200 µl de résine cationique Sr-spec (Tableau 36). Les résines sont à usage unique.

Tableau 36 : Etapes de la chimie séparative du strontium.

Résine	Etapes	Eluants	Volume (ml)
Sr spec (200µl)	Nettoyage de la résine	HNO3 5M	2,5
		EUP	5
		HCl 3M	2,5
		EUP	5
		EUP	5
	Conditionnement de la résine	HNO3 3M	0,5
	Chargement de l'échantillon	Echantillon dans HNO3 3M	0,1
	Poubelle	HNO3 3M	0,1
		HNO3 3M	0,1
		HNO3 3M	4
		HNO3 3M	4
		HNO3 3M	4
		HNO3 3M	4
	Collecte de Sr	EUP	1
		EUP	1

2.3.3. Analyses des rapports isotopiques

Calcium. Les mesures isotopiques du Ca sont réalisées par TIMS. L'appareil TIMS utilisé pour les mesures est un ThermoScientific Triton du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Vandoeuvre-lès-Nancy.

Les échantillons de Ca sont déposés sur un assemblage "double filament" en rhénium par évaporation d'environ 1 µL de solution HNO_3 10N contenant le Ca dissous. Les échantillons sont introduits dans le spectromètre de masse puis analysés après obtention d'un vide source de l'ordre de 3-4 10^{-7} mbar (nécessitant environ une demi-journée de pompage). Le filament d'ionisation est ensuite chauffé jusqu'à obtention d'un signal de 10 V sur le ^{40}Ca (avec des amplificateurs 10^{11} Ohm). Au cours de la phase de chauffage, le signal est focalisé et centré jusqu'à obtenir une intensité optimale stable. Les gains des amplificateurs sont mesurés au début de chaque journée d'analyse. Les mesures de bruit de fond (120 min d'acquisition) sont également effectuées en début de journée. Les mesures sont réalisées en mode multidynamique (Tableau 37), et sont typiquement constituées de 6 blocs de 30 cycles (1 cycle = 16 secondes d'acquisition) pour une durée totale d'analyse de 2h environ.

L'analyse des isotopes du Ca s'effectue sur un mélange échantillon-double spike (cf. chimie séparative du Ca) permettant la correction de la composante instrumentale du fractionnement de masse. La composition du double Spike pur est mesurée plusieurs fois préalablement à l'analyse des échantillons afin de vérifier la stabilité de sa composition isotopique. La correction du fractionnement instrumental est effectuée en utilisant la loi exponentielle, et la contribution

du spike est déconvoluée de l'échantillon simultanément à la correction du fractionnement instrumental d'après la méthode itérative décrite dans (Heuser *et al.*, 2002). Schématiquement, le rapport $^{42}Ca/^{43}Ca$, qui est dominé par la contribution du spike, est utilisé pour estimer l'amplitude du biais de masse instrumental. Le facteur de biais de masse ainsi obtenu est ensuite utilisé afin de corriger le rapport $^{40}Ca/^{44}Ca$ (dominé par l'échantillon). Les rapports $^{40}Ca/^{44}Ca$ corrigés pour le double spike et le biais de masse instrumental sont ensuite normalisés à la composition du standard international NIST SRM915a, en utilisant la notation $\delta^{44}Ca$. Les mesures répétées du standard NIST SRM915a donnent une reproductibilité par session comprise entre 0,06 et 0,1 ‰. Le standard d'eau de mer IAPSO seawater, également mesuré au cours des sessions d'analyse donne une valeur $\delta^{44}Ca$ = 1,89 ‰ en accord avec les données de la littérature.

Tableau 37 : Configuration de cages pour la mesure des isotopes du calcium.

Cage	C	H1	H2
Ligne 1	^{42}Ca	^{43}Ca	^{44}Ca
Ligne 2	^{40}Ca	^{41}K	^{42}Ca

Strontium. Les mesures isotopiques du Sr sont réalisées par TIMS et par MC-ICP-MS. L'appareil TIMS utilisé pour les mesures est un ThermoScientific Triton du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Vandoeuvre-lès-Nancy. L'appareil MC-ICP-MS utilisé pour les mesures est un ThermoScientific Neptune Plus du département de Géochimie des enveloppes externes de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) à Paris.

TIMS

Les échantillons de Sr sont déposés sur un filament en tungstène entre deux dépôts d'activateur (oxyde de tantale, (Birck, 1986)) afin d'activer et de stabiliser l'émission du Sr dans le temps. Les échantillons sont introduits dans le spectromètre de masse puis analysés après obtention d'un vide source de l'ordre de 3-4 10^{-7} mbar (nécessitant environ une demi-journée de pompage). Le filament d'ionisation est ensuite chauffé.

Au cours de la phase de chauffage, le signal est focalisé et centré jusqu'à obtenir une intensité optimale stable. Les gains des amplificateurs sont mesurés au début de chaque journée d'analyse. Les mesures de bruit de fond (30 secondes d'acquisition) sont également effectuées

en début de chaque analyse. Les mesures sont réalisées en mode statique, et correspondent à un bloc de 15 cycles (1 cycle = 60 intégrations ; 1 seconde par intégration). Les interférences du Rb sont corrigées par la mesure du ^{85}Rb et du rapport $^{87}Rb/^{85}Rb$ = 0,386. La correction du fractionnement instrumental est effectuée en utilisant la loi exponentielle, et le rapport $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0,1184. L'analyse du standard NBS 987 permet de contrôler et corriger la valeur des rapports isotopiques recherchés. La précision des mesures réalisées est comprise entre 1.10^{-5} et 6.10^{-5}.

MC-ICP-MS

Les échantillons pour analyse des isotopes du Sr sont introduits dans le spectromètre de masse dans une solution de HNO3 0,05M à 200 $\mu g.L^{-1}$ de Sr. Le standard international SRM100 est mesuré entre chaque échantillon (standard bracketting), en solution de HNO_3 0,05M à 200 $\mu g.L^{-1}$, pour corriger le biais de masse instrumental. Des mesures du Krypton et du Rubidium sont également effectuées afin de pouvoir corriger les interférences isobariques sur les masses 84, 86 et 87 du strontium. Le débit d'introduction de l'échantillon est de 50 $\mu l.min^{-1}$ et un Apex HF ou IR (ESI) est utilisé avant introduction de l'échantillon dans le nébuliseur. Les mesures sont réalisées en résolution basse et par bloc de 50 cycles.

3. Résultats

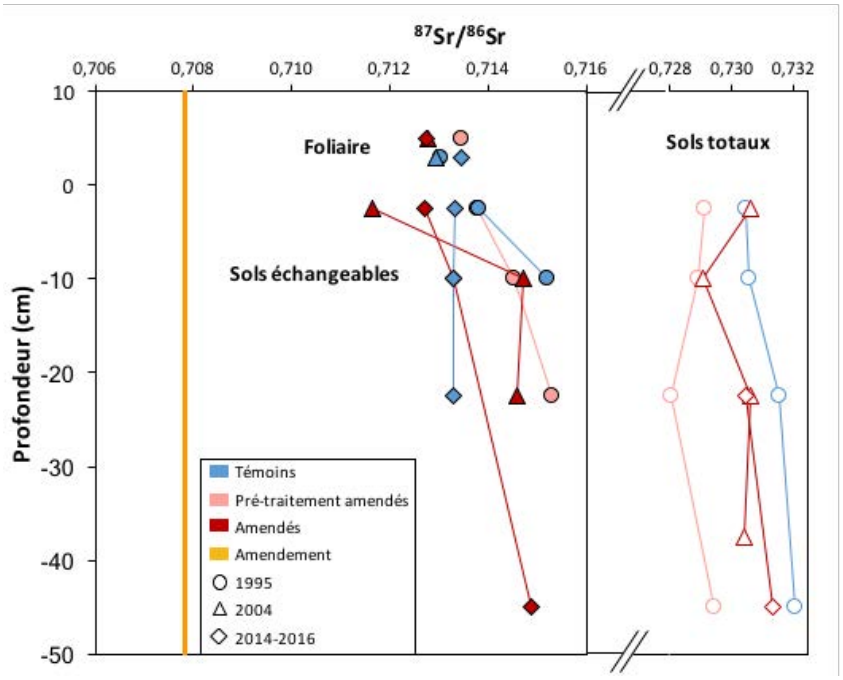
3.1. Compositions isotopiques en Sr et Ca des sols, des humus et des feuilles sur les placettes témoins du site des Potées

3.1.1. Compositions isotopiques en Sr des placettes témoins et pré-traitement amendé

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sols et des feuilles des placettes témoins du site des Potées sont tous supérieurs aux valeurs de la littérature pour l'eau de mer ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,709) et les roches sédimentaires ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,707-0,709) (Fig. 52). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs totaux des sols des placettes témoins ont une valeur moyenne sur l'ensemble du profil de 0,731172±0,000776 (Fig. 52 et Tableau 38). Les réservoirs échangeables des sols ont des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faibles que les réservoirs totaux des sols, avec en moyenne un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,713639±0,000283 pour l'horizon 0-5 cm et en moyenne un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,714339±0,000959 pour l'horizon 5-15 cm des placettes témoins et pré-traitement amendées (Fig. 52 et Tableau 39). Les feuilles ont des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ proches de ceux des réservoirs

échangeables des sols, avec en moyenne un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,713229±0,000274 pour les placettes témoins et pré-traitement amendées (Fig. 52 et Tableau 40).

Fig. 52 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et



amendée avant traitement (1995, rouge pâle).

Tableau 38 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}Ca$ et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs totaux des sols et du produit d'amendement du site des Potées.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Horizon	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n	Appareil (modèle, labo)
Sols totaux	Potées	1995	Témoin	0-5	116	0,15		1	0,730469		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	5-15	118	0,05		1	0,730579		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	15-30	118	0,11		1	0,731571	*0,000025*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	30-60	128	0,10		1	0,732068	*0,000060*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	0-5	145	-0,01		1	0,729131		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	154	0,08		1	0,728915		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	145	0,10		1	0,728031		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	30-60	157	0,00		1	0,729420		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		2004	Témoin	0-5	144	n.a			n.a			
			Témoin	5-15	134	n.a			n.a			
			Témoin	15-30	135	n.a			n.a			
			Témoin	30-45	118	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	197	n.a			0,730623		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	132	n.a			0,729080		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	142	n.a			0,730649		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	30-45	123	n.a			0,730408		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		2016	Témoin	0-5	74	n.a			n.a			
			Témoin	5-15	61	n.a			n.a			
			Témoin	15-30	46	n.a			n.a			
			Témoin	30-60	51	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	96	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	5-15	60	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	15-30	51	n.a			0,730464		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	30-60	52	n.a			0,731358		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
Produit d'amendement	Potées		$Ca/MgCO_3$			0,54			0,707818	0,000006	1	TIMS (Triton, CRPG)

n.a : non analysé

Tableau 39 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables des sols du site des Potées.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Horizon	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n	Appareil (modèle, labo)
Sols échangeables	Potées	1995	Témoin	0-5	102	0,56	*0,05*	2	0,713824	*0,000004*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	5-15	35	0,56	*0,00*	2	0,715196	*0,000028*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	15-30	17	0,35		1	n.a			
			Témoin	30-60	16	0,54	*0,01*	2	n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	115	0,46	*0,04*	2	0,713780	*0,000024*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	34	0,48		1	0,714517	*0,000031*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	23	0,36		1	0,715307	*0,000044*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	30-60	21	0,43	*0,01*	2	n.a			
		2004	Témoin	0-5	58	n.a			n.a			
			Témoin	5-15	18	n.a			n.a			
			Témoin	15-30	10	n.a			0,717293	*0,000047*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	30-45	8	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	552	0,57		1	0,711655	*0,000107*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	82	0,65	*0,01*	2	0,714702	*0,000052*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	22	1,26		1	0,714575	*0,000019*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	30-45	37	0,85		1	n.a			
		2016	Témoin	0-5	81	n.a			0,713314	*0,000039*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	5-15	23	n.a			0,713304	*0,000018*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	15-30	14	n.a			0,713300	*0,000040*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	30-60	15	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	167	0,48		1	0,712720	*0,000008*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	38	0,57		1	0,713301	*0,000084*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	22	0,65		1	n.a			
			$Ca/MgCO_3$	30-60	20	0,82	*0,00*	2	0,714881	*0,000015*	1	TIMS (Triton, CRPG)

n.a : non analysé

Tableau 40 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles du site des Potées.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n	Appareil (modèle, labo)
Foliaire	Potées	1995	Témoin	4378	0,22		1	0,713036	*0,000110*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	4910	0,45		1	0,713469	*0,000007*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		1996	Témoin	4490	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	5996	n.a			n.a			
		2004	Témoin	3523	-0,15	*0,04*	3	0,712950	*0,000077*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5541	0,19		1	0,712790	*0,000026*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		2007	Témoin	4832	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	7453	n.a			n.a			
		2014	Témoin	4646	0,21		1	0,713459	*0,000029*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	7986	0,39	*0,02*	2	0,712739	*0,000015*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)

n.a : non analysé

3.1.2. Compositions isotopiques en Ca des placettes témoins et pré-traitement amendé

Les compositions isotopiques en Ca ($\delta^{44/40}$Ca) des sols, des humus et des feuilles des placettes témoins du site des Potées sont comprises dans la gamme de valeur de la littérature pour les précipitations ($\delta^{44/40}$Ca = -0,34 à 1,36 ‰, (Schmitt, 2016)) (Fig. 53). Le $\delta^{44/40}$Ca des réservoirs totaux des sols des placettes témoins est en moyenne sur l'ensemble du profil de 0,10±0,04 ‰ (Ca = 120±6 ppm) (Fig. 53 et Tableau 38). Les $\delta^{44/40}$Ca des réservoirs échangeables des sols

sont supérieurs à ceux des réservoirs totaux des sols, avec en moyenne un $\delta^{44/40}$Ca de 0,50±0,10 ‰ (Ca = 42±41 ppm) pour les placettes témoins et de 0,43±0,05 ‰ (Ca = 48±45 ppm) pour la placette pré-traitement amendée (moyenne sur l'ensemble des profils) (Fig. 53 et Tableau 39). Les humus et les feuilles ont des $\delta^{44/40}$Ca inférieurs à ceux des réservoirs échangeables des sols. Pour l'humus le $\delta^{44/40}$Ca des placettes témoins est de 0,10 ‰ (Ca = 5088 ppm) en 2004 (Fig. 53 et Tableau 41). Pour les feuilles, les $\delta^{44/40}$Ca des placettes témoins sont proches en 1995 (0,22 ‰ ; Ca = 4378 ppm) et 2014 (0,21 ‰ ; Ca = 4646 ppm) et plus faible en 2004 (-0,15 ‰ ; Ca = 3523 ppm) (Fig.53 et Tableau 40).

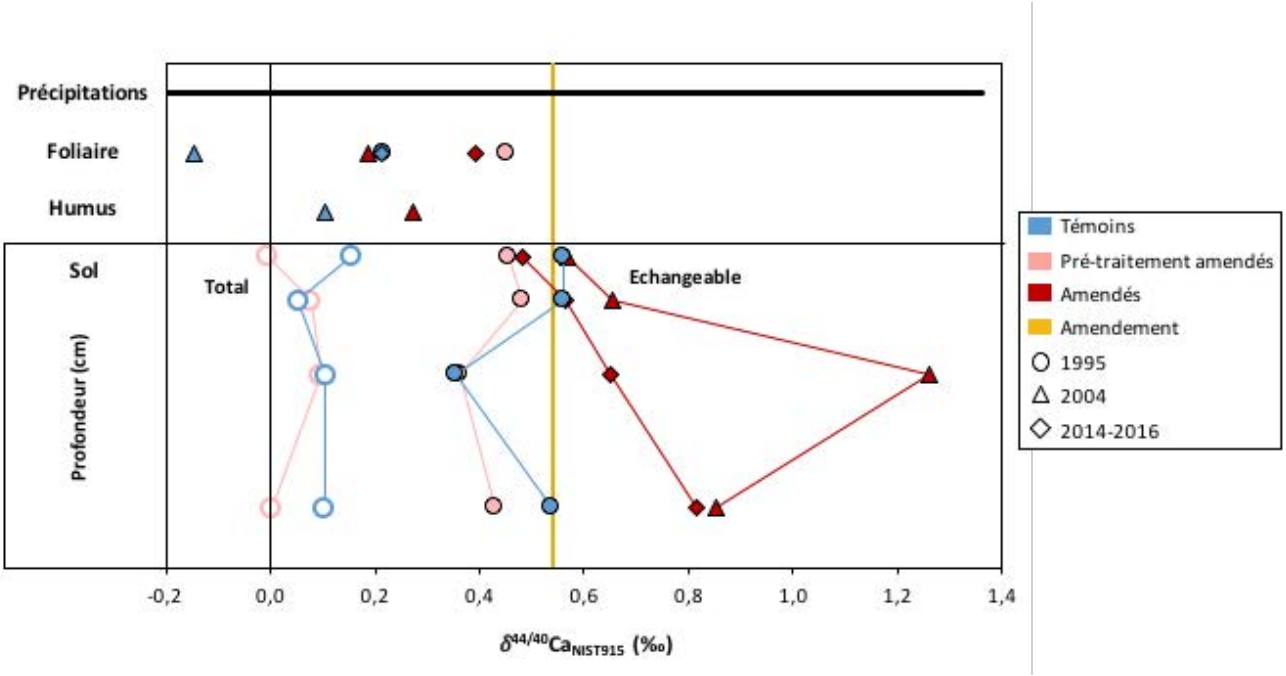


Fig. 53 : $\delta^{44/40}$Ca des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). Précipitations (-0,34 à 1,36 ‰) d'après (Schmitt, 2016).

Tableau 41 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des humus du site des Potées.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n
Humus	Potées	2004	Témoin	5088	0,10		1	n.a		
			$Ca/MgCO_3$	7815	0,27	*0,00*	2	n.a		
		2016	Témoin	7630	n.a			n.a		
			$Ca/MgCO_3$	10023	n.a			n.a		

n.a : non analysé

3.1.3. Evolution temporelle des concentrations en Ca, des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et des $\delta^{44/40}Ca$ sur les placettes témoins

Dans les sols des placettes témoins, la concentration en Ca échangeable 0-5 cm varie peu au cours du temps (1995 : Ca = 102 ppm ; 2004 : Ca = 58 ppm ; 2016 : Ca = 81 ppm) (Fig. 54A et Tableau 39). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables des sols 0-5 cm varie également peu au cours du temps sur les placettes témoins (1995 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713824±0,000004 ; 2016 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713314±0,000039) (Fig. 54B et Tableau 39). En 1995, le $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs échangeables des sols 0-5 cm des placettes témoins ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,56±0,05 ‰) et de la placette pré-traitement amendée ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,46±0,10 ‰) sont similaires (Fig. 54C et Tableau 39).

Dans les feuilles des placettes témoins, la concentration en Ca varie également peu au cours du temps (en moyenne sur la période Ca = 4374±505 ppm) (Fig. 54A et Tableau 40). Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles pour les placettes témoins sont proches en 1995 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713036±0,000110) et 2004 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,712950±0,000077) puis augmentent en 2014 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713459±0,000029) (Fig. 54B et Tableau 40). Les $\delta^{44/40}Ca$ des feuilles des placettes témoins sont proches en 1995 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,22 ‰) et en 2014 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,21 ‰) et inférieures en 2004 ($\delta^{44/40}Ca$ = -0,15±0,04 ‰) (Fig. 54C et Tableau 40).

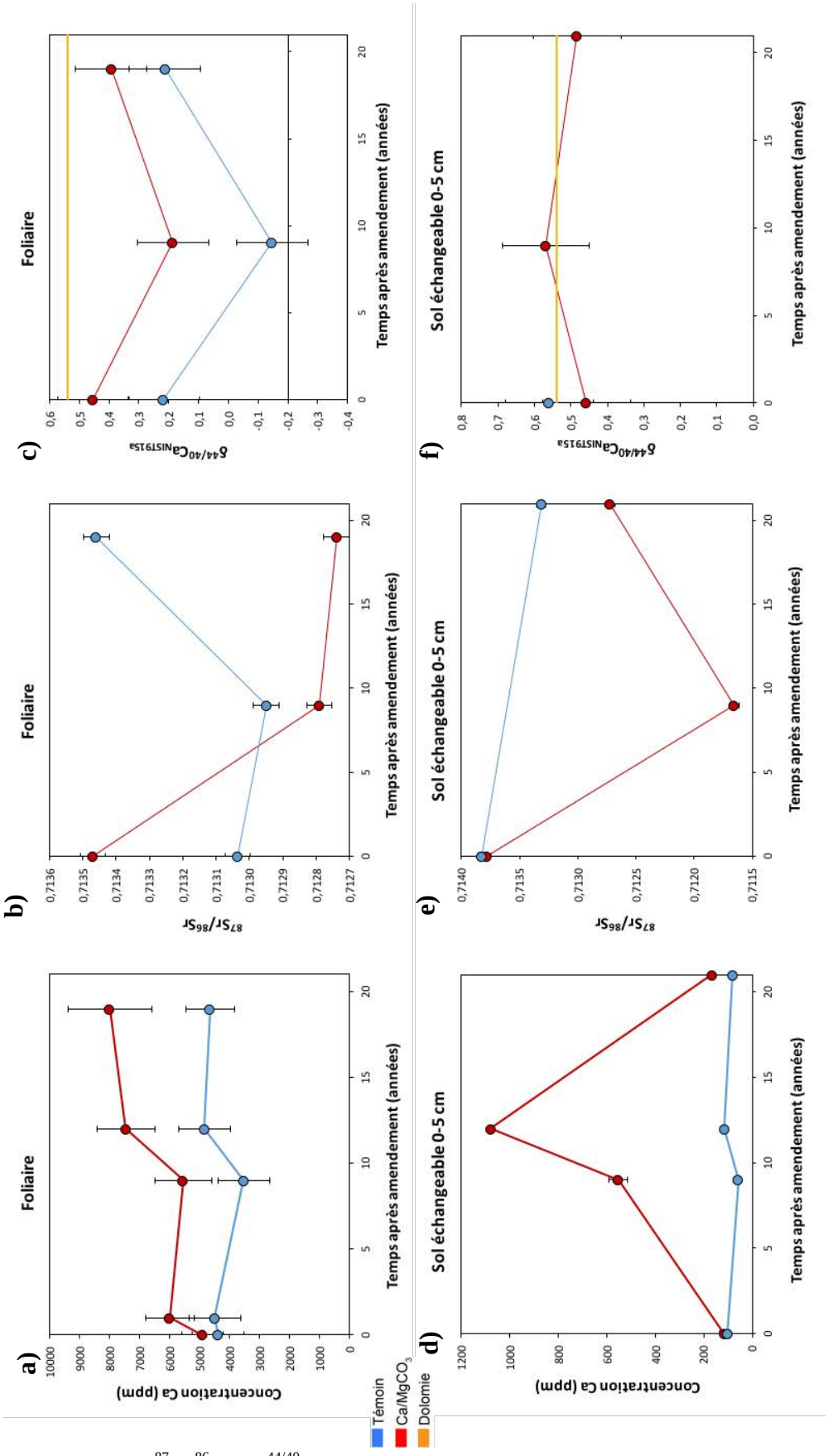


Fig. 54 : Concentration Ca, $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $\delta^{44/40}Ca$ dans les feuilles (a, b, c) et dans le réservoir échangeable des sols (d, e, f) en fonction du temps après amendement sur les placettes témoin et amendée du site des Potées.

3.2. Compositions isotopiques en Sr et Ca des sols, des humus et des feuilles sur les placettes amendées du site des Potées

3.2.1. Compositions isotopiques en Sr des placettes amendées

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sols et des feuilles des placettes amendées du site des Potées sont tous supérieurs aux valeurs de la littérature pour l'eau de mer ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,709), les roches sédimentaires ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,707-0,709) et à la valeur mesurée du produit d'amendement ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,707818±0,000006) (Fig. 52). La valeur moyenne sur l'ensemble du profil de sol du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs totaux des sols des placettes amendées est de 0,729808±0,001036 (Fig. 52 et Tableau 38). Les réservoirs échangeables des sols des placettes amendées ont des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés en 2004 et 2014 plus faibles que ceux des placettes témoins pour l'horizon 0-5 cm ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,712188±0,000754) et proches pour l'horizon 5-15 cm ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,714002±0,000991) (Fig. 52 et Tableau 39). Les feuilles des placettes amendées ont des rapports légèrement inférieurs à ceux des placettes témoins en 2004 et 2014 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,712764±0,000036) (Fig. 52 et Tableau 40).

3.2.2. Compositions isotopiques en Ca des placettes amendées

Les compositions isotopiques en Ca ($\delta^{44/40}Ca$) des sols, des humus et des feuilles des placettes amendées du site des Potées sont comprises dans la gamme de valeur de la littérature pour les précipitations ($\delta^{44/40}Ca$ = -0,34 à 1,36 ‰, (Schmitt, 2016)) et proches de la valeur mesurée du produit d'amendement ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,54 ‰) (Fig.53). Le $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs totaux des sols des placettes amendées est en moyenne sur l'ensemble du profil de 0,04±0,05 ‰ (Ca = 150±6 ppm) et est proche de celui des placettes témoins (Fig. 53 et Tableau 38). De même, les $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs échangeables des sols des placettes amendées sont proches de ceux des placettes témoins en surface (0-15cm) ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,57±0,07 ‰ ; Ca = 210±234 ppm) et supérieurs à ceux des placettes témoins en profondeur (15-60cm) ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,89±0,26 ‰ ; Ca = 25±8 ppm) (Fig. 53 et Tableau 39). Les humus et les feuilles des placettes amendées ont des $\delta^{44/40}Ca$ inférieurs à ceux des réservoirs échangeables des sols. Pour l'humus le $\delta^{44/40}Ca$ des placettes amendées est de 0,27±0,00 ‰ (Ca = 7815 ppm) (Fig. 53 et Tableau 41). Pour les feuilles, les $\delta^{44/40}Ca$ sont toujours supérieurs dans les placettes amendées en comparaison des témoins, avec des $\delta^{44/40}Ca$ plus élevé en 1995 (0,45 ‰ ; Ca = 4910 ppm) et 2014 (0,39 ‰ ; Ca = 7986 ppm) qu'en 2004 (0,19 ‰ ; Ca = 5541 ppm) (Fig. 53 et Tableau 40).

3.2.3. Evolution temporelle des concentrations en Ca, des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et des $\delta^{44/40}Ca$ sur les placettes amendées

Dans les sols des placettes amendées, la concentration en Ca échangeable de l'horizon 0-5 cm en 1995) augmente entre 1995 (Ca = 115 ppm) et 2004 (Ca = 552 ppm) puis diminue en 2016 (Ca = 167 ppm), mais reste supérieure à celle des placettes témoins (Fig. 54A et Tableau 39). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables des sols 0-5 cm diminue entre 1995 et 2004 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,711665±0,000107), puis augmente en 2016 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,712720±0,000008) mais reste inférieur à celui des placettes témoins (Fig. 54B et Tableau 39). Le $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs échangeables des sols 0-5 cm montre une très légère augmentation entre 1995 et 2004 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,57 ‰), puis diminue pour se rapprocher de la valeur 1995 en 2016 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,48 ‰) (Fig. 54C et Tableau 39).

Dans les feuilles des placettes amendées, la concentration en Ca augmente au cours du temps pour atteindre 7986 ppm en 2016 (Fig. 54A et Tableau 40). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles diminue fortement entre 1995 et 2004 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,712790±0,000026) et en moindre mesure jusqu'en 2016 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,712739±0,000015) (Fig. 54B et Tableau 40). Les $\delta^{44/40}Ca$ des feuilles des placettes amendées suivent la même évolution que les placettes témoins : les $\delta^{44/40}Ca$ foliaires diminuent entre 1995 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,45 ‰) et 2004 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,19 ‰), puis augmentent en 2014 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,39±0,02 ‰) pour se rapprocher des valeurs de 1995 (Fig. 54C et Tableau 40).

3.3. Variations du $\delta^{44/40}Ca$ entre les compartiments de l'écosystème forestier

Les différences de compositions isotopiques en Ca ($\Delta^{44/40}Ca$) entre les différents compartiments de l'écosystème forestier (feuilles, humus et réservoir échangeable du sol 0-5 cm et 5-15 cm) pour les placettes témoins et amendées sont présentées dans le Tableau 42.

Dans les placettes témoins, la différence de composition isotopique en Ca entre les réservoirs échangeables des sols et les feuilles est positive en 1995 (sol 0-5 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,34 ‰ ; sol 5-15 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,34 ‰). La différence de composition isotopique en Ca entre les feuilles et l'humus est négative en 2004 ($\Delta^{44/40}Ca_{Foliaire/Humus}$ = -0,25 ‰).

Dans la placette pré-traitement amendé, la différence de composition isotopique en Ca entre les réservoirs échangeables des sols et les feuilles est proche de 0 en 1995 (sol 0-5 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,00 ‰ ; sol 5-15 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,03 ‰).

Dans les placettes amendées, les différences de composition isotopique en Ca entre les réservoirs échangeables des sols et les feuilles sont positives en 2004 (sol 0-5 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,38 ‰ ; sol 5-15 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,47 ‰) et en 2016 (sol 0-5 cm : $\Delta^{44/40}Ca_{Sol/Foliaire}$ = 0,09 ‰). La différence de composition isotopique en Ca entre les feuilles et l'humus est négative en 2004 ($\Delta^{44/40}Ca_{Foliaire/Humus}$ = -0,09 ‰). La différence de composition isotopique en Ca entre l'humus et les réservoirs échangeables des sols 0-5cm est négative en 2004 ($\Delta^{44/40}Ca_{Humus/Sol}$ = -0,30 ‰).

Tableau 42 : Différences de $\delta^{44/40}Ca$ ($\Delta^{44/40}Ca$) entre les différents compartiments de l'écosystème forestier (feuilles, humus et réservoir échangeable du sol 0-5 cm et 5-15 cm) pour les placettes témoins et amendées.

Site	Compartiments	Année	Traitement	$\Delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)
Potées	Foliaire/Humus	2004	Témoin	-0,25
			$Ca/MgCO_3$	-0,09
		2014	Témoin	n.a
			$Ca/MgCO_3$	n.a
	Humus/Sol0-5cm	2004	Témoin	n.a
			$Ca/MgCO_3$	-0,30
		2016	Témoin	n.a
			$Ca/MgCO_3$	n.a
	Sol0-5cm/Foliaire	1995	Témoin	0,34
			$Ca/MgCO_3$	0,00
		2004	Témoin	n.a
			$Ca/MgCO_3$	0,38
		2016	Témoin	n.a
			$Ca/MgCO_3$	0,09
	Sol5-15cm/Foliaire	1995	Témoin	0,34
			$Ca/MgCO_3$	0,03
		2004	Témoin	n.a
			$Ca/MgCO_3$	0,47

n.a : non analysé

4. Discussion

4.1. Compréhension du fonctionnement des placettes témoins du site des Potées

4.1.1. Apport de l'étude des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$

Le sol du site des Potées est développé à partir de deux matériaux parentaux : les limons des plateaux et les schistes réviniens. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ théoriques des roches sédimentaires de type schistes sont compris entre 0,7279 et 0,7547 (Hajj *et al.*, 2017) ; en ce qui concerne les limons des plateaux, aucune donnée isotopique n'a pu être trouvée dans la littérature. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ du sol total mesurés dans les placettes témoins et amendées ($^{87}Sr/^{86}Sr \approx 0,730$)

sont proches du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ théorique des schistes (Fig.52). Cette similitude et l'absence de variation de la signature isotopique du sol total avec la profondeur suggèrent que la signature isotopique des Limons des plateaux est proche de celles des schistes et que cette signature n'a pas évolué sous l'influence de l'altération depuis leur dépôt.

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenus pour les réservoirs échangeables du sol dans les placettes témoins ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713300 – 0,715307) sont plus faibles que ceux du sol total (Fig. 52). Le mélange entre la source altération minérale et la source atmosphérique, ou encore l'altération préférentielle des minéraux du sol à faibles rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$, peuvent expliquer les valeurs de rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faible dans les réservoirs échangeables que dans le sol total (Hajj *et al.*, 2017). Des constats similaires mettant en avant la contribution importante de ces deux sources aux réservoirs échangeables des sols ont été réalisés par de nombreux auteurs (Capo *et al.*, 1998; Poszwa *et al.*, 2004; Drouet *et al.*, 2015).

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables et des feuilles sur le site des Potées ont des valeurs proches (Fig. 52), les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ foliaires étant néanmoins légèrement plus faibles. Si l'on considère une absence de processus de fractionnement à l'interface sol/plante et dans la plante (Capo *et al.*, 1998), les premiers résultats suggèrent que les sources principales de strontium pour le prélèvement par les plantes sont les apports atmosphériques et les stocks échangeables dans les horizons superficiels. Enfin, la variation verticale à l'échelle du profil de sol des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ est faible sur les placettes témoins, ce qui ne permet pas d'émettre d'hypothèses quant à une profondeur de prélèvement par les arbres.

4.1.2. Apport de l'étude des $\delta^{44/40}Ca$

Le $\delta^{44/40}Ca$ théorique des roches sédimentaires de type schistes est d'environ 0,6 ‰ (Schmitt, 2016). Comme pour le système isotopique du strontium, nous n'avons pas trouvé de données relatives aux limons des plateaux dans la littérature. Les $\delta^{44/40}Ca$ du sol total dans les placettes témoin et pré-traitement amendé ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,07 ‰) sont plus faibles que la valeur théorique des schistes (Fig. 53), mais les données en notre possession ne permettent pas d'expliquer ce constat.

Les $\delta^{44/40}Ca$ obtenus pour les réservoirs échangeables des placettes témoin et pré-traitement amendé ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,47±0,08 ‰) sont supérieurs à ceux du sol total (Fig. 53), ce qui suggère i) un $\delta^{44/40}Ca$ du flux de Ca issu de l'altération supérieur au $\delta^{44/40}Ca$ du sol total (altération préférentielle de minéraux avec $\delta^{44/40}Ca$ >0.1‰, ou fractionnement à l'altération) et/ou ii) la

contribution d'une autre source aux réservoirs échangeables des sols. Cette dernière hypothèse rejoint les observations faites pour le Sr et il parait raisonnable de penser que le réservoir échangeable de Ca au Potées est un mélange entre une source 'altération' et une source 'atmosphère'

Les $\delta^{44/40}$Ca des feuilles sont plus faibles que ceux des réservoirs échangeables (Fig. 53). Si l'on considère que ce réservoir pourrait être une source majoritaire de nutrition pour les arbres (cf. résultats Sr), nos résultats, sont cohérents avec la présence de fractionnements connus dépendant de la masse à l'interface sol/plante et dans la plante (Cobert *et al.*, 2011). En effet, des fractionnements isotopiques du Ca en lien avec l'arbre ont été rapportés à plusieurs niveaux : i) lors de l'adsorption du Ca par les racines, ii) lors du transfert dans la plante, iii) dans les feuilles et les organes de reproduction et iv) lors de la précipitation d'oxalate de calcium dans l'écorce de la plante (Schmitt *et al.*, 2012). Ces processus opérent dans des directions différentes et notre jeu de données (absence de données isotopiques sur les racines notamment) ne permet pas de statuer sur les processus à l'origine des différences de signatures $\delta^{44/40}$Ca entre le réservoir échangeable du sol et la plante.

Le $\delta^{44/40}$Ca des feuilles de la placette témoin est plus faible en 2004 qu'en 1995 et 2014. Un parallèle peut être fait avec les concentrations foliaires en Ca, qui sont relativement similaires en 1995 et 2014 (4378 $mg.kg^{-1}$ et 4646 $mg.kg^{-1}$, respectivement), mais plus faibles en 2004 (Ca = 3523 $mg.kg^{-1}$). La concentration foliaire en élément nutritif peut fortement varier au cours de l'année, en fonction des stades phénologiques et des processus sous-jacents. Le prélèvement des échantillons foliaires a été réalisé en Juin pour l'année 2004 et en Aout pour les années 1995 et 2014, qui constitue la période de référence pour les diagnostics foliaires (Bonneau, 1995). Les stades phénologiques et les processus différents mis en œuvre par la plante entre la fin du printemps (*e.g.* développement, croissance) et l'été (*e.g.* stockage) ne sont pas les mêmes, ce qui pourrait en partie expliquer les différences élémentaires et isotopiques observées. Kimmig *et al.* (2018) ont d'ailleurs récemment mis en évidence une évolution temporelle des $\delta^{26/24}$Mg au cours de l'année dans des feuilles d'érables à sucre. Ces résultats soulignent l'importance de la période de collecte des échantillons au cours de l'année, notamment pour le matériel biologique.

4.2. Modifications du cycle du calcium induite par l'amendement sur le site des Potées

4.2.1. Apport de l'étude des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables pour l'horizon 0-5cm en 2004 et 2016 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ <0.713) mesurés sur les placettes amendées sont plus faibles que ceux mesurées en 1995 sur ces mêmes placettes ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713780±0,000024), ainsi que sur les placettes témoins en 1995, 2004 et 2016 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ >0.713) (Fig. 52 et Fig. 54B). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du produit d'amendement appliqué sur le site des Potées ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,707818±0,000006) se situe dans la gamme de variations des roches sédimentaires (Hajj *et al.*, 2017) et constitue la valeur la plus faible du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesuré dans notre étude. En considérant une absence de fractionnement du Sr lors de la dissolution du produit d'amendement (dissolution totale dans les premières années qui suivent l'apport), nos résultats suggèrent la contribution d'une nouvelle source, l'amendement, à la fraction échangeable du sol 0-5cm sur les placettes amendées. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faible de l'amendement en comparaison de ceux des réservoirs échangeables des sols peut en effet permettre par mélange de faire diminuer les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables des sols. La diminution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les placettes amendés pourrait également être attribuée à d'autres phénomènes, comme une contribution plus importante d'une source déjà existante telle que les précipitations ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,707 - 0,719 ; (Hajj *et al.*, 2017)) : néanmoins, la différence de rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ n'étant observée que sur les placettes amendées et ce quelques années après l'apport du produit, cette hypothèse parait peu plausible (Fig. 52). Aucune variation des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ suite à l'amendement n'a été observée dans les autres horizons de sol investigués (5-15cm, 15-30cm) ce qui suggère que le Sr (et par extension le Ca) apporté par l'amendement est fortement retenu dans les premiers centimètres du sol et/ou rapidement prélevé par les arbres.

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles mesurés en 2004 et 2014 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ <0.7128) sur les placettes amendées sont également légèrement plus faibles que ceux mesurées en 1995 sur ces mêmes placettes ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713469±0,000007), ainsi que sur les placettes témoins en 1995, 2004 et 2016 ($^{87}Sr/^{86}Sr$ >0.71295). Si l'on considère une absence de fractionnement à l'interface sol-plante et dans la plante, nos résultats suggèrent la contribution de la source amendement à la nutrition des arbres. Les variations isotopiques au niveau foliaire qui pourraient être induites par l'amendement sont néanmoins plus faibles que celles mesurées dans les réservoirs échangeables des sols 0-5cm. Cette différence peut être expliquée par i) un mélange isotopique de la signature du réservoir échangeable 0-5cm avec un prélèvement de Sr dans le réservoir

échangeable des horizons de sol au-delà 5cm de profondeur. Les travaux de Poszwa *et al.* (2004) ou de Bedel *et al.* (2016) s'appuyant sur ce même système isotopique, avaient également permis d'avancer des hypothèses quant à la profondeur de prélèvement par les arbres. Cette différence peut aussi être expliquée par ii) un mélange isotopique de la signature du réservoir échangeable 0-5cm avec un réservoir de Sr interne à la plante lors du transport de la racine vers la canopée (van der Heijden et al 2015).

4.2.2. Apport de l'étude des $\delta^{44/40}Ca$

La composition isotopique en Ca du produit d'amendement ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,54 ‰) est proche des valeurs mesurées pour les réservoirs échangeables des placettes témoin et pré-traitement amendé ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,47±0,08 ‰). Les $\delta^{44/40}Ca$ de la littérature pour les dolomies mettent en évidence des valeurs généralement plus élevées, comprises entre 0,5 et 1,5 ‰ (Schmitt, 2016).

Dans les réservoirs échangeables des horizons de surface du sol (0-15cm), bien que les différences de signature isotopique entre les placettes témoins en 1995 et les placettes amendées en 2004 et 2016 soient trop faibles pour caractériser un effet de l'amendement, des différences plus importantes au sein des placettes amendées sont observables entre la signature isotopique des réservoirs échangeables en 1995, 2004 et 2016 et pourraient être liées à un mélange isotopique entre le réservoir échangeable initial et une contribution de l'amendement. En effet, les $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs échangeables des placettes amendées sont proches mais légèrement supérieures en 2004 et 2016 ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,57±0,07 ‰) à celle pré-traitement ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,47±0,02 ‰), les concentrations en Ca des placettes amendées étant quant à elles très supérieures à celles pré-traitement. La faible variation des $\delta^{44/40}Ca$ observé après amendement pourrait s'expliquer par le $\delta^{44/40}Ca$ du produit d'amendement légèrement supérieur à celui des réservoirs échangeables des sols de surface (0-15 cm), l'apport du Ca en grande quantité issu du produit ayant pu recentrer les valeurs des $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs échangeables des sols de surface (0-15 cm) autour de la valeur du produit (Fig. 53). L'évolution des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ suggérait également la contribution du produit d'amendement aux réservoirs échangeables, mais uniquement pour l'horizon 0-5cm.

En profondeur (15-60cm), les $\delta^{44/40}Ca$ des réservoirs échangeables des sols des placettes amendées sont bien supérieurs à ceux des placettes témoins ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,89±0,26 ‰) et au produit d'amendement ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,54 ‰). Les concentrations en Ca dans les placettes amendées sont quant à elles proches mais légèrement supérieures à celles des témoins (Fig. 53, Fig. 54A, Fig. 54C et Tableau 39). Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables ne sont

malheureusement disponibles que sur très peu de points dans l'horizon 15-60cm. Néanmoins, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du réservoir échangeable du sol 15-30 cm varie peu entre 1995 (placettes pré-traitements) et 2004 sur les placettes amendées, alors que le $\delta^{44/40}Ca$ varie beaucoup : ces résultats suggèrent que la variation de $\delta^{44/40}Ca$ proviendrait d'un effet indirect de l'amendement (modification de cycles), plutôt que d'une contribution directe (mélange isotopique) de l'amendement au réservoir échangeable (Fig. 55). Les valeurs beaucoup plus élevées des $\delta^{44/40}Ca$ (de 0.6 ‰ à 1.3‰) des sols 15-60cm en comparaison de la signature du produit d'amendement corroborent également cette idée. Il n'est pas possible de statuer sur les processus à l'origine de cette augmentation mais il pourrait s'agir de modifications touchant le cycle biologique (*e.g.* prélèvement par les arbres), modifié par l'apport du produit (cf. Chapitre 3 et 4).

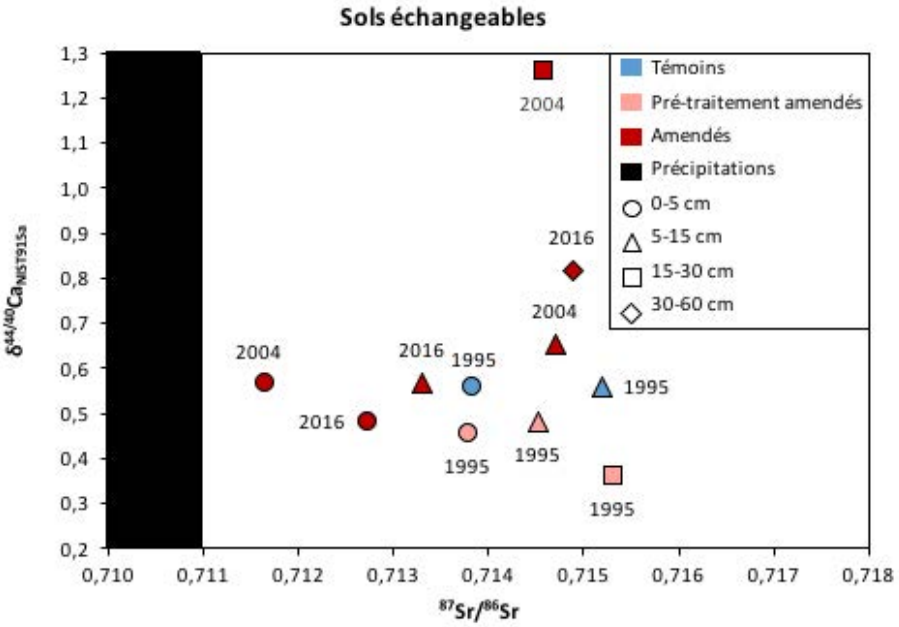


Fig. 55 : $\delta^{44/40}Ca$ en fonction des $^{87}Sr/^{86}Sr$ pour les différentes profondeurs de sols (réservoirs échangeables) étudiés du site des Potées. Précipitations d'après (Schmitt, 2016) et Hajj *et al.* (2017).

Les $\delta^{44/40}Ca$ des feuilles des placettes amendées sont légèrement supérieurs à ceux des placettes témoins (Fig. 53, Fig. 54C et Tableau 40). Cette différence est déjà observable entre les placettes témoins et pré-traitement en 1995 ($\Delta^{44/40}Ca$ = 0,24 ‰ ; ΔCa = 532 ppm) (Tableau 43), laissant supposer que la variabilité spatiale est responsable de cette différence. Cependant, la différence entre les placettes témoins et amendées en 2004 ($\Delta^{44/40}Ca$ = 0,33 ‰) est supérieure à celle observée en 1995 et une importante différence de concentration en Ca des feuilles entre les placettes témoins et amendées est observée à cette même date (ΔCa = 2017 ppm).

L'augmentation de la concentration en Ca et l'augmentation du $\delta^{44/40}$Ca des feuilles de la placette amendée en 2004 laisse suggérer l'influence du produit d'amendement sur ce compartiment, tout comme le suggérait l'évolution du rapport foliaire $^{87}Sr/^{86}Sr$.

Tableau 43 : Différences de concentration en Ca (ΔCa), de $\delta^{44/40}$Ca ($\Delta^{44/40}$Ca) et de $^{87}Sr/^{86}Sr$ ($\Delta^{87}Sr/^{86}Sr$) entre les placettes amendées et témoins pour le réservoir échangeable des sols et les feuilles du site des Potées.

Compartiment	Site	Années	Horizon	$\Delta Ca_{Amendés\text{-}témoins}$ (ppm)	$\Delta^{44/40}Ca_{Amendés\text{-}témoins}$ (‰)	$\Delta^{87}Sr/^{86}Sr_{Amendés\text{-}Témoins}$
Sols échangeables	Potées	1995	0-5	13	-0,10	-0,000043
			5-15	-1	-0,08	-0,000679
			15-30	6	0,01	n.a
			30-60	6	-0,11	n.a
		2004	0-5	494	n.a	n.a
			5-15	65	n.a	n.a
			15-30	12	n.a	-0,002718
			30-45	29	n.a	n.a
		2016	0-5	86	n.a	-0,000594
			5-15	16	n.a	-0,000003
			15-30	8	n.a	n.a
			30-60	5	n.a	n.a
Foliaire	Potées	1995		532	0,24	0,000433
		2004		2017	0,33	-0,000160
		2007		2621	n.a	n.a
		2014		3339	0,18	-0,000721

n.a : non analysé

5. Conclusion

La mise en relation des deux systèmes isotopiques (Fig. 55, Fig. 56 et Tableau 43) permet de confirmer ce qui a été déduit de l'étude de chaque système. La relation entre les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et les $\delta^{44/40}$Ca suggère tout d'abord que les réservoirs échangeables des sols sont un mélange entre une source 'altération des minéraux des sols' et 'atmosphère' (Fig. 56) sur le site des Potées. Pour les réservoirs échangeables des sols de surface (0-15cm), l'évolution des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et des $\delta^{44/40}$Ca suite à l'amendement suggère la contribution directe de l'amendement à ces réservoirs (Fig. 55 et Fig. 56). Pour les réservoirs échangeables des sols 15-60cm, la combinaison des systèmes isotopiques Sr et Ca suggère une contribution directe très faible ou inexistante du Ca du produit d'amendement, mais un effet indirect de l'amendement (modification probable du cycle biologique) est mis en évidence par le système Ca. Enfin, l'évolution des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et les $\delta^{44/40}$Ca obtenus pour les feuilles sur les placettes amendées en comparaison des placettes témoins, suggèrent une contribution de l'amendement à la nutrition des arbres (Fig. 55, Fig. 56 et Tableau 43).

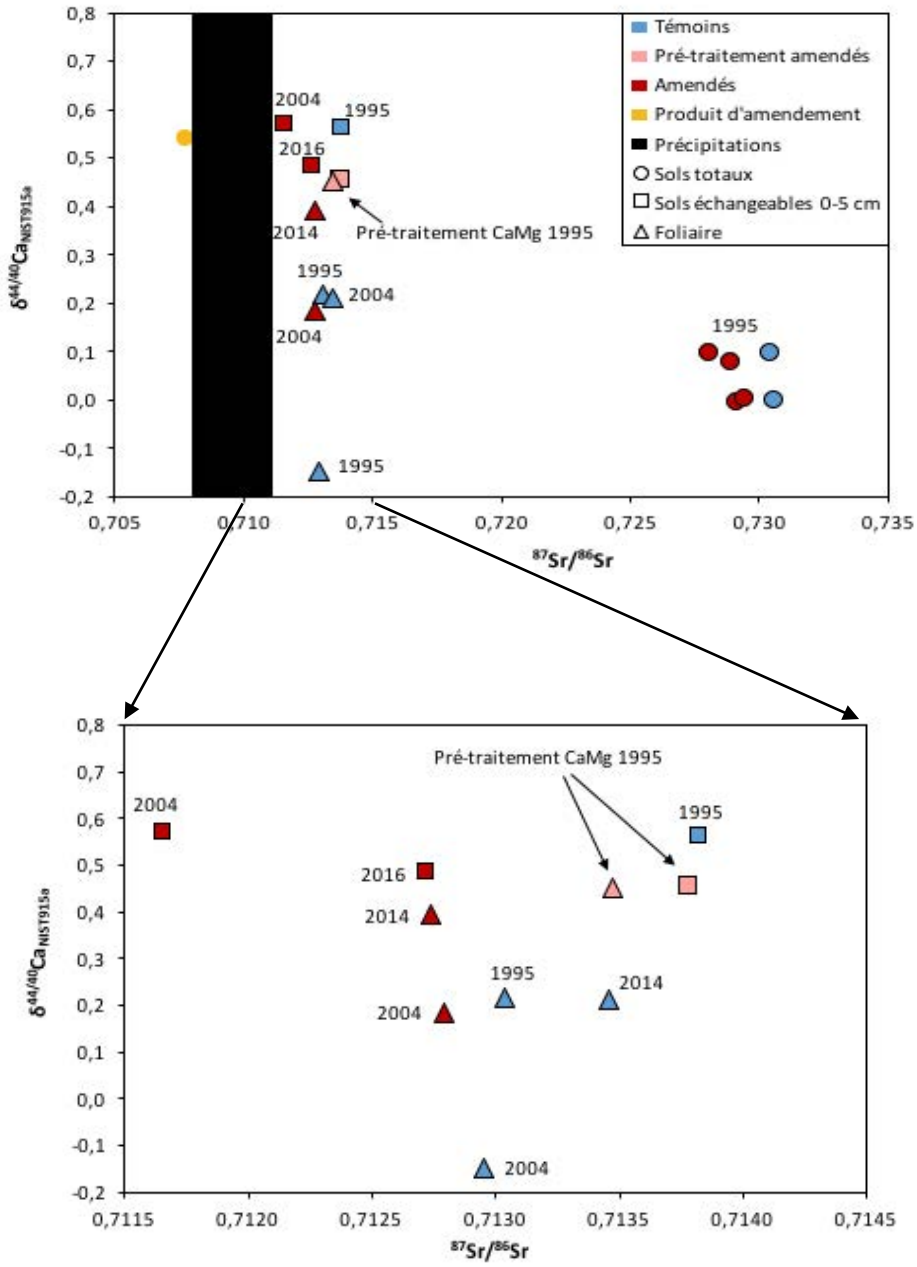


Fig. 56 : $\delta^{44/40}$Ca en fonction des $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les différents compartiments de l'écosystème forestiers (réservoirs totaux et échangeables des sols, feuilles) du site des Potées. Précipitations d'après (Schmitt, 2016) et Hajj *et al.* (2017).

References

Achat, D., Deleuze, C., Landmann, G., Pousse, N., Ranger, J., Augusto, L., 2015. Quantifying consequences of removing harvesting residues on forest soils and tree growth–A meta-analysis. Forest Ecol Manag 348, 124-141.

Bedel, L., Poszwa, A., van der Heijden, G., Legout, A., Aquilina, L., Ranger, J., 2016. Unexpected calcium sources in deep soil layers in low-fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, eastern France). Geoderma 264, Part A, 103-116.

Birck, J.L., 1986. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb- Sr chronology. Chemical geology 56, 73-83.

Bonneau, M., 1995. Fertilisation des forêts dans les Pays tempérés. ENGREF, Nancy. Francia.

Brêthes, A., Brun, J.-J., Jabiol, B., Ponge, J., Toutain, F., 1995. Classification of forest humus forms: a French proposal. In, Annales des Sciences Forestières. EDP Sciences, pp. 535-546.

Bush, D.S., 1995. Calcium regulation in plant cells and its role in signaling. Annual review of plant biology 46, 95-122.

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

Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.D., Pierret, M.C., Viville, D., Bagard, M.L., Stille, P., 2009. The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 2215-2228.

Cobert, F., Schmitt, A.-D., Bourgeade, P., Labolle, F., Badot, P.-M., Chabaux, F., Stille, P., 2011. Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 5467-5482.

Court, M., van der Heijden, G., Didier, S., Nys, C., Richter, C., Pousse, N., Saint-André, L., Legout, A., 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 Ecol Manag 409, 872-889.

de Souza, G.F., Reynolds, B.C., Kiczka, M., Bourdon, B., 2010. Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2596-2614.

Drouet, T., Herbauts, J., Demaiffe, D., 2005a. Long-term records of strontium isotopic composition in tree rings suggest changes in forest calcium sources in the early 20th century. Global Change Biology 11, 1926-1940.

Drouet, T., Herbauts, J., Demaiffe, D., 2015. Influence of deep soil horizons on Ca nutrition of forest stands along a loessic soil sequence. Plant and Soil 394, 373-389.

Drouet, T., Herbauts, J., Gruber, W., Demaiffe, D., 2005b. Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium. Geoderma 126, 203-223.

Duchaufour, P., 1965. Traité de Pédologie. Maison rustique, Paris.

Epstein, E., 1956. Mineral nutrition of plants: mechanisms of uptake and transport. Annual Review of Plant Physiology 7, 1-24.

Epstein, E., 1961. The essential role of calcium in selective cation transport by plant cells. Plant Physiology 36, 437-444.

Forey, E., Trap, J., Aubert, M., 2015. Liming impacts Fagus sylvatica leaf traits and litter decomposition 25 years after amendment. Forest Ecol Manag 353, 67-76.

Guckland, A., Ahrends, B., Paar, U., Dammann, I., Evers, J., Meiwes, K.J., Schönfelder, E., Ullrich, T., Mindrup, M., König, N., Eichhorn, J., 2012. Predicting depth translocation of base cations after forest liming: results from long-term experiments. European Journal of Forest Research 131, 1869-1887.

Hajj, F., Poszwa, A., Bouchez, J., Guérold, F., 2017. Radiogenic and "stable" strontium isotopes in provenance studies: A review and first results on archaeological wood from shipwrecks. Journal of Archaeological Science 86, 24-49.

Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M., Lazar, B., 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? Earth and Planetary Science Letters 272, 406-411.

Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nägler, T.F., 2002. Measurement of calcium isotopes (δ44Ca) using a multicollector TIMS technique. International Journal of Mass Spectrometry 220, 385-397.

Holmden, C., Bélanger, N., 2010. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 995-1015.

Jamagne, M., 1967. Triangle des textures de l'Aisne. Bases et techniques d'une cartographie des sols, Versailles, INRA 18.

Kim, H.J., 2007. Evaluating the effects of forest liming in Appalachian watersheds: Chemistry and multi-isotope approaches. The Pennsylvania State University.

Kimmig, S.R., Holmden, C., Bélanger, N., 2018. Biogeochemical cycling of Mg and its isotopes in a sugar maple forest in Québec. Geochimica et Cosmochimica Acta.

Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. Science 272, 244.

Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., Siccama, T.G., Johnson, C.E., Lovett, G.M., Fahey, T.J., Reiners, W.A., Ryan, D.F., Martin, C.W., Bailey, S.W., 1998. The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. Biogeochemistry 41, 89-173.

Long, R.P., Bailey, S.W., Horsley, S.B., Hall, T.J., Swistock, B.R., DeWalle, D.R., 2015. Long-Term Effects of Forest Liming on Soil, Soil Leachate, and Foliage Chemistry in Northern Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 79, 1223-1236.

Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants. In: Marschner, H. (Ed.), Mineral Nutrition of Higher Plants (Second Edition). Academic Press, London, pp. v-vi.

Melvin, A.M., Lichstein, J.W., Goodale, C.L., 2013. Forest liming increases forest floor carbon and nitrogen stocks in a mixed hardwood forest. Ecological Applications 23, 1962-1975.

Moore, J.-D., Ouimet, R., Duchesne, L., 2012. Soil and sugar maple response 15years after dolomitic lime application. Forest Ecol Manag 281, 130-139.

Page, B., Bullen, T., Mitchell, M., 2008. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. Biogeochemistry 88, 1-13.

Poszwa, A., Ferry, B., Dambrine, E., Pollier, B., Wickman, T., Loubet, M., Bishop, K., 2004. Variations of bioavailable Sr concentration and Sr-87/Sr-86 ratio in boreal forest ecosystems - Role of biocycling, mineral weathering and depth of root uptake. Biogeochemistry 67, 1-20.

Pyttel, P.L., Kohn, M., Bauhus, J., 2015. Effects of different harvesting intensities on the macro nutrient pools in aged oak coppice forests. Forest Ecol Manag 349, 94-105.

Ranger, J., Augusto, L., BERTHELOT, A., BOUCHON, J., CACOT, E., DAMBRINE, E., GAVALAND, A., LACLAU, J.-P., LEGOUT, A., NICOLAS, M., NYS, C., PONETTE, Q., OTTORINI, J.-M., SAINT-ANDRE, L., 2011. Sylviculture et protection des sols. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy, FRANCE.

Schmitt, A.-D., 2016. Earth-surface Ca isotopic fractionations. In, Calcium Stable Isotope Geochemistry. Springer, pp. 145-172.

Schmitt, A.-D., Cobert, F., Bourgeade, P., Ertlen, D., Labolle, F., Gangloff, S., Badot, P.-M., Chabaux, F., Stille, P., 2013. Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply. Geochimica et Cosmochimica Acta 110, 70-83.

Schmitt, A.-D., Gangloff, S., Labolle, F., Chabaux, F., Stille, P., 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.

Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F., 2012. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. Comptes Rendus Geoscience 344, 704-722.

Schulze, E.-D., Beck, E., Müller-Hohenstein, K., 2005. Plant Ecology.

Thiffault, E., Bechard, A., Pare, D., Allen, D., 2015. Recovery rate of harvest residues for bioenergy in boreal and temperate forests: A review. Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment 4, 429-451.

Wiegand, B.A., Chadwick, O.A., Vitousek, P.M., Wooden, J.L., 2005. Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. Geophysical Research Letters 32.

Wolters, V., 1991. Soil Invertebrates-Effects on Nutrient Turnover and Soil Structure-A Review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 154, 389-402.

WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103.

Chapitre 6

Chapitre 6 : Synthèse et conclusions générales

Ce chapitre est une synthèse générale, qui s'attache notamment à faire le lien entre les résultats des chapitres 3-4-5, afin de répondre aux questions scientifiques posées et statuer sur les hypothèses listées précédemment.

1. Caractérisation des écosystèmes forestiers témoins et de leur évolution

1.1. Les sols

1.1.1. Propriétés physico-chimiques des sols témoins

Les sols des cinq sites étudiés sont tous acides ($pH_{eau\ 0\text{-}5cm} < 4,8$), désaturés (Humont, Darney) ou oligosaturés (Coat-an-Hay, Fougères, Potées) et pauvres en calcium et magnésium échangeables avec des teneurs bien souvent en dessous ou très proches des seuils insuffisants définis par Jabiol *et al.* (2009) (teneurs insuffisantes : Ca < 0,6 $cmol_c.kg^{-1}$ et Mg < 0,3 $cmol_c.kg^{-1}$ en surface à Darney, Humont et Potées ; teneurs moyennes : Ca < 1,2 $cmol_c.kg^{-1}$ et Mg < 0,5 $cmol_c.kg^{-1}$ en surface à Coat-an-Hay et Fougères). Parmi les cinq sites étudiés, on trouve aux deux extrémités d'un gradient d'acidité et de teneurs en Ca et Mg le site de Humont (qui est le plus acide et pauvre en Ca et Mg) et le site de Coat-an-Hay (qui est le moins acide et le plus riche en Ca et Mg). La fertilité chimique des sols évaluée par les indicateurs (*e.g.* pH, Al, Ca, Mg, S/T) à Fougères, Potées et Darney est intermédiaire sur ce gradient, bien que le sol à Fougères soit plus riche en Mg, Ca et K (Tableau 44). Cette classification transparait dans les résultats de l'analyse en composante principale réalisée sur les propriétés chimiques du réservoir échangeable des sols (0-15cm) des cinq sites étudiés (Fig. 57).

Tableau 44 : Propriétés chimiques du réservoir échangeable des sols 0-5 cm, valeurs moyennes et écart types (en italique) sur la période étudiée d'après les données présentées dans le Tableau 27 du Chapitre 3.

Sites	**N**	**pH_{eau}**		**S/T**		**Al**		**Ca**		**Mg**		**K**	
Sol échangeable 0-5 cm				*(%)*		*($cmol_c.kg^{-1}$)*		*($cmol_c.kg^{-1}$)*		*($cmol_c.kg^{-1}$)*		*($cmol_c.kg^{-1}$)*	
Coat-an-Hay (moyenne entre 1995 et 2014)	2	4,81	*0,17*	49	*3*	2,2	*0,7*	0,67	*0,17*	0,41	*0,20*	0,26	*0,03*
Darney (moyenne entre 1995 et 2016)	2	4,10	*0,18*	13	*2*	5,2	*<0,1*	0,26	*0,11*	0,25	*0,08*	0,39	*0,07*
Fougères (moyenne entre 1994 et 2014)	2	3,86	*0,16*	31	*2*	4,0	*0,2*	1,11	*0,12*	0,84	*<0,01*	0,49	*0,04*
Humont (moyenne entre 2007 et 2016)	2	4,07	*0,09*	9	*1*	8,0	*0,2*	0,17	*0,01*	0,24	*0,02*	0,39	*0,05*
Potées (moyenne entre 1995 et 2016)	4	4,04	*0,14*	22	*7*	4,7	*0,7*	0,44	*0,13*	0,20	*0,05*	0,26	*0,05*

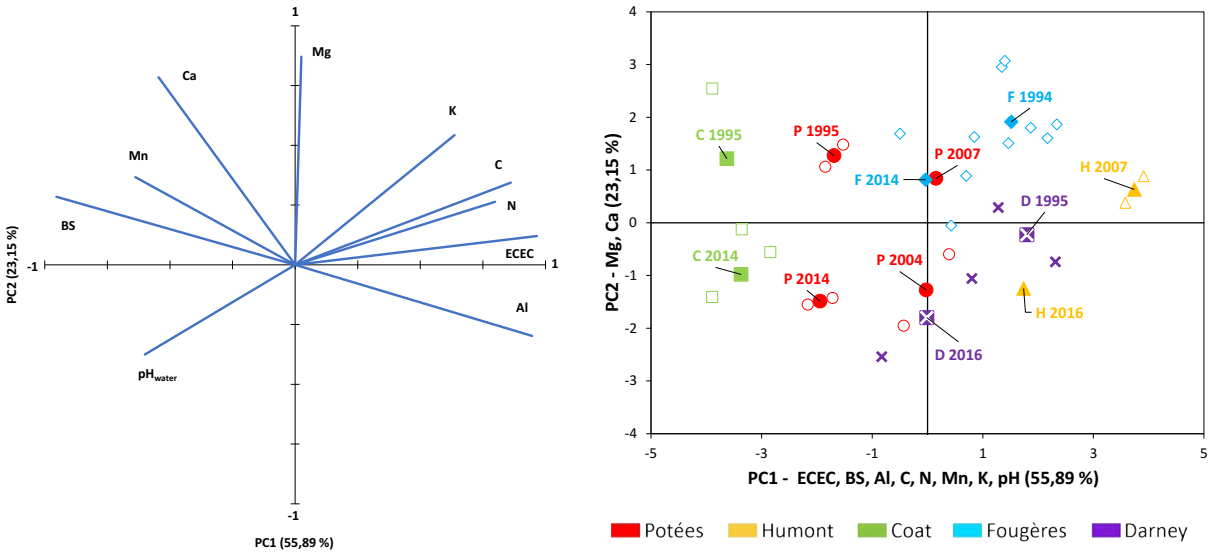


Fig. 57 : Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) des propriétés chimiques du sol [0-15 cm] des placettes témoins des cinq sites étudiés (C : Coat-an-Hay, P : Potées, F : Fougères, D : Darney, H : Humont). Les figurés vides représentent la répétition d'un échantillon de sol 0-15 à une date donnée, les figurés pleins représentent le barycentre des répétitions. Les axes x et y représentent respectivement les première et seconde composantes principales. PC1 : ECEC (17%), BS (16%), Al (16%), C (13%), N (11%), Mn (7%), K (7%) et pH (6%). PC2 : Mg (33%) et Ca (27%). Extrait du Chapitre 3, Fig. 40.

1.1.2. Composition isotopique des sols témoins

Les rapports isotopiques du Mg ont été étudiés sur quatre des cinq sites (Humont, Darney, Potées et Fougères), alors que les rapports isotopiques du Ca et du Sr n'ont été étudiés que sur le site des Potées. Ce choix a été réalisé en prenant en compte le coût et le temps nécessaire pour réaliser toutes ces analyses isotopiques avec comme objectif de coupler sur au moins un site les approches conventionnelles et les 3 systèmes isotopiques, afin d'évaluer le potentiel d'une telle combinaison d'approches.

Magnésium

Dans les quatre écosystèmes forestiers étudiés en isotopie Mg la gamme de variation du δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols (-0,9 à -0,3 ‰ pour les placettes témoins) est la même que celle rapportée dans la littérature, bien que ces études englobent une plus grande variété de contextes internationaux (Fig. 58) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016).

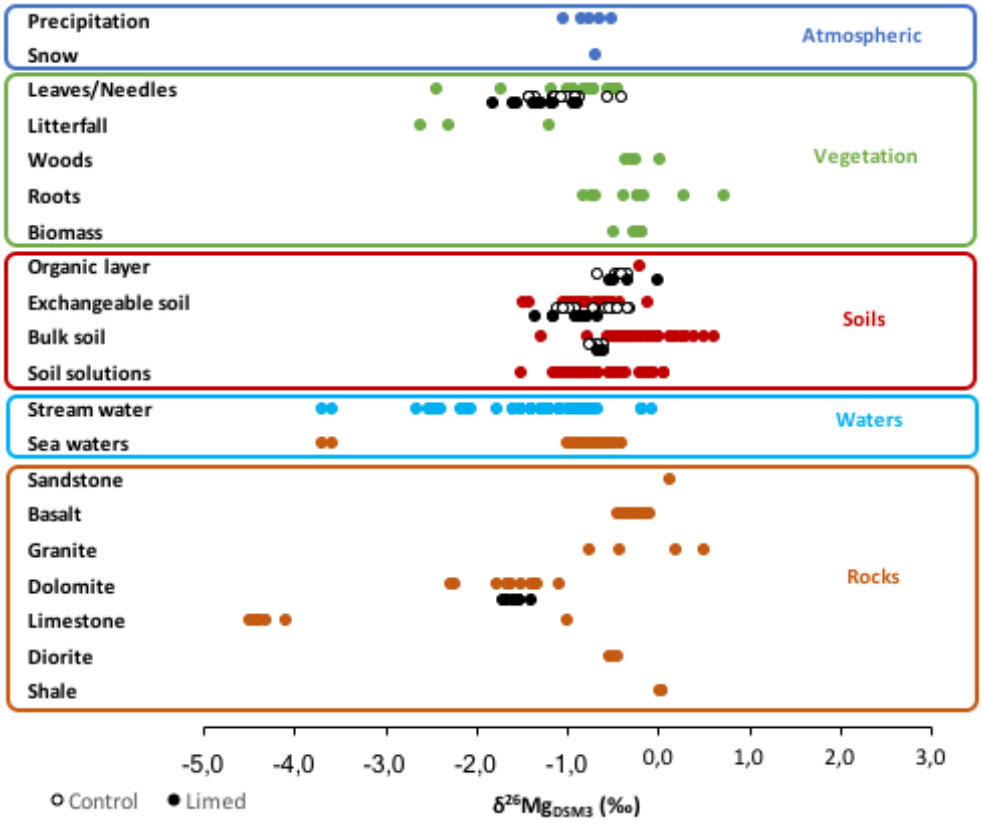


Fig. 58: Variations of δ^{26}Mg in compartments of the terrestrial ecosystems: literature data for atmospheric (dark blue), vegetation (green), soils (red), waters (light blue) and rocks (brown), and data of this study in white (control plots) or black (limed plots) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016).Extrait du Chapitre 4, Fig. 51.

Le site de Humont présente le δ^{26}Mg du réservoir échangeable du sol (0-15cm) dans la placette témoin le plus élevé (δ^{26}Mg = -0,34 ‰) et Fougères le plus bas (δ^{26}Mg = -0,91 ‰) des quatre sites étudiés. Les sites de Darney et Potées ont des δ^{26}Mg du réservoir échangeable du sol (0-15cm) intermédiaires (respectivement δ^{26}Mg = -0,52 ‰ et -0,59 ‰ en moyenne). Cette variabilité inter-sites de la composition isotopique en Mg du réservoir échangeable du sol (0-15 cm) est probablement en partie due à la variabilité inter-sites du flux d'altération minérale issu du réservoir total du sol et de sa composition isotopique. Les sols de Darney et Humont sont tous les deux développés sur grès, ce qui pourrait expliquer les δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols plutôt élevés en comparaison de Fougères et Potées. En effet, dans une étude d'un sol forestier développé sur grès vosgien, Bolou-Bi *et al.* (2012) ont mesuré le δ^{26}Mg du grès vosgien (+ 0.13 ‰) et celui du réservoir total de Mg du sol (-0.48 ‰ en surface, + 0,25 ‰ à -30 cm et + 0,00 ‰ à 110 cm). À Fougères et à Potées, les sols sont tous deux développés à partir de dépôts sédimentaires loessiques. Aucune donnée de la littérature n'est disponible pour caractériser la signature isotopique de ces dépôts sédimentaires mais les roches

sédimentaires sont généralement plus enrichies en ^{24}Mg que les roches silicatées (Bolou-bi, 2009). En accord avec cette hypothèse, la signature isotopique du sol total du site des Potées varie entre -0,60 et -0,77 ‰ sur le profil 0-60cm de sol (Fig. 59). Le flux de Mg issu de l'altération minérale de ces dépôts sédimentaires dans l'horizon 0-15 cm du sol pourrait être plus enrichi en ^{24}Mg à Fougères et à Potées qu'à Darney et Humont, ce qui contribuerait à expliquer les différences de $\delta^{26}Mg$ du réservoir échangeable du sol (0-15cm) observées entre les sites. Bien qu'aucune donnée ne soit disponible pour conclure, les apports atmosphériques de Mg et leur composition isotopique pourraient également contribuer à expliquer les différences de $\delta^{26}Mg$ observées entre les sites. En effet, le $\delta^{26}Mg$ de l'eau de mer et des océans, qui est une des composantes des apports atmosphériques, est relativement constant (entre -0,7 et -0,9 ‰), mais le $\delta^{26}Mg$ des apports atmosphériques varie de -1,05 à -0,51 ‰ (Pogge von Strandmann *et al.*, 2008; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015), en lien avec la composante sèche des dépôts atmosphériques.

Calcium-Strontium

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeable et total des sols des placettes témoins du site des Potées sont tous supérieurs aux valeurs de la littérature pour l'eau de mer ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0,709$) et les roches sédimentaires ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0,707\text{-}0,709$) (Fig. 60). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du réservoir total des sols des placettes témoins a une valeur moyenne calculée sur l'ensemble du profil de 0,731172±0,000776 (Fig. 60 et Tableau 45). Le réservoir échangeable des sols des placettes témoins et pré-traitement amendées a des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faibles que le réservoir total des sols, avec en moyenne un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,713639±0,000283 pour l'horizon 0-5 cm et de 0,714339±0,000959 pour l'horizon 5-15 cm (Fig. 60 et Tableau 46). Ces résultats sont en accord avec la littérature et suggèrent que le réservoir échangeable des sols du site des Potées est principalement la résultante d'un mélange entre deux sources que sont les dépôts atmosphériques et l'altération des minéraux du sol. Les compositions isotopiques en Ca ($\delta^{44/40}Ca$) des réservoirs échangeable et total des sols des placettes témoins du site des Potées sont toutes inférieures à celle de la littérature pour les précipitations ($\delta^{44/40}Ca = 0,72$ ‰) (Fig. 61). Le $\delta^{44/40}Ca$ du réservoir total des sols des placettes témoins est de 0,10±0,04 ‰ en moyenne sur l'ensemble du profil de sol (Fig. 61 et Tableau 45). Les $\delta^{44/40}Ca$ du réservoir échangeable des sols sont supérieurs à ceux du réservoir total des sols, avec en moyenne un $\delta^{44/40}Ca$ de 0,50±0,10 ‰ pour les placettes témoins et de 0,43±0,05 ‰ pour la placette pré-traitement amendée (moyenne sur l'ensemble des profils) (Fig. 61 et Tableau 46). Comme pour les

rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$, les $\delta^{44/40}Ca$ du réservoir échangeable des sols se situent entre la signature isotopique des pluies et du réservoir total des sols.

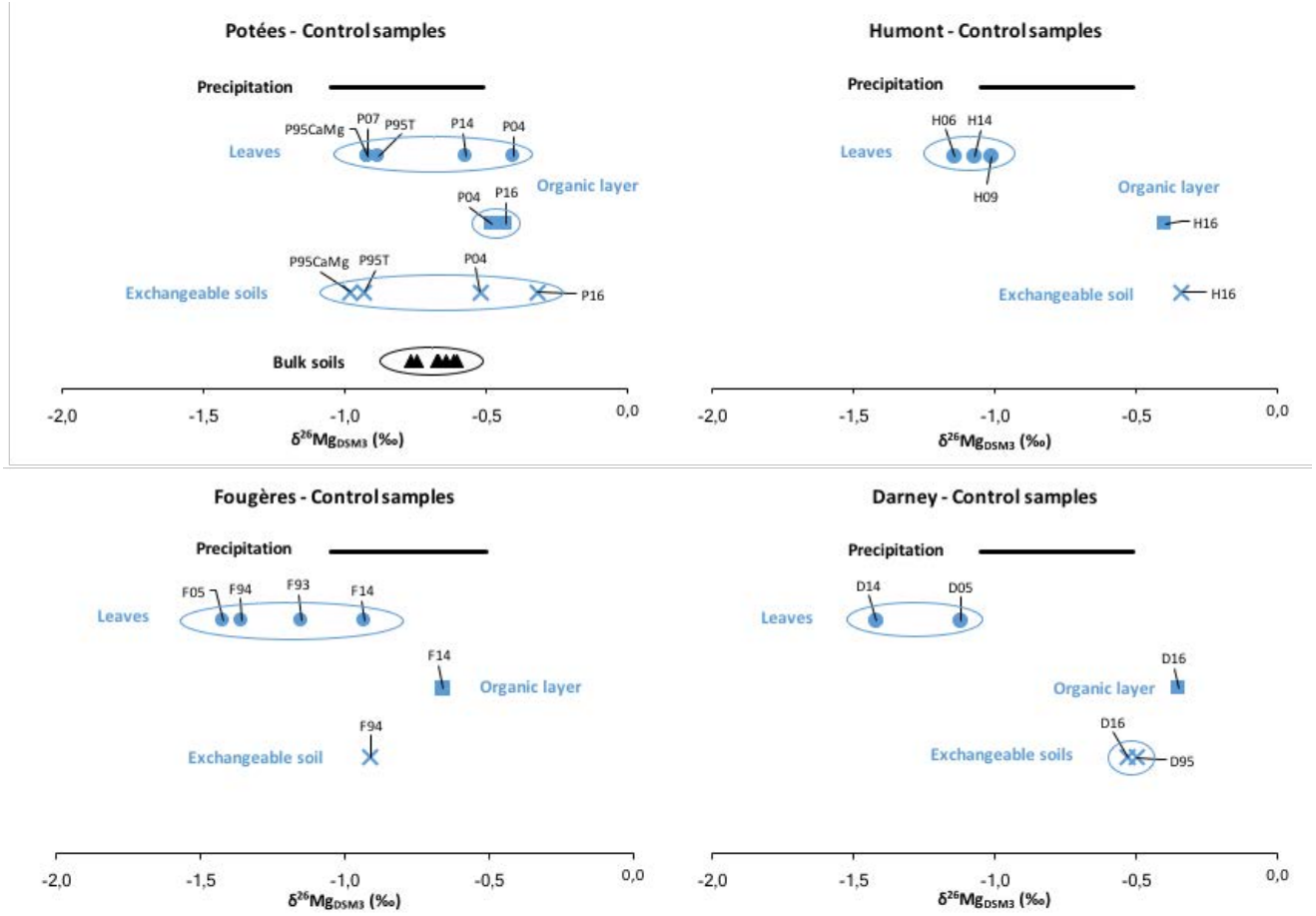


Fig. 59 : Variations of $\delta^{26}Mg$ in compartments of the forest ecosystems for control plots (blue) of the studied sites: Potées (a), Humont (b), Fougères (c) and Darney (d). The data of this study shown for leaves (circle), organic layer (square), [0-15cm] exchangeable soils (cross) and bulk soils (triangle), and literature data shown for precipitation (black line) (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). Extrait du Chapitre 4, Fig. 47.

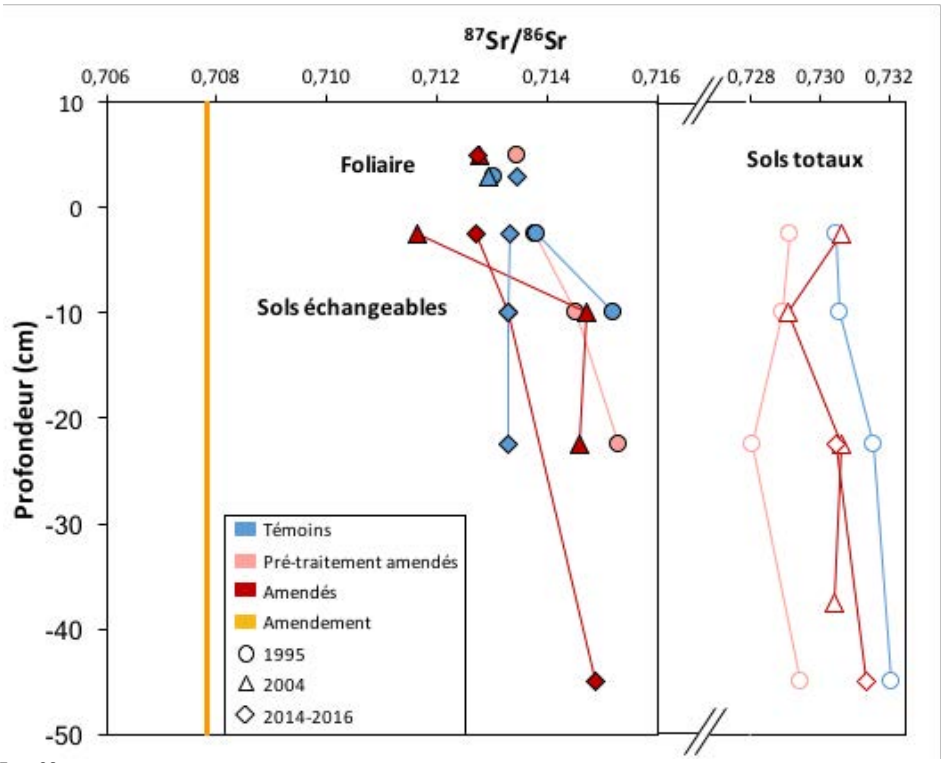


Fig. 60 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). Extrait du Chapitre 5, Fig. 52.

Tableau 45 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}Ca$ et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs totaux des sols et du produit d'amendement du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Tableau 38.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Horizon	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n	Appareil (modèle, labo)
Sols totaux	Potées	1995	Témoin	0-5	116	0,15		1	0,730469		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	5-15	118	0,05		1	0,730579		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	15-30	118	0,11		1	0,731571	*0,000025*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	30-60	128	0,10		1	0,732068	*0,000060*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	0-5	145	-0,01		1	0,729131		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	154	0,08		1	0,728915		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	145	0,10		1	0,728031		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	30-60	157	0,00		1	0,729420		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		2004	Témoin	0-5	144	n.a			n.a			
			Témoin	5-15	134	n.a			n.a			
			Témoin	15-30	135	n.a			n.a			
			Témoin	30-45	118	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	197	n.a			0,730623		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	132	n.a			0,729080		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	142	n.a			0,730649		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	30-45	123	n.a			0,730408		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		2016	Témoin	0-5	74	n.a			n.a			
			Témoin	5-15	61	n.a			n.a			
			Témoin	15-30	46	n.a			n.a			
			Témoin	30-60	51	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	96	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	5-15	60	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	15-30	51	n.a			0,730464		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	30-60	52	n.a			0,731358		1	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
Produit d'amendement	Potées		$Ca/MgCO_3$			0,54			0,707818	0,000006	1	TIMS (Triton, CRPG)

n.a : non analysé

Tableau 46 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des réservoirs échangeables des sols du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Tableau 39.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Horizon	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n	Appareil (modèle, labo)
Sols échangeables	Potées	1995	Témoin	0-5	102	0,56	*0,05*	2	0,713824	*0,000004*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	5-15	35	0,56	*0,00*	2	0,715196	*0,000028*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	15-30	17	0,35		1	n.a			
			Témoin	30-60	16	0,54	*0,01*	2	n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	115	0,46	*0,04*	2	0,713780	*0,000024*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	34	0,48		1	0,714517	*0,000031*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	23	0,36		1	0,715307	*0,000044*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	30-60	21	0,43	*0,01*	2	n.a			
		2004	Témoin	0-5	58	n.a			n.a			
			Témoin	5-15	18	n.a			n.a			
			Témoin	15-30	10	n.a			0,717293	*0,000047*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	30-45	8	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	552	0,57		1	0,711655	*0,000107*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	82	0,65	*0,01*	2	0,714702	*0,000052*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	22	1,26		1	0,714575	*0,000019*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	30-45	37	0,85		1	n.a			
		2016	Témoin	0-5	81	n.a			0,713314	*0,000039*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			Témoin	5-15	23	n.a			0,713304	*0,000018*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	15-30	14	n.a			0,713300	*0,000040*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			Témoin	30-60	15	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	0-5	167	0,48		1	0,712720	*0,000008*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5-15	38	0,57		1	0,713301	*0,000084*	1	TIMS (Triton, CRPG)
			$Ca/MgCO_3$	15-30	22	0,65		1	n.a			
			$Ca/MgCO_3$	30-60	20	0,82	*0,00*	2	0,714881	*0,000015*	1	TIMS (Triton, CRPG)

n.a : non analysé

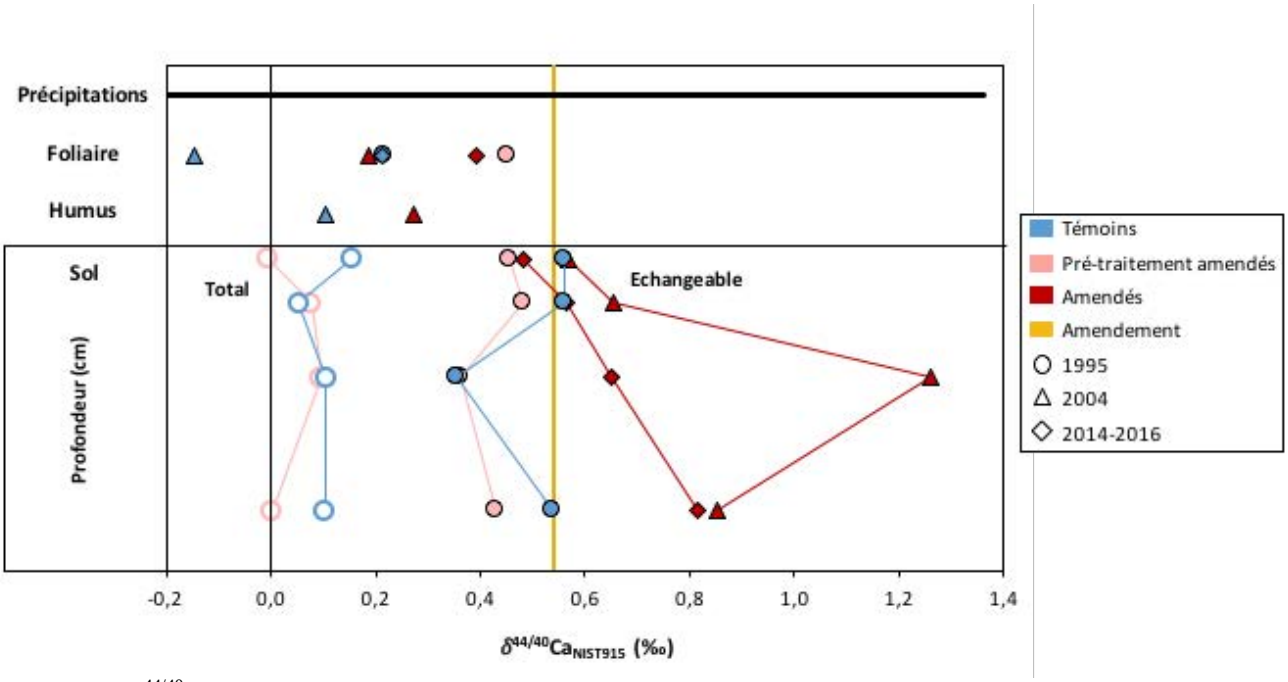


Fig. 61 : $\delta^{44/40}$Ca des feuilles, du sol (échangeable et total) et du produit d'amendement (orange) en 1995 (cercle), 2004 (triangle) et 2014-2016 (losange) au site des Potées, pour les placettes témoins (bleu), amendées (rouge) et amendée avant traitement (1995, rouge pâle). Précipitations (-0,34 à 1,36 ‰) d'après (Schmitt, 2016). Extrait du Chapitre 5, Fig. 53.

1.1.3. Evolution temporelle des propriétés physico-chimiques et des compositions isotopiques des sols témoins

Pour rendre compte d'une possible évolution temporelle des propriétés physico-chimiques et compositions isotopiques des sols, l'étude se focalise ici sur les premiers horizons de sols (horizons 0-5 et 0-15cm). L'étude sur l'ensemble des profils a en effet mis en évidence qu'il n'était pas possible de conclure quant à une évolution temporelle pour les horizons au-delà de 15cm. Les réservoirs de Ca et Mg échangeables du sol sont plus faibles qu'en surface (cf. Partie 1.3.4), ce qui rend plus difficile la détection d'une évolution temporelle.

Sur tous les sites, le pH_{eau} augmente légèrement au cours du temps dans l'horizon de sol 0-5 cm, sauf à Coat-an-Hay (cf. Chapitre 3, Tableau 27). Le taux de saturation dans l'horizon de sol 0-5 cm ne varie pas quant à lui, sauf à Potées où il diminue de 31 ± 2% en 1995 à 22 ± 1% en 2016, et aucune variation au cours du temps n'est observée pour la concentration en Al échangeable de l'horizon 0-5 cm (Tableau 47). Sur l'ensemble des sites excepté Humont, la concentration en K échangeable de l'horizon 0-5cm diminue au cours du temps. Les concentrations en Ca et Mg échangeable de l'horizon 0-5 cm diminue de 1995 à 2014/2016 à Darney, Coat-an-Hay, Potées et n'évoluent pas à Humont sur la période 2007-2016 (Tableau 47). Enfin, les concentrations varient peu au cours du temps à Fougères pour le Mg mais une légère diminution est perceptible pour Ca.

Tableau 47 : Evolution temporelle des concentrations en Ca, Mg et K échangeables dans l'horizon 0-5cm des placettes témoins. Ecart types en italique.

0-5cm	**Calcium ($cmol_c.kg^{-1}$)**				**Magnésium ($cmol_c.kg^{-1}$)**				**Potassium ($cmol_c.kg^{-1}$)**			
	1994-1995		***2014-2016***		***1994-1995***		***2014-2016***		***1994-1995***		***2014-2016***	
Coat-an-Hay	0,79	*0,08*	0,55	*0,03*	0,56	*0,07*	0,27	*0,02*	0,28	*0,01*	0,24	*0,02*
Darney	0,34	*0,26*	0,19	*0,06*	0,31	*0,10*	0,20	*0,06*	0,44	*0,10*	0,35	*0,07*
Fougères	1,20	*0,55*	1,03	*0,57*	0,84	*0,13*	0,84	*0,18*	0,52	*0,11*	0,47	*0,01*
Potées	0,51	*0,04*	0,40	*0,05*	0,27	*0,04*	0,16	*0,02*	0,33	*0,00*	0,23	*0,02*
	2007		***2016***		***2007***		***2016***		***2007***		***2016***	
Humont	0,18	*0,03*	0,16		0,22	*0,01*	0,25		0,35	*0,01*	0,42	

Pour l'isotopie Mg, seuls le réservoir échangeable des sols de Darney et Potées ont été analysés à plusieurs dates. Une forte variabilité interannuelle de la composition en isotopes de Mg est observée dans le réservoir échangeable des sols (0-15 cm) à Potées (min $\delta^{26}Mg$ = -0,98 ‰ en 1995 et max $\delta^{26}Mg$ = -0,32 ‰ en 2016). Cette variabilité est plus faible à Darney, avec $\delta^{26}Mg$ = -0,53 ‰ en 2016 et $\delta^{26}Mg$ = -0,50 ‰ en 1995 (Fig. 59). Il n'est cependant pas possible de

conclure quant à la nature de la variabilité (spatiale et/ou temporelle) pour ce système isotopique. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du réservoir échangeable des sols (0-5 cm) varie quant à lui peu au cours du temps sur les placettes témoins (1995 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713824±0,000004 ; 2016 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,713314±0,000039) (Fig. 62B et Tableau 46). Le $\delta^{44/40}Ca$ du réservoir échangeable des sols (0-5 cm) des placettes témoins ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,56±0,05 ‰) et de la placette pré-traitement amendée ($\delta^{44/40}Ca$ = 0,46±0,10 ‰) sont proches (une seule date mesurée pour la placette témoin) (Fig. 62C et Tableau 46).

1.2. Les peuplements

1.2.1. Nutrition foliaire des peuplements témoins

En moyenne, le site de Humont présente les plus faibles concentrations foliaires en Mg et Ca (Ca = 1,7 ± 0,3 $g.kg^{-1}$; Mg = 0,6 ± 0,1 $g.kg^{-1}$ période 2005-2014) et le site Coat-an-Hay les plus fortes (Ca = 4.7 ± 0.6 $g.kg^{-1}$; Mg = 1.3 ± 0.4 $g.kg^{-1}$; période 1995-2014). Ces résultats peuvent être mis en relation avec les concentrations en Ca et Mg échangeables dans les premiers horizons de sols (0-15 cm) : en effet, Humont est le moins pourvus des cinq sites en Ca et Mg échangeable alors que Coat-an-Hay est le plus pourvu.

Sur la période étudiée, les analyses foliaires indiquent que la nutrition foliaire en Ca, Mg, P et K est en dessous du seuil optimal quel que soit le site considéré (seuil optimal d'après Jabiol *et al.* (2009) : Ca < 7,0 $g.kg^{-1}$, Mg et P < 1,6 $g.kg^{-1}$ et K > 7,6 $g.kg^{-1}$). Un bref résumé des niveaux de concentration par site est donné ci-dessous par élément, les seuils de carence utilisés étant ceux proposés par Jabiol *et al.* (2009) (Fig. 63 et Tableau 48) :

Mg : concentrations inférieures à 1,0 $g.kg^{-1}$et proches du seuil de carence (Mg< 0.75 $g.kg^{-1}$) à Darney, Potées et Humont ; concentrations supérieures à 1,0 $g.kg^{-1}$ à Fougères et Coat-an-Hay.

P : concentrations comprises entre le niveau optimal (P < 1,6 $g.kg^{-1}$) et le seuil de carence (P< 1 $g.kg^{-1}$) sur l'ensemble des sites, Coat-an-Hay présentant les niveaux les plus bas.

K : concentrations au-dessus du seuil optimal (K > 7,6 $g.kg^{-1}$) à Fougères, Humont et Darney ; concentrations proches ou inférieures au seuil optimal à Potées (K = 6,6 ± 0,9 $g.kg^{-1}$; période 1995-2014) et à Coat-an-Hay (K = 7,7 ± 1,2 $g.kg^{-1}$; période 1995-2014).

N : concentrations supérieures au seuil optimal (N > 21,0 $g.kg^{-1}$) dans tous les sites sauf à Darney (N = 19,2 ± 1,2 $g.kg^{-1}$; période 1973-2014).

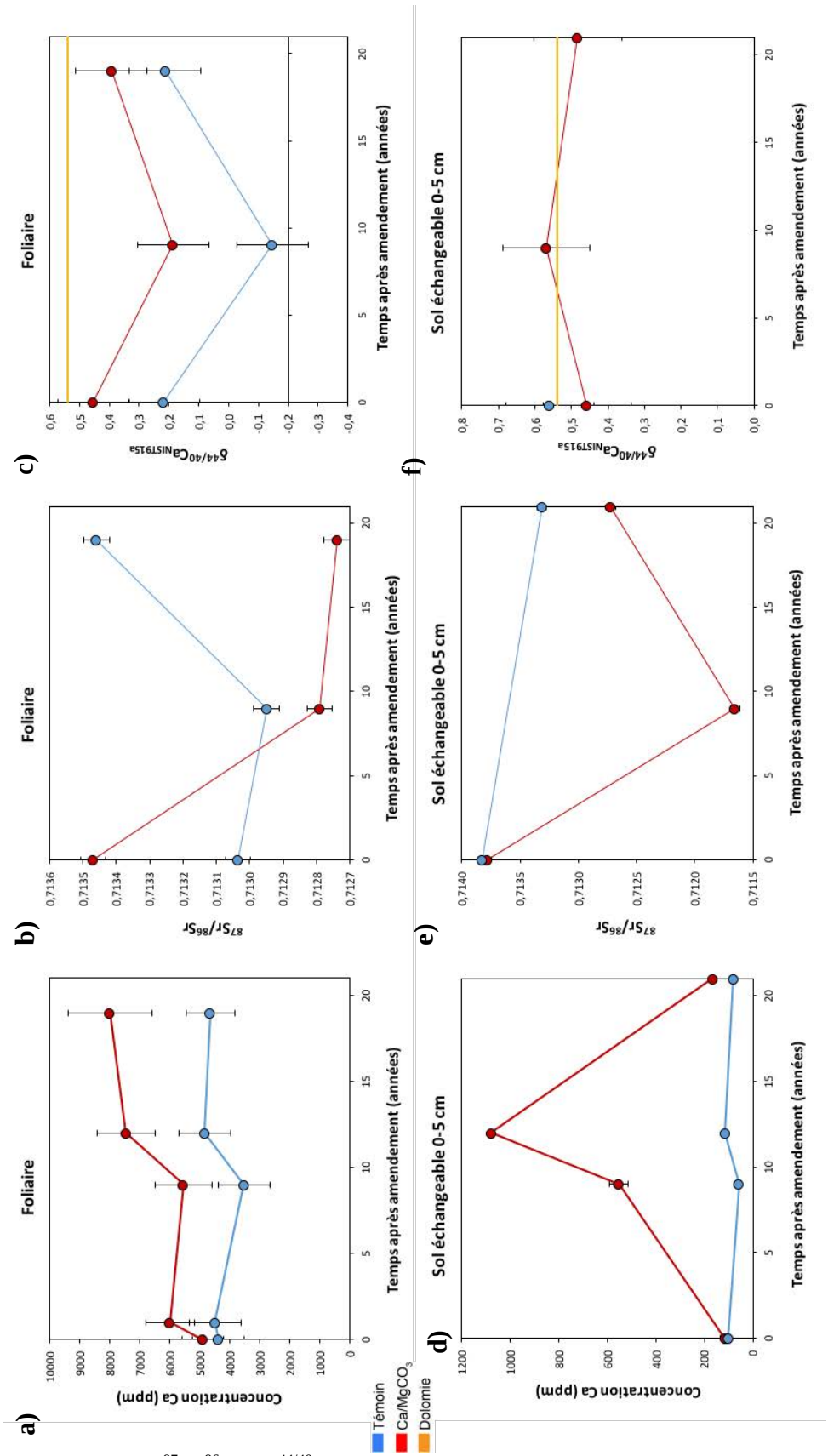


Fig. 62 : Concentration Ca, $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $\delta^{44/40}Ca$ dans les feuilles (a, b, c) et dans le réservoir échangeable des sols (d, e, f) en fonction du temps après amendement sur les placettes témoin et amendée du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Fig. 54.

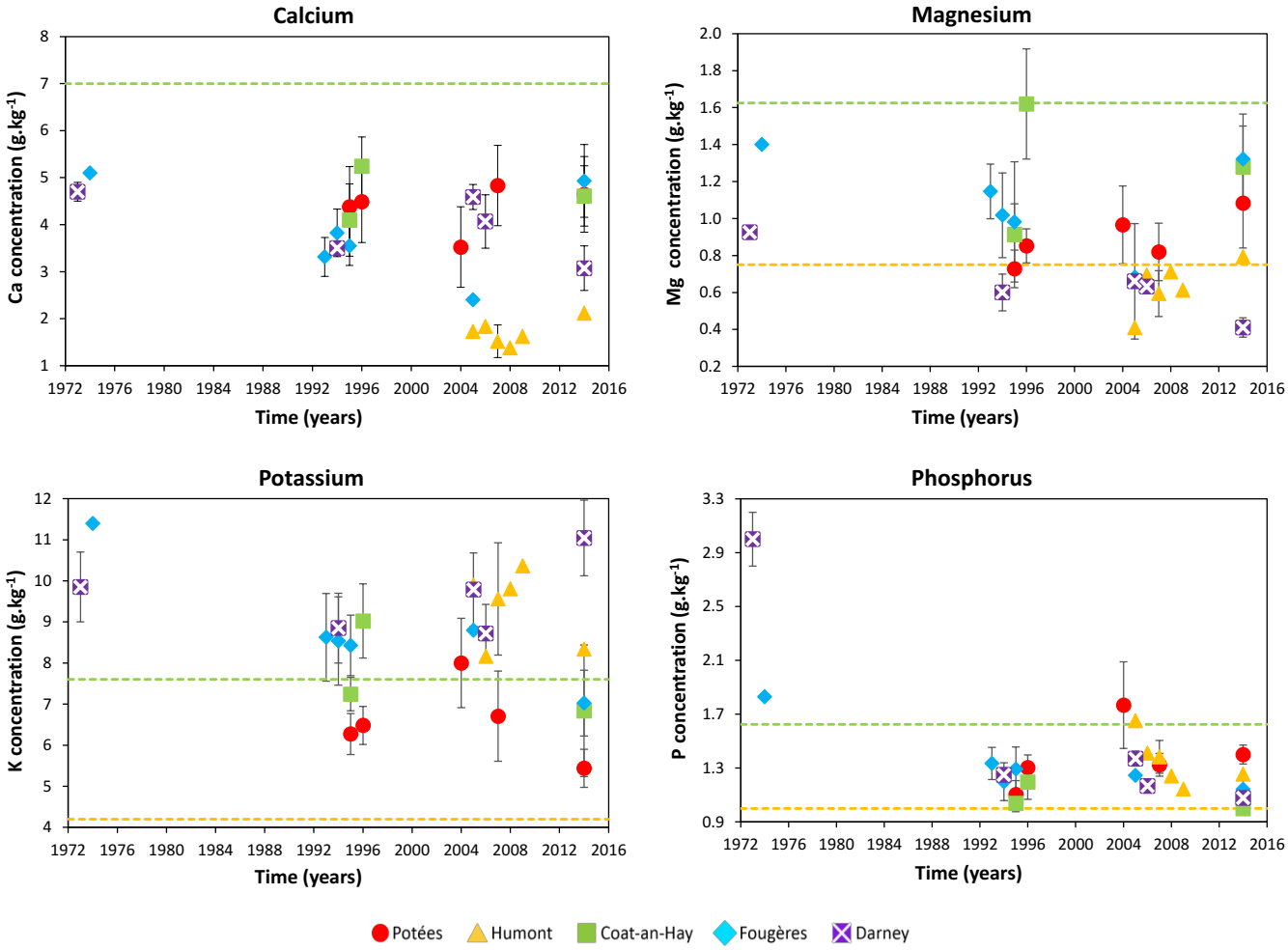


Fig. 63: Evolution of the foliar concentrations over the 1972-2016 period for the control plots of the studied sites. Horizontal dashed lines indicate the optimal (green) and deficiency levels (yellow) defined by Jabiol et al. (2009) (no deficiency level defined for Ca). Extrait du Chapitre 3, Fig. 41.

Tableau 48: Average foliar concentrations for the different treatment plots at the five sites at each sampling date. Standard deviations are represented in italic. Extrait du Chapitre 3, Tableau 26.

Sites	Treatments	Years	n	C		N		P		K		Ca		Mg		Mn	
				($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)		($g.kg^{-1}$)	
Potées	Pre-treatment	1995	n=4			23,0	*1,9*	1,1	*0,1*	6,3	*0,5*	4,4	*0,9*	0,73	*0,1*		
	Control	1996	n=4			24,0	*2,6*	1,3	*0,1*	6,5	*0,5*	4,5	*0,9*	0,85	*0,1*	4,0	*0,7*
		2004	n=14	490,1	*7,0*	30,3	*2,6*	1,8	*0,3*	8,0	*1,1*	3,5	*0,9*	0,97	*0,2*		
		2007	n=10	503,7	*4,6*	23,8	*1,6*	1,3	*0,1*	6,7	*1,1*	4,8	*0,9*	0,82	*0,2*	3,7	*0,8*
		2014	n=2					1,4	*0,1*	5,4	*0,5*	4,6	*0,8*	1,08	*0,2*	3,5	*0,3*
	Pre-treatment	1995	n=4			22,8	*0,7*	1,1	*0,0*	6,2	*0,2*	4,9	*0,7*	0,78	*0,1*		
	$Ca/MgCO_3$	1996	n=4			23,8	*0,8*	1,3	*0,0*	6,0	*0,8*	6,0	*0,8*	1,03	*0,1*	3,6	*1,0*
		2004	n=14	489,3	*4,6*	29,8	*2,5*	1,8	*0,2*	7,9	*0,9*	5,5	*0,9*	1,57	*0,3*		
		2007	n=10	497,4	*6,3*	25,2	*1,7*	1,5	*0,1*	7,9	*1,3*	7,5	*1,0*	1,31	*0,3*	2,2	*0,4*
		2014	n=2					1,6	*0,0*	7,4	*0,3*	8,0	*1,4*	1,38	*0,2*	2,1	*0,1*
Humont	Control	2005	n=1	505,7		22,6		1,7		9,9		1,7		0,41		1,2	
		2006	n=1	501,9		21,3		1,4		8,2		1,8		0,69		1,8	
		2007	n=20	498,2	*4,3*	22,1	*1,7*	1,4	*0,1*	9,6	*1,4*	1,5	*0,3*	0,59	*0,1*	1,6	*0,3*
		2008	n=1	499,8		20,4		1,2		9,8		1,4		0,71		1,5	
		2009	n=1	509,5		20,0		1,1		10,4		1,6		0,61		1,5	
		2014	n=1					1,3		8,3		2,1		0,79		1,2	
	$Ca/MgCO_3$	2005	n=1	500,1		24,2		1,5		6,3		7,3		1,85		1,1	
		2006	n=1	496,3		19,1		1,2		5,7		6,0		1,55		0,8	
		2007	n=10	481,7	*3,5*	20,9	*1,1*	1,3	*0,1*	7,5	*1,1*	7,0	*1,4*	1,68	*0,3*	1,0	*0,1*
		2008	n=1	485,9		20,7		1,4		8,8		6,5		1,47		1,0	
		2009	n=1	502,9		21,0		1,2		9,1		6,2		1,16		0,8	
		2014	n=1					1,3		7,3		5,4		1,49		1,1	
Coat-an-Hay	Pre-treatment	1995	n=4			22,0	*0,4*	1,0	*0,1*	7,2	*0,4*	4,1	*0,8*	0,91	*0,2*		
	Control	1996	n=4			25,3	*1,6*	1,2	*0,1*	9,0	*0,9*	5,2	*0,6*	1,62	*0,3*	1,8	*0,5*
		2014	n=2					1,0	*0,0*	6,8	*1,6*	4,6	*0,6*	1,28	*0,2*	1,7	*0,0*
	Pre-treatment	1995	n=4			22,1	*1,3*	1,1	*0,1*	6,4	*0,3*	4,2	*0,3*	1,05	*0,2*		
	$Ca/MgCO_3$	1996	n=4			23,8	*0,5*	1,2	*0,1*	7,1	*0,7*	4,9	*0,6*	1,60	*0,2*	2,0	*0,4*
		2014	n=2					1,1	*0,1*	8,2	*0,7*	5,5	*0,7*	1,48	*0,3*	1,0	*0,2*
Fougères	Control	1974	n=1			22,8		1,8		11,4		5,1		1,40			
		1993	n=3			22,6	*0,7*	1,3	*0,1*	8,6	*1,1*	3,3	*0,4*	1,15	*0,1*	1,3	*0,1*
		1994	n=3			22,7	*0,9*	1,2	*0,1*	8,5	*1,1*	3,8	*0,5*	1,02	*0,2*	1,3	*0,3*
		1995	n=3			24,3	*0,7*	1,3	*0,2*	8,4	*0,7*	3,5	*0,4*	0,98	*0,3*		
		2005	n=1	510,3		20,5		1,2		8,8		2,4		0,68		1,0	
		2014	n=3					1,1	*0,1*	7,0	*0,8*	4,9	*0,8*	1,32	*0,2*	1,3	*0,3*
	$CaCO_3$	1993	n=3			22,1	*0,7*	1,3	*0,0*	7,5	*0,4*	7,0	*1,4*	1,03	*0,0*	1,1	*0,0*
		1994	n=3			23,7	*0,6*	1,2	*0,2*	8,3	*0,3*	7,3	*0,7*	1,03	*0,3*	1,3	*0,0*
		2005	n=1	498,6		21,2		1,2		6,3		6,3		0,56		1,0	
		2014	n=3					1,1	*0,0*	7,3	*0,9*	7,0	*0,6*	0,97	*0,0*	1,4	*0,1*
Darney	Control	1973	n=2			18,1	*1,1*	3,0	*0,2*	9,9	*0,9*	4,7	*0,2*	0,93	*0,0*		
		1994	n=2			19,1	*0,0*	1,3	*0,1*	8,9	*0,9*	3,5	*0,0*	0,60	*0,1*		
		2005	n=2	494,2	*1,7*	20,9	*1,3*	1,4	*0,1*	9,8	*0,9*	4,6	*0,3*	0,66	*0,3*	2,5	*0,3*
		2006	n=2	496,2	*1,9*	18,8	*0,0*	1,2	*0,0*	8,7	*0,7*	4,1	*0,6*	0,63	*0,0*	2,3	*0,5*
		2014	n=2					1,1	*0,1*	11,0	*0,9*	3,1	*0,5*	0,41	*0,1*	1,5	*0,2*
	$CaCO_3$	1973	n=1			19,8		3,0		8,6		6,8		1,10			
		1994	n=1			19,7		1,1		8,9		7,5		0,30			
		2005	n=1	497,0		21,3		1,2		10,4		7,1		0,43		1,5	
		2006	n=1	485,4		17,8		1,1		9,7		6,6		0,48		1,1	
		2014	n=1					1,1		10,3		4,9		0,28		1,2	

1.2.2. Compositions isotopiques foliaires des peuplements témoins

De même que pour les réservoirs échangeables des sols des quatre écosystèmes étudiés (Humont, Darney, Potées et Fougères), la gamme mesurée de δ^{26}Mg des feuilles (-1,4 à -0,4 ‰ pour les placettes témoins) possède la même amplitude de variation que celle rapportée dans la littérature, bien que ces études englobent une plus grande variété de contextes internationaux (Fig. 58) (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; De Villiers *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*,

2012; Opfergelt *et al.*, 2014; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). Le site des Potées présente les δ^{26}Mg foliaires dans la placette témoin les plus élevés (-0,69 ± 0,25 ‰ en moyenne de 1995 à 2014). Le site de Humont a des δ^{26}Mg foliaires intermédiaires (-1,07 ± 0,07 ‰ en moyenne de 2006 à 2014) et les sites de Fougères et Darney ont les δ^{26}Mg foliaires les plus bas (respectivement -1,22 ± 0,22 ‰ en moyenne de 1993 à 2014 et -1,27 ± 0,21 ‰ en moyenne de 1994 à 2014). Les δ^{26}Mg des feuilles dans les placettes témoins varient donc entre les quatre sites étudiés de -1.42 ‰ à -0.40 ‰ et ils se classent en moyenne de la façon suivante : Fougères et Darney <Humont <Potées. Il semble raisonnable de supposer que cette variabilité puisse être en partie associée à la variabilité des δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols (0-15 cm) qui varient de -0,91 ‰ à -0,34 ‰ avec le classement suivant : Potées et Fougères <Darney <Humont. Cependant, la gamme de variation des δ^{26}Mg foliaire est plus large que celle du réservoir échangeable des sols (0-15cm). De plus, le compartiment foliaire est systématiquement enrichi en ^{24}Mg par rapport aux sols échangeables (Fig. 59 et Tableau 49), sauf à Potées en 1995 et en 2004. Nos résultats suggèrent donc l'occurrence de fractionnements isotopiques entre le sol et la végétation (cf. partie 1.3.2). Cependant, l'hypothèse de la contribution d'une autre source à la nutrition des arbres n'est pas à écarter.

Comme pour les sols, les rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des feuilles des placettes témoins du site des Potées sont tous supérieurs aux valeurs de la littérature pour l'eau de mer (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,709) et les roches sédimentaires (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,707-0,709) (Fig. 60). Les feuilles ont des rapports ^{87}Sr/^{86}Sr proches de ceux du réservoir échangeable des sols, avec en moyenne un rapport ^{87}Sr/^{86}Sr de 0,713229±0,000274 pour les placettes témoins et pré-traitement amendées (Fig. 60 et Tableau 50). Pour ce système isotopique, il n'y a pas à ce jour de processus biologiques connus qui induisent un fractionnement dépendant de la masse. Nos résultats suggèrent donc que le réservoir échangeable du sol superficiel (0-5 cm) des Potées pourrait être la principale source de Sr et par extension de Ca pour la nutrition des arbres. Un prélèvement de racines et la détermination de leurs rapports ^{87}Sr/^{86}Sr permettrait de conforter cette hypothèse.

Les compositions isotopiques en Ca ($\delta^{44/40}$Ca) des feuilles des placettes témoins du site des Potées sont toutes inférieures à celles de la littérature pour les précipitations ($\delta^{44/40}$Ca = 0,72 ‰) (Fig. 61). Les $\delta^{44/40}$Ca des feuilles sont également inférieurs à ceux du réservoir échangeable des sols. Pour ce système isotopique, la littérature rapporte que des processus de fractionnement isotopique interviennent à l'interface sol/plante ainsi que dans la plante (Cobert *et al.*, 2011). Nos résultats sont en accord avec les fractionnements isotopiques décrits dans la littérature entre le sol et la végétation. L'hypothèse de la contribution d'une autre source à la nutrition des arbres

est plausible, mais les résultats obtenus en isotopie Sr sur ce site suggèrent que la source principale de nutrition est le réservoir échangeable du sol.

Tableau 49: The Δ^{26}Mg between the different compartments of the forest ecosystems (leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils) are shown for each control plots of the studied sites and for literature data. Extrait du Chapitre 4, Tableau 31.

Compartments	Sites	Years	Treatment	$\Delta_{compartments}{}^{26}$Mg (‰)	$\Delta_{compartments}{}^{25}$Mg (‰)	References
Leaves/Organic layer	Potées	2004	Control	0,08	0,05	This study
	Potées	2014	Control	-0,14	-0,07	This study
	Humont	2014	Control	-0,67	-0,35	This study
	Fougères	2014	Control	-0,27	-0,13	This study
	Darney	2014	Control	-1,07	-0,53	This study
	Vosges mountains	-	-	-0,44	-0,33	Boulou-Bi *et al.* (2012)
Leaves/Exchangeable soil (0-15cm)	Potées	1995	Control	0,05	0,03	This study
	Potées	1995	$Ca/MgCO_3$	0,06	0,04	This study
	Potées	2004	Control	0,12	0,07	This study
	Potées	2016	Control	-0,25	-0,13	This study
	Humont	2016	Control	-0,73	-0,37	This study
	Fougères	1994	Control	-0,45	-0,22	This study
	Darney	2016	Control	-0,89	-0,45	This study
	Azerailles	-	-	-0,98	0,00	Bédel *et al.* (2015)
	Clermont-en-Argonne	-	-	-1,22	0,00	Bédel *et al.* (2015)
	Vosges mountains	-	-	0,03	-0,10	Boulou-Bi *et al.* (2012)
Organic layer/Exchangeable soil (0-15cm)	Potées	2004	Control	0,04	0,02	This study
	Potées	2016	Control	-0,11	-0,06	This study
	Humont	2016	Control	-0,06	-0,02	This study
	Darney	2016	Control	0,18	0,08	This study
	Vosges mountains	-	-	0,47	-0,10	Boulou-Bi *et al.* (2012)

Tableau 50 : Concentrations en Ca, $\delta^{44/40}$Ca et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles du site des Potées. Extrait du Chapitre 5, Tableau 40.

Compartiment	Site	Années	Traitements	Ca (ppm)	$\delta^{44/40}Ca_{NIST915a}$ (‰)	SD	n	$^{87}Sr/^{86}Sr$	SD	n	Appareil (modèle, labo)
Foliaire	Potées	1995	Témoin	4378	0,22		1	0,713036	*0,000110*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	4910	0,45		1	0,713469	*0,000007*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		1996	Témoin	4490	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	5996	n.a			n.a			
		2004	Témoin	3523	-0,15	*0,04*	3	0,712950	*0,000077*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	5541	0,19		1	0,712790	*0,000026*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
		2007	Témoin	4832	n.a			n.a			
			$Ca/MgCO_3$	7453	n.a			n.a			
		2014	Témoin	4646	0,21		1	0,713459	*0,000029*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)
			$Ca/MgCO_3$	7986	0,39	*0,02*	2	0,712739	*0,000015*	3	MC-ICP-MS (Neptune+, IPGP)

n.a : non analysé

1.2.3. Evolution temporelle de la nutrition foliaire et des compositions isotopiques des peuplements témoins

Les changements de concentrations foliaires des placettes témoins au cours du temps sont faibles (Fig. 63 et Tableau 48), mais des évolutions sont néanmoins perceptibles notamment sur les sites présentant les suivis les plus anciens (Fougères et Darney). Les tendances observées sont (i) une diminution de la concentration foliaire en Mg à Darney (de 0,9 $g.kg^{-1}$ en 1973 (écart-type < 0,1) à 0,4 ± 0,1 $g.kg^{-1}$ en 2014), (ii) une diminution de la concentration foliaire en

K à Fougères (de 11,4 g.kg^{-1} en 1974 à 7,0 ± 0,8 g.kg^{-1} en 2014) et (iii) une forte diminution de la concentration foliaire en P pendant la période d'étude sur l'ensemble des sites sauf à Potées (*e.g.* de 3,0 ± 0,2 g.kg^{-}1 à 1,1 ± 0,1 g.kg^{-1} à Darney ; de 1,8 g.kg^{-1} à 1,1 ± 0,1 g.kg^{-1} à Fougères).

Une forte variabilité de la composition isotopique du Mg est observée au cours du temps dans les feuilles à Potées (min δ^{26}Mg = -0,88 ‰ en 1995 et max δ^{26}Mg = -0,40 ‰ en 2004), à Fougères (min δ^{26}Mg = -1,42 ‰ en 2005 et max δ^{26}Mg = -0,93 ‰ en 2014), à Darney (min δ^{26}Mg = -1,42 ‰ en 2014 et max δ^{26}Mg = -1,12 ‰ en 2005) et dans une moindre mesure à Humont (min δ^{26}Mg = -1,14 ‰ en 2006 et max δ^{26}Mg = -1,01 ‰ en 2009 et en 2014). Comme pour le réservoir échangeable des sols, il est néanmoins difficile de conclure quant à la nature de la variabilité (spatiale et/ou temporelle).

Les rapports ^{87}Sr/^{86}Sr des feuilles des placettes témoins du site des Potées sont proches en 1995 (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,713036±0,000110) et en 2004 (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,712950±0,000077) puis augmentent en 2014 (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,713459±0,000029) (Fig. 62B et Tableau 50).

Les $\delta^{44/40}$Ca des feuilles des placettes témoins sont proches en 1995 ($\delta^{44/40}$Ca = 0,22 ‰) et en 2014 ($\delta^{44/40}$Ca = 0,21 ‰) et inférieurs en 2004 ($\delta^{44/40}$Ca = -0,15±0,04 ‰) (Fig.62C et Tableau 50). La concentration foliaire en élément nutritif peut fortement varier au cours de l'année, en fonction des stades phénologiques et des processus sous-jacents. Les prélèvements foliaires pour les peuplements feuillus sont donc généralement réalisés au mois d'Aout (Bonneau, 1995). C'est le cas des échantillons foliaires des Potées prélevés en 1995 et 2014 mais le prélèvement de 2004 a été réalisé en Juin. Les concentrations foliaires en Ca sont d'ailleurs relativement similaires en 1995 et 2014 (4378 mg.kg^{-1} et 4646 mg.kg^{-1}, respectivement), mais plus faibles en 2004 (Ca = 3523 mg.kg^{-1}). La valeur de $\delta^{44/40}$Ca foliaire faible mesurée en 2004 en comparaison de 1995 et 2014 pourrait donc en partie s'expliquer par une collecte à un stade phénologique différent. Kimmig *et al.* (2018) ont d'ailleurs récemment mis en évidence diminution du δ^{26}Mg des feuilles au cours de l'année dans les feuilles d'érables à sucre. Il est possible que le δ^{44}Ca varie également dans les feuilles au cours de la saison de végétation.

1.3. Caractérisation des interactions sol/plante/humus

1.3.1. Relations entre teneurs en Ca et Mg dans les sols et les feuilles vertes

La Fig. 64 montre que des relations positives plus ou moins fortes existent entre les concentrations en éléments disponibles dans les sols 0-15cm et les feuilles vertes pour les placettes témoins. Ces relations ont déjà été décrites dans la littérature, les concentrations en éléments dans les feuilles pouvant être considérées comme de bons indicateurs de la

disponibilité en éléments dans les sols (Bonneau, 1995; Jabiol *et al.*, 2009). La qualité de la relation dépend de l'élément avec une dispersion plus ou moins forte des nuages de points. Une partie de cette dispersion peut s'expliquer par la différence d'évolution temporelle sur la période d'étude entre les concentrations en éléments disponibles dans les sols 0-15cm et les concentrations dans les feuilles, discuté précédemment (cf. Partie 1.2.1). Une autre explication peut résider dans le fait que la nutrition des arbres ne repose pas que sur un prélèvement d'éléments disponibles dans l'horizon 0-15 cm (*e.g.* prélèvement plus profondément dans le profil, autre source que les éléments disponibles dans les sols, absorption foliaire). Comme évoqué précédemment (cf. Partie 1.2.2), l'étude des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ sur le site des Potées suggère une contribution importante du réservoir échangeable à la nutrition des arbres mais la variation verticale à l'échelle du profil de sol des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ est faible sur les placettes témoins, ce qui ne permet pas d'émettre d'hypothèses quant à une profondeur de prélèvement par les arbres. Pour les autres sites, le système isotopique Sr n'a pas été étudié. Le système isotopique Mg ne permet pas quant à lui de statuer sur ce point.

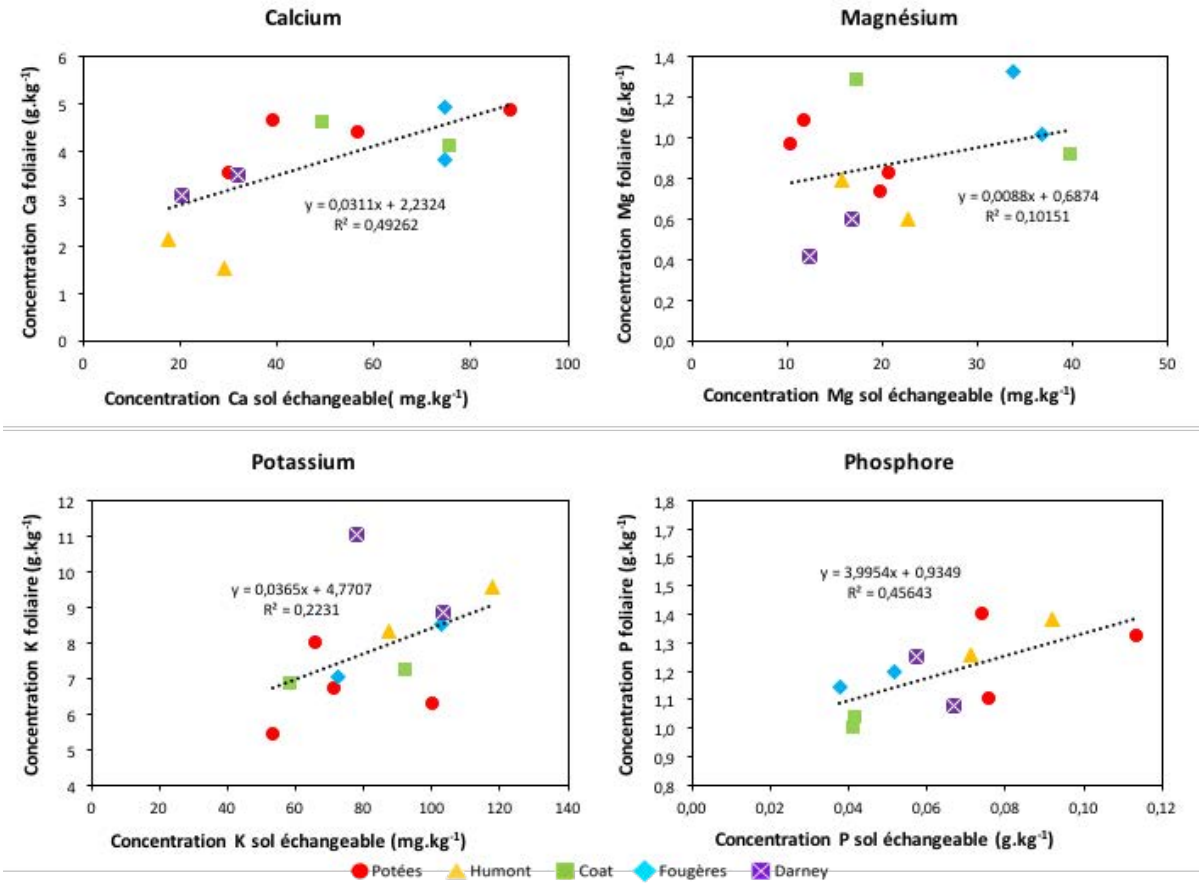


Fig. 64 : Relations entre les concentrations en Ca, Mg, K et P dans les sols 0-15cm et les feuilles vertes pour les placettes témoins.

1.3.2. Relation entre la disponibilité du Mg dans le sol et les variations isotopiques au niveau sol/plante

Comme décrit précédemment, la gamme de variation des δ^{26}Mg foliaire est plus large que celle du réservoir échangeable des sols (0-15cm) et le compartiment foliaire est systématiquement enrichi en ^{24}Mg par rapport aux sols échangeables (sauf à Potées en 1995 et en 2004). Si l'on émet l'hypothèse que les réservoirs échangeables en Mg des horizons de surface des sols représentent la principale source de Mg prélevée par les arbres, la composition isotopique en Mg de ces réservoirs ne peut à elle seule expliquer les δ^{26}Mg des feuilles et nos résultats en accord avec des processus de fractionnement isotopique suggérés par plusieurs auteurs (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Schmitt *et al.*, 2012). Ces fractionnements isotopiques peuvent se produire à différents niveaux entre le sol et la canopée par i) un processus de fractionnement isotopique pendant l'adsorption/désorption du Mg échangeable du sol, ii) une absorption préférentielle du ^{26}Mg par les racines iii) un transfert préférentiel du ^{24}Mg depuis les racines vers les compartiments aériens (bois et feuilles) et iv) une remobilisation préférentielle de l'isotope de ^{26}Mg du feuillage vers les autres organes de l'arbre. Un ou plusieurs de ces mécanismes peuvent contribuer à expliquer le $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Ech}$ négatif observé sur tous les sites sauf Potées.

Le $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Ech}$ varie d'un site à l'autre et les plus grandes valeurs de $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Ech}$ sont observées à Humont et Darney (Tableau 49). Les teneurs en Mg échangeables dans les sols de surface de ces sites sont parmi les plus faibles mesurées dans cette étude (Tableau 51). La variabilité inter-sites du $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Ech}$ pourrait s'expliquer par la contribution de sources de Mg qui ne sont pas prises en compte dans cette étude (*e.g.* absorption foliaire d'apports atmosphériques, réservoirs échangeables dans les horizons profonds du sol). Cependant, le $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Ech}$ est relié positivement aux concentrations foliaires en Mg (Fig. 65). Les concentrations foliaires en nutriments sont généralement considérées comme un bon indicateur de la disponibilité des nutriments dans l'écosystème (Bonneau, 1995). Ceci suggère que la variabilité inter-sites des $\Delta^{26}Mg_{Fol\text{-}Ech}$ est due à des différences de disponibilité en Mg et qu'une faible disponibilité en Mg dans le sol peut influencer les processus de fractionnement isotopique qui se produisent depuis l'absorption dans le sol jusqu'à la canopée.

Tableau 51: The K, Ca and Mg concentrations and Mg isotopes signatures of leaves, organic layer and [0-15cm] exchangeable soils for each studied site and for literature data (Bolou Bi, 2009; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). Extrait du Chapitre 4, Tableau 30.

Sites	Treatments	Leaves										
		Years	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{26}Mg_{DSM3}$ (‰)		$\delta^{25}Mg_{DSM3}$ (‰)		Slope	N	n
Potées	Control	1995	6273	4378	728	-0,88	0,13	-0,45	0,06	0,509	4	11
		1996	6482	4490	852							
		2004	8001	3523	966	-0,40	0,11	-0,20	0,05	0,508	4	9
		2007	6705	4832	820	-0,92	0,13	-0,46	0,06	0,504	2	5
		2014	5437	4646	1083	-0,57	0,16	-0,29	0,09	0,511	4	9
	$Ca/MgCO_3$	1995	6218	4910	782	-0,92	0,04	-0,46	0,02	0,499	3	7
		1996	5978	5996	1033	-0,90	0,07	-0,45	0,04	0,501	3	8
		2004	7943	5541	1569	-0,94	0,12	-0,48	0,06	0,511	6	15
		2007	7894	7453	1310	-1,30	0,14	-0,67	0,05	0,517	3	7
		2014	7398	7986	1380	-1,17	0,04	-0,60	0,02	0,515	3	7
Humont	Control	2006	8165	1834	695	-1,14	0,04	-0,59	0,05	0,514	3	9
		2009	10366	1622	612	-1,01	0,06	-0,52	0,03	0,519	2	5
		2014	8337	2115	792	-1,07	0,06	-0,55	0,03	0,514	2	4
	$Ca/MgCO_3$	2006	5728	5973	1551	-1,37	0,05	-0,72	0,04	0,518	2	6
		2009	9084	6170	1162	-1,58	0,05	-0,82	0,03	0,517	3	6
		2014	7316	5371	1489	-1,36	0,06	-0,70	0,02	0,513	2	5
Fougères	Control	1993	8627	3315	1147	-1,15	0,09	-0,59	0,04	0,514	4	11
		1994	8537	3826	1018	-1,36	0,07	-0,69	0,04	0,513	3	9
		2005	8796	2404	683	-1,42	0,10	-0,73	0,05	0,513	2	6
		2014	7025	4930	1322	-0,93	0,18	-0,47	0,08	0,509	3	8
	$CaCO_3$	1993	7519	6980	1032	-1,32	0,03	-0,68	0,02	0,517	3	9
		1994	8342	7348	1030	-1,56	0,09	-0,80	0,05	0,515	3	9
		2005	6348	6271	557	-1,34	0,07	-0,68	0,04	0,512	2	5
		2014	7254	7023	973	-1,15	0,05	-0,60	0,02	0,515	2	4
Darney	Control	1994	8850	3500	600	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2005	9789	4589	661	-1,12	0,10	-0,57	0,06	0,512	3	8
		2014	11044	3074	410	-1,42	0,09	-0,72	0,05	0,504	2	6
	$CaCO_3$	1994	8900	7500	300	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2005	10375	7067	433	-1,60	0,09	-0,80	0,05	0,508	2	6
		2014	10295	4867	277	-1,82	0,06	-0,93	0,04	0,511	2	6
Coat-an-Hay	Control	1995	7243	4100	914	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	6837	4610	1278	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$Ca/MgCO_3$	1995	6428	4192	1052	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	8238	5550	1481	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Vosges mountain	Control			3969	840	-0,64	0,14	-0,33	0,06			10
Azerailles	Control			5948	141	-2,44	0,1					1
Clermont-en-Argonne	Control			6196	98	-1,73	0,10					1

Table 51 (continued)

Sites	Treatments	Organic layer										
		Years	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{26}Mg_{DSM3}$ (‰)		$\delta^{25}Mg_{DSM3}$ (‰)		Slope	N	n
Potées	Control	1995	4035	2861	1649	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2004	2216	5088	732	-0,48	0,08	-0,25	0,03	0,517	2	5
		2007	2646	6112	910	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	1689	7630	1031	-0,43	0,01	-0,22	0,01	0,509	1	2
	$Ca/MgCO_3$	1995	3179	3737	1483	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2004	2022	7815	1103	-0,54	0,09	-0,28	0,05	0,518	5	10
		2007	2880	9027	1264	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	1920	10023	1188	-0,66	0,11	-0,34	0,05	0,510	2	5
Humont	Control	2016	2104	3802	1065	-0,40	0,02	-0,20	0,01	0,502	3	8
	$Ca/MgCO_3$	2016	3264	4512	1699	0,00	0,13	0,01	0,06	0,893	3	9
Fougères	Control	1994	1242	4291	1058	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	2441	5325	1422	-0,66	0,11	-0,34	0,05	0,510	2	5
	$CaCO_3$	1994	1368	8211	933	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	1970	8973	1462	-0,52	0,13	-0,28	0,06	0,538	2	4
Darney	Control	2016	3356	4613	944	-0,35	0,12	-0,19	0,04	0,521	3	6
	$CaCO_3$	2016	1790	4049	636	-0,34	0,14	-0,17	0,08	0,517	4	8
Coat-an-Hay	Control	2014	1583	7632	2042	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$Ca/MgCO_3$	2014	1481	10156	2142	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Vosges mountain	Control			800	300	-0,20	0,14	0,00	0,00			1
Azerailles	Control											
Clermont-en-Argonne	Control											

Table 51 (continued)

Sites	Treatments	Exchangeable soils (0-15cm)										
		Years	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	$\delta^{26}Mg_{DSM3}$ (‰)		$\delta^{25}Mg_{DSM3}$ (‰)		Slope	N	n
Potées	Control	1995	100	57	20	-0,93	0,05	-0,48	0,03	0,516		
		2004	66	30	10	-0,52	0,01	-0,27	0,01	0,519		
		2007	71	88	21	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	53	39	12	-0,32	0,03	-0,16	0,02	0,513	2	5
	$Ca/MgCO_3$	1995	99	59	19	-0,98	0,03	-0,50	0,02	0,510		
		2004	64	210	30	-1,20	0,09	-0,62	0,05	0,517		
		2007	109	557	59	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	43	62	11	-0,66	0,00	-0,34	0,00	0,515	3	3
Humont	Control	2007	118	29	23	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	87	18	16	-0,34	0,11	-0,18	0,07	0,540	4	10
	$Ca/MgCO_3$	2007	119	426	73	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2016	83	130	34	-1,35	0,04	-0,68	0,03	0,510	2	5
Fougères	Control	1994	103	75	37	-0,91	0,10	-0,47	0,06	0,511	3	8
		2014	72	75	34	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$CaCO_3$	1994	88	278	33	-0,91	0,01	-0,48	0,00	0,528	2	4
		2014	34	24	13	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Darney	Control	1995	103	32	17	-0,50	0,05	-0,26	0,02	0,520		
		2016	78	20	12	-0,53	0,04	-0,27	0,04	0,506	3	6
	$CaCO_3$	1995	104	92	12	-0,80	0,07	-0,41	0,04	0,512		
		2016	65	26	8	-0,84	0,02	-0,44	0,01	0,521	2	4
Coat-an-Hay	Control	1995	92	76	40	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	59	50	17	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
	$Ca/MgCO_3$	1995	81	61	28	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
		2014	54	153	35	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*	*n.a.*			*n.a.*
Vosges mountain	Control			33	6	-0,67	0,24	-0,35	0,16			1
Azerailles	Control			366	77	-1,46	0,1					2
Clermont-en-Argonne	Control			72	14	-0,52	0,10					2

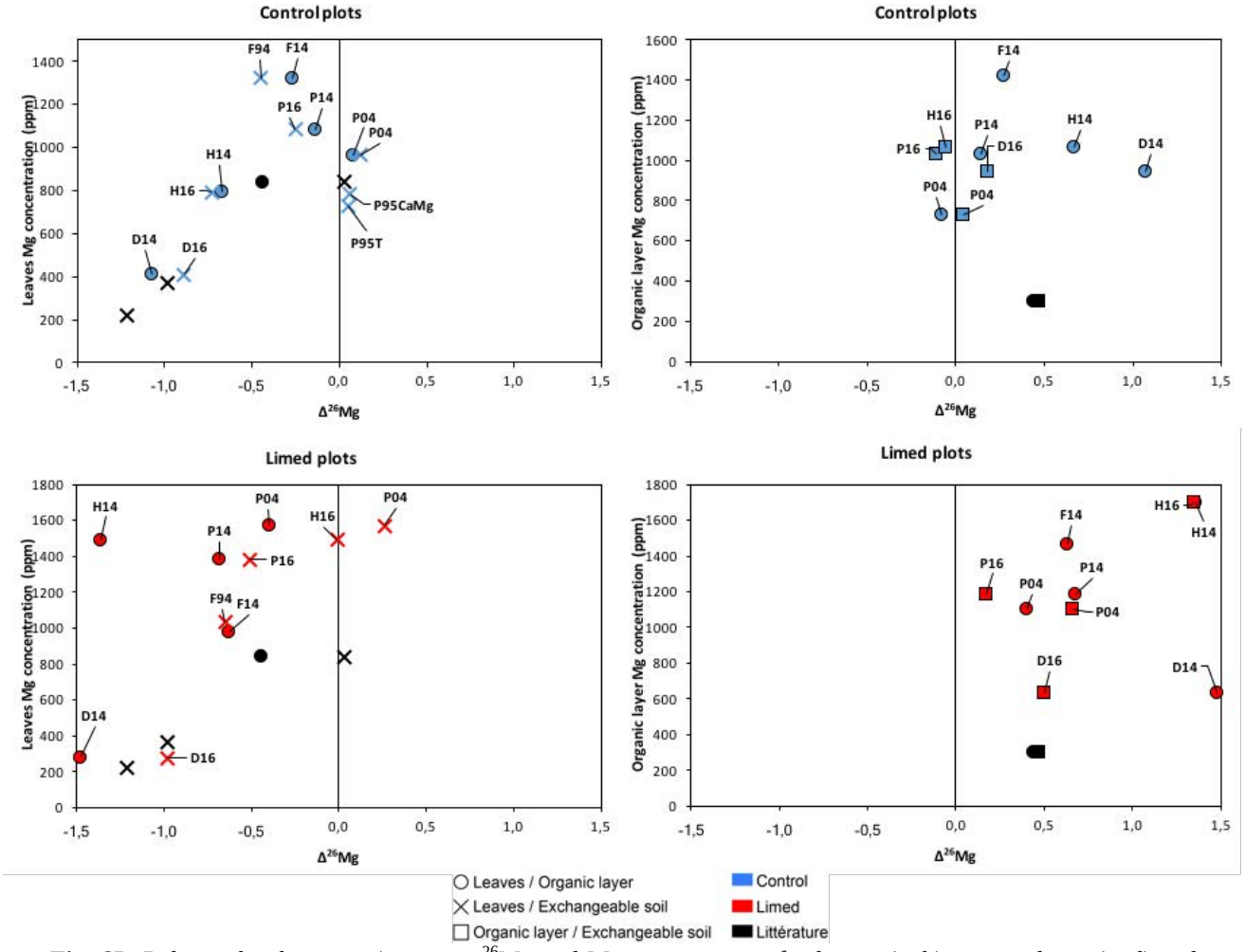


Fig. 65: Relationship between $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ and Mg concentration for leaves (a, b) organic layer (c, d) and exchangeable soil (e, f) with control plots in blue and limed plots in red. The literature $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ are shown in black (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). Extrait du Chapitre 4, Fig. 49.

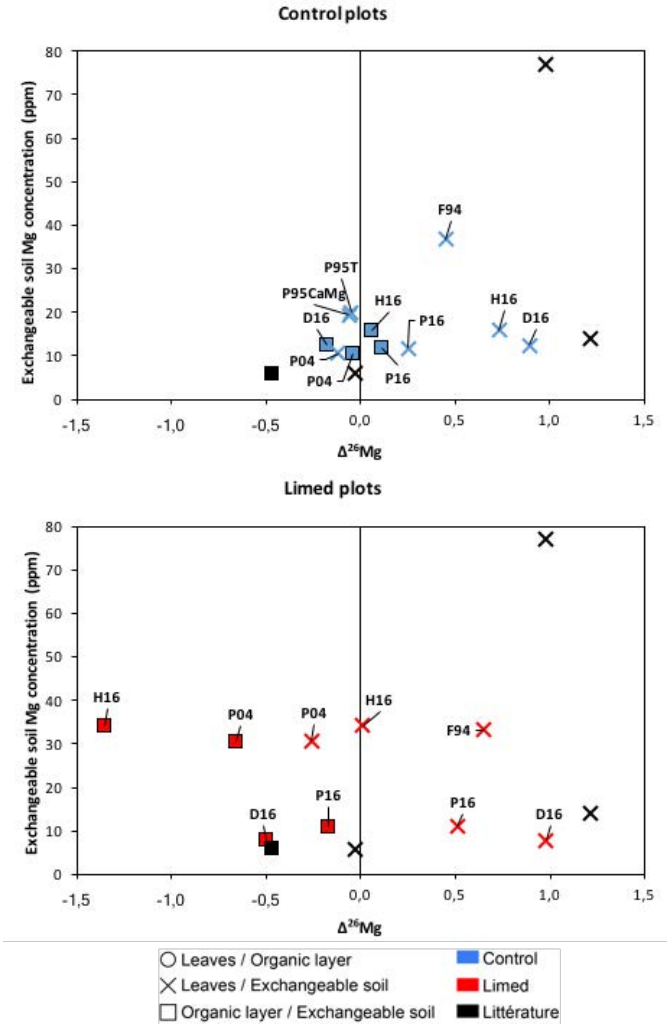


Fig. 65 (continued): Relationship between $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ and Mg concentration for leaves (a, b) organic layer (c, d) and exchangeable soil (e, f) with control plots in blue and limed plots in red. The literature $\Delta_{compartments}{}^{26}Mg$ are shown in black (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015). Extrait du Chapitre 4, Fig. 49 (continued).

1.3.3. Processus de fractionnement des isotopes du Mg dans les humus

À notre connaissance, peu d'études (Bolou-bi, 2009; Mavromatis *et al.*, 2014) ont étudié la composition isotopique en Mg des humus dans les écosystèmes forestiers. Sur nos quatre sites étudiés en isotopie Mg, l'humus est presque toujours le compartiment mesuré le plus enrichi en ^{26}Mg de l'écosystème forestier (Fig. 65, Fig. 66 et Tableau 49). En effet, les humus sont enrichis en ^{26}Mg par rapport aux feuilles sur tous les sites sauf à Potées en 2004 et la composition isotopique en Mg des humus en comparaison du réservoir échangeable des sols (0-15cm) est très proche, voire légèrement supérieure pour Darney. Cependant, aucun mécanisme n'a encore été proposé à notre connaissance dans la littérature pour expliquer cet enrichissement de l'humus en ^{26}Mg.

Dans les écosystèmes forestiers, le Mg présent dans les humus provient des apports de litières fraîches et des apports atmosphériques. Selon la littérature, le δ^{26}Mg des dépôts atmosphériques varie de -1,05 à -0,51 ‰ (Pogge von Strandmann *et al.*, 2008; Tipper *et al.*, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015), ce qui laisserait supposer que les δ^{26}Mg des apports atmosphériques sur nos 4 sites sont inférieurs aux δ^{26}Mg des humus (sauf à Fougères). Toujours selon la littérature, la signature isotopique en Mg de la litière fraiche est soit égale soit légèrement enrichie en ^{24}Mg par rapport aux feuilles vertes, en raison d'un fractionnement isotopique survenant lors de la retranslocation du Mg avant l'abscission des feuilles (Bolou-Bi *et al.*, 2012; Bedel, 2015; Bolou-Bi *et al.*, 2016). Les δ^{26}Mg de la litière fraiche (non mesurés dans cette étude) sur nos quatre sites devraient donc être égaux ou inférieurs aux δ^{26}Mg des feuilles vertes (δ^{26}Mg = -1,42 à -0,40‰). A partir d'un mélange isotopique simple de ces deux sources (*i.e.* litière et dépôts atmosphériques), il n'est pas possible d'obtenir les δ^{26}Mg mesurés dans les humus.

Pour expliquer l'enrichissement en ^{26}Mg dans les humus, nous suggérons qu'un ou plusieurs processus de fractionnement isotopique se produisent dans ce compartiment pendant la minéralisation et/ou le vieillissement de la matière organique (libération préférentielle de ^{24}Mg et/ou adsorption/liaison préférentielle du ^{26}Mg sur la CEC développée par l'humus). Ces processus de fractionnement isotopique pourraient varier en fonction du taux de renouvellement de la matière organique, donc du climat et du niveau de fertilité chimique du sol. Enfin, nous avons montré que les sites ayant les δ^{26}Mg des humus les plus élevés (Darney et Humont) ont aussi les δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols (0-15 cm) les plus élevés (Fig. 59 et Tableau 51). Dans les écosystèmes forestiers, le flux annuel de Mg libéré par la décomposition des humus représente un flux d'entrée important vers les horizons de surface des sols par rapport aux apports atmosphériques et à l'altération minérale (van der Heijden *et al.*, 2013). La composition isotopique en Mg échangeable des horizons de surface des sols est donc très probablement influencée par la composition isotopique en Mg des humus.

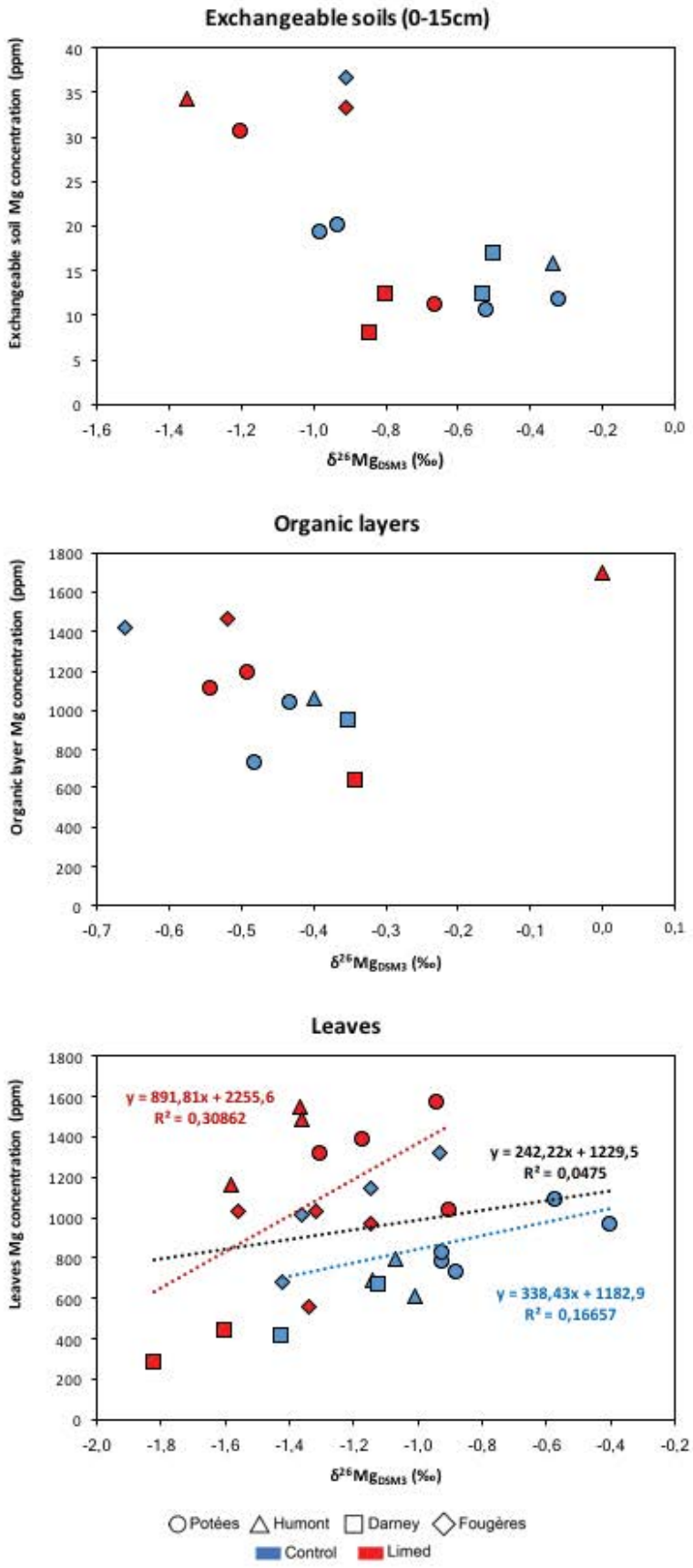


Fig. 66: Relationship between δ^{26}Mg and Mg concentration of [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layer (b) and leaves (c) for control (blue) and limed (red) plots. Dashed lines: regression curve for control plots (blue), limed plots (red) and control + limed plots (black). Extrait du Chapitre 4, Fig. 48.

1.3.4. Empreinte du cycle biologique dans ces sites à faible fertilité chimique

La Fig. 67 illustre la distribution verticale du Ca et du Mg échangeable pour le site de Fougères et Darney. Les patterns pour les autres sites de l'étude (Potées, Humont, Coat-an-Hay) ne sont pas présentés ici mais sont assez similaires. La distribution est caractérisée par une accumulation de Ca et Mg échangeable à la surface des profils de sols. Jobbágy and Jackson (2001)ont comparé les distributions de nutriments échangeables avec la profondeur à l'échelle mondiale et ont trouvé que les concentrations d'éléments présentaient généralement une augmentation à la surface des profils pour les sols les plus pauvres. Nos résultats sont en accord avec ces travaux et cette accumulation peut être en grande partie attribuée au cycle biologique.

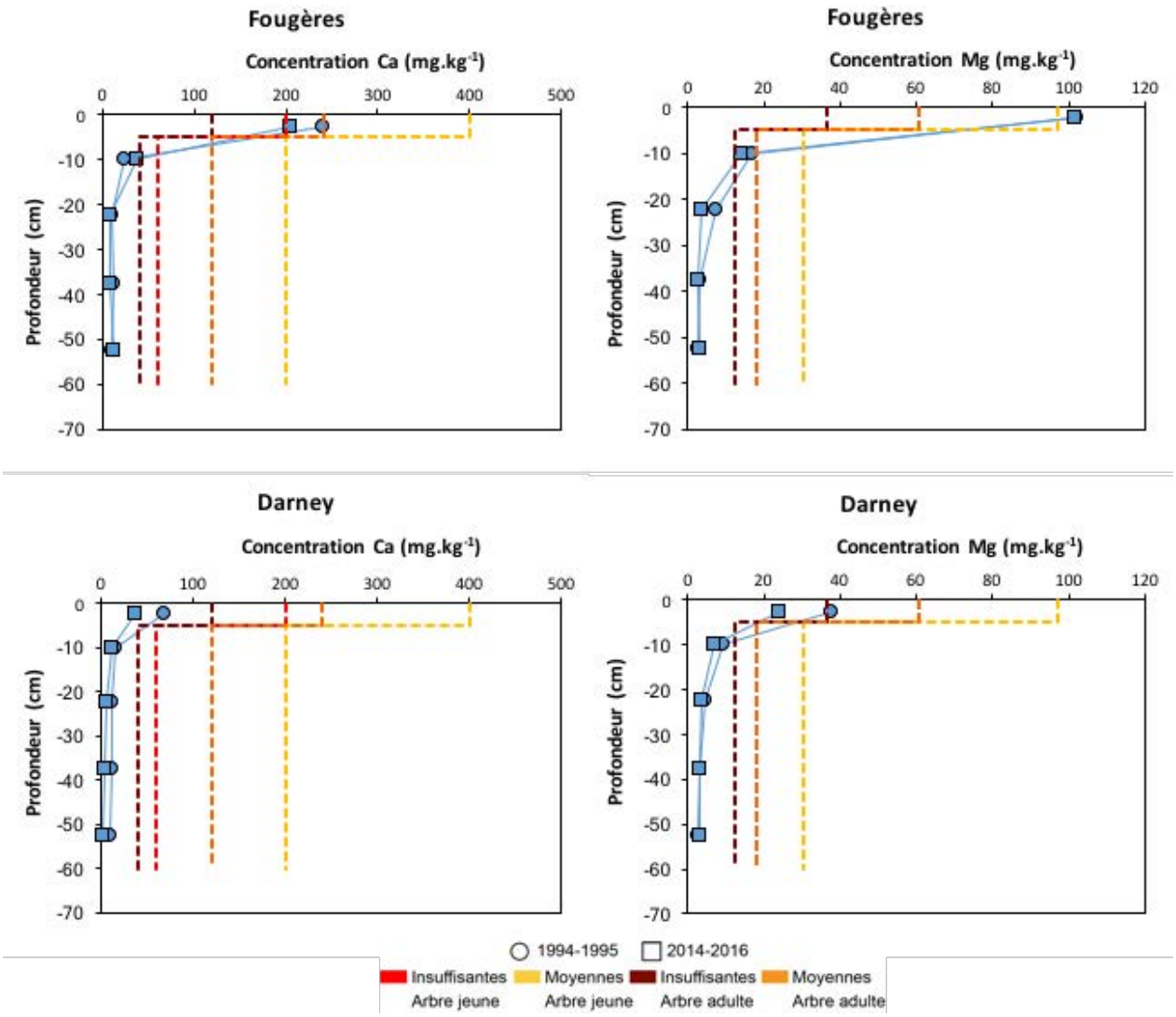


Fig. 67 : Profils de concentrations en Ca et Mg échangeables dans les sols de Fougères et Darney sur les placettes témoins. Les lignes pointillées indiquent les teneurs moyennes et insuffisantes pour les arbres jeunes et adultes définis par Jabiol *et al.* (2009).

Les résultats obtenus sur les quatre sites témoins étudiés suggère que les variations isotopiques de Mg observées sont fortement influencées par des processus en lien avec le cycle biologique (prélèvement par les plantes, chute de litière et décomposition de la matière organique). Cela souligne l'importance de la composante BIO dans le cycle du magnésium pour les quatre sites étudiés. Ce constat peut également être étendu au système isotopique Ca. Nos résultats renforcent donc l'idée que les processus du cycle biologique ont un impact important sur les variations du rapport isotopique du Mg et Ca dans les écosystèmes terrestres, et que la gamme des variations isotopiques liées aux processus de fractionnement biotique est plus large que celle liée aux processus abiotiques.

Conclusion :

Les données provenant des placettes témoins mesurées tout au long de la période d'étude montrent qu'un processus de déminéralisation dans le sol semble opérer depuis plusieurs décennies. En supposant que la densité du sol ne change pas au cours du temps, les réservoirs de Ca, Mg et K échangeables dans les sols ont diminué au cours du temps dans presque tous les sites. Dans le même temps, les données acquises ne montrent aucun signe de récupération d'une acidification passée. Si des processus d'acidification sont mis en jeu, les indicateurs statiques utilisés dans cette étude (*e.g.* pH_{eau}, CEC, S/T et Al échangeable) ne sont pas en mesure de les détecter. Ceci pourrait en partie s'expliquer par le niveau d'acidité déjà très fort des sites étudiés (pH ≈ 4 en surface des sols des placettes témoins sauf à Coat-an-Hay).

Les données provenant des placettes témoins mesurées tout au long de la période d'étude montrent que la nutrition foliaire (Ca, Mg, K, P) n'est pas optimale quel que soit le site considéré. Ce résultat n'est pas étonnant au vu des faibles réserves en éléments nutritifs disponibles dans les sols. Aucune évolution temporelle claire n'est observée pour Ca. Pour Mg et K, une diminution des concentrations foliaire est observée sur les sites suivis les plus anciens (Fougères et Darney), alors qu'aucune évolution claire n'est perceptible sur les autres sites. Les tendances observées pour les concentrations foliaires sont donc moins nettes que pour les réservoirs échangeables des sols, sauf pour les sites de Fougères (baisse de K) et Darney (baisse de Mg). Aucun signe d'amélioration de la nutrition foliaire n'est visible, tout au mieux un maintien au cours du temps. Il est possible d'imaginer que les peuplements en place aient développé au cours du temps des stratégies pour s'adapter à

la baisse progressive des réserves échangeables de surface (*e.g.* prélèvement dans d'autres horizons, changement de sources de nutrition).

Des processus de fractionnement isotopique semblent actifs dans les écosystèmes forestiers étudiés en lien avec le cycle biologique : des processus de fractionnement sont supposés au niveau sol/plante (Mg et Ca) et dans les humus (Mg), lors de la dégradation et décomposition de la matière organique. Pour Mg, bien que les intensités de fractionnement semblent varier en fonction de la fertilité chimique des sols, les sens de fractionnement observés ne diffèrent pas d'un site à l'autre et sont en accord avec la littérature.

Enfin, l'importance de la composante biologique du cycle biogéochimique du Ca et du Mg dans ces écosystèmes à faible réserves en Ca et Mg échangeables est illustrée par i) l'augmentation des teneurs en Ca et Mg échangeable dans les horizons de surface des sols sur l'ensemble des sites étudiés et ii) par les approches isotopiques. Ces résultats appuient de récents travaux qui suggèrent que la fertilité d'un écosystème forestier ne doit pas se limiter à la réserve en éléments disponibles dans le sol mais doit aussi prendre en compte la circulation d'éléments et le recyclage propre aux cycles biogéochimiques (surtout si la réserve dans les sols est faible).

2. Réponses de l'écosystème forestier à l'apport de produits d'amendement

2.1. Effet de l'amendement sur les sols, les humus, la nutrition et la croissance des peuplements

Pour rappel, un carbonate de calcium a été appliqué à Fougères et à Darney tandis qu'une dolomie a été appliquée à Potées, Humont et Coat-an-Hay. De façon générale, les sites amendés avec un carbonate de calcium présentent une augmentation des teneurs en Ca dans le réservoir échangeable des sols, les humus et la végétation, alors que les sites amendés avec de la dolomie présentent une augmentation conjointe des teneurs en Ca et Mg. Nous utiliserons donc dans la suite de cette synthèse l'appellation « Ca et/ou Mg » pour rendre compte de ces comportements qui diffèrent en fonction des produits apportés.

L'ensemble des données recueillies dans notre étude montre que l'amendement améliore certaines propriétés chimiques du sol, principalement dans les horizons de surface (0-15 cm). Le pH_{eau}, le S/T, le Ca_{ech} et/ou le Mg_{ech} et le Ca/Al augmentent sur tous les sites dans les placettes amendées par rapport aux placettes témoins, tandis que les teneurs en Al échangeables diminuent. Des observations similaires ont été faites par plusieurs auteurs sur le pH_{eau}, le taux

de saturation, le Ca, Mg ou Al échangeable (Ranger *et al.*, 1994; Wilmot *et al.*, 1996; Belkacem and Nys, 1997; Löfgren *et al.*, 2009; Moore *et al.*, 2012; Ouimet and Moore, 2015; Homan *et al.*, 2016). Nos résultats suggèrent que l'amendement améliore également les propriétés du sol dans les horizons plus profonds, malgré la faible dose de produit apporté (< 1,5 $t.ha^{-1}$). L'intensité des effets observés diminue néanmoins rapidement avec la profondeur. En fonction des sites (variation des conditions pédoclimatiques mais aussi du produit apporté, i.e. dose et forme), ces effets peuvent être perceptibles jusqu'à 45 cm de profondeur 25 ans après l'apport de produit (Fig. 68). La vitesse et la profondeur de transport du Ca et du Mg libérés par le produit d'amendement peut dépendre de nombreux facteurs, dont la solubilité du produit (Hindar, 2005; Westling and Zetterberg, 2007), le climat, les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol, elles-mêmes influencées par l'amendement (Bolou-Bi *et al.*, 2016).

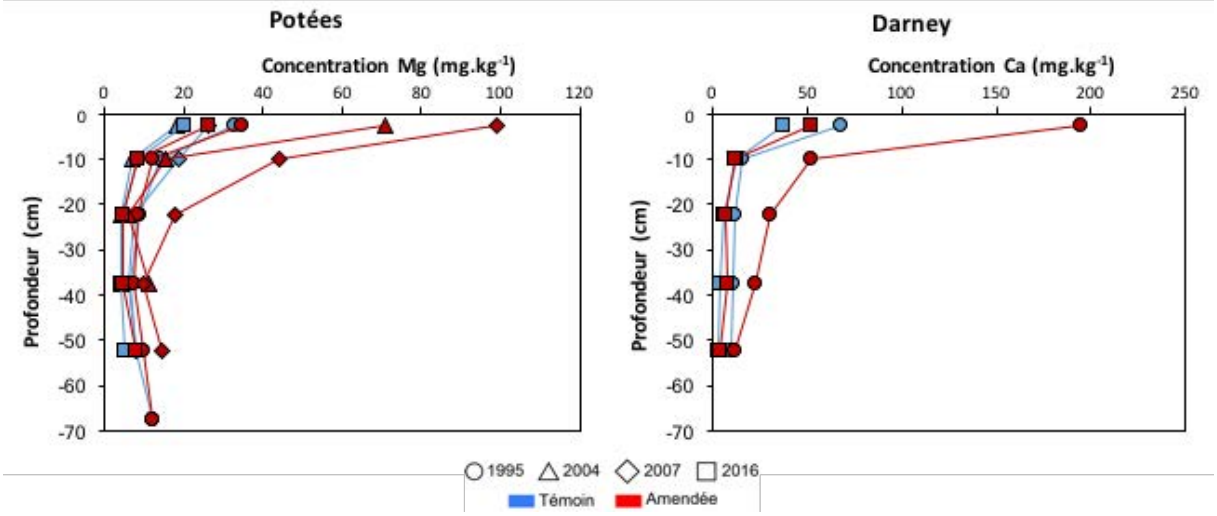


Fig. 68 : Profils de concentrations en Ca et Mg échangeable dans les sols de Potées et Darney sur les placettes témoins et amendées.

Nos résultats montrent que la réduction de l'acidité du sol et l'augmentation du Ca et/ou du Mg échangeables dans le sol contribuent à l'amélioration de l'état nutritionnel des arbres, comme de nombreuses autres études l'ont montrée (Huettl, 1989; Ljungström and Nihlgård, 1995; Burke and Raynal, 1998; Moore *et al.*, 2012; Moore and Ouimet, 2014; Forey *et al.*, 2015; Long *et al.*, 2015). Cette amélioration du statut nutritionnel des arbres se traduit sur les sites disposant de mesures de circonférence (Fougères, Coat, Darney) par une amélioration de la croissance radiale des arbres. De nombreuses études rapportent une réponse positive de la croissance des arbres après un amendement (Wilmot *et al.*, 1996; Burke and Raynal, 1998; Moore *et al.*, 2012; Pabian *et al.*, 2012; Battles *et al.*, 2014; Moore and Ouimet, 2014; Ouimet and Moore, 2015).

Sur tous les sites, sauf à Coat-an-Hay, la quantité de matière sèche de l'humus diminue dans les placettes amendées sur le moyen à long terme. L'hypothèse principale pouvant expliquer cette diminution est une accélération de la décomposition de la litière induite par l'apport de produit d'amendement. L'amendement peut en effet modifier le pH du sol, la communauté bactérienne (Clivot *et al.*, 2012) et améliorer son activité (Marschner and Waldemar Wilczynski, 1991; Balland-Bolou-Bi and Poszwa, 2012), entraînant une augmentation du taux de minéralisation des humus (Forey *et al.*, 2015). Une augmentation de la concentration en Ca et/ou Mg dans les humus est également observée dans les placettes amendées. Celle-ci peut s'expliquer par la présence de produits non dissous dans les premières années suivant l'apport d'amendement ou par une modification des propriétés des humus augmentant la rétention du Ca et du Mg dans ce compartiment, par des réactions d'échange/de complexation. Cependant, cette augmentation est probablement liée à l'augmentation à moyen et long terme des concentrations foliaires en Ca et/ou Mg dans les placettes amendées, qui peut provoquer une augmentation des concentrations en Ca et/ou Mg dans la litière. Forey *et al.* (2015) rapportent que des modifications dans la chimie des feuilles de hêtre peuvent être enregistrées 25 ans après l'amendement dans les feuilles vertes mais aussi dans les feuilles sénescentes, ce qui confirme cette hypothèse.

Notre étude met également en évidence des variations des δ^{26}Mg des sols, des feuilles et des humus sur l'ensemble des sites étudiés suite aux apports de carbonates (sauf à Coat-an-Hay où aucune mesure n'a été faite). Des variations des $\delta^{44/40}$Ca et des rapports ^{87}Sr/^{86}Sr sont également observés après un apport de dolomie sur le site des Potées (seul site analysé, pas de données pour les autres sites). Des études précédentes s'appuyant sur l'isotopie du Mg (Bolou-Bi *et al.*, 2016) et l'isotopie du strontium (Kim, 2007) avaient également permis de mettre en évidence des variations isotopiques induites par l'apport d'amendement. Ces variations mettent en évidence l'incorporation du produit d'amendement et/ou une modification des processus dans les écosystèmes forestiers suite à l'apport d'amendement.

2.2. Patterns de réponse et variables de contrôle

2.2.1. Evolution temporelle et durée des effets

Les résultats acquis permettent tout d'abord de statuer sur la durée des effets sur les différents compartiments des écosystèmes étudiés :

- la réduction de l'acidité du sol et l'amélioration des réserves en Ca et/ou Mg disponibles sont observables plus de 20 ans après l'apport d'amendement, principalement dans les horizons de surface des sols et parfois plus en profondeur (cf. Partie 2.1). Même dans

les cas où la quantité de carbonates appliquée est faible (par exemple ≈ 1 t de Ca à Fougères et à Darney), l'apport est suffisant pour améliorer la fertilité chimique du sol sur le moyen voir long terme.

- les concentrations foliaires de Ca et/ou de Mg restent plus importantes dans les placettes amendées comparées aux placettes témoins pendant toute la période d'étude (>20 ans).
- les concentrations en Ca et/ou Mg dans les humus sont améliorées sur le moyen à long terme (>20ans) suite à l'apport d'amendement (sauf à Darney)
- la croissance des arbres est améliorée au cours des dix premières années suivant l'apport de carbonate ; l'accroissement courant annuel sur les placettes amendées retrouve ensuite une trajectoire proche de celle des placettes témoins. Le gain de croissance enregistré pendant ces 10 ans est encore observable 40 ans après l'application.

L'étude de l'évolution temporelle après amendement des paramètres et compartiments précédemment décrits a également permis de mettre en évidence un pattern de réponse à l'amendement du sol et de la nutrition des arbres : la disponibilité dans le sol en Ca et/ou en Mg et la nutrition des arbres pour ces éléments s'améliorent dans les premières années suivant l'apport du produit d'amendement, atteignent un maximum dans les 10 à 15 années après l'application puis décroissent progressivement. Les données de la littérature collectées (Fig. 69 et Annexe 1, Tableau S2) présentent un pattern similaire, mais la réponse à l'amendement (amplitude, période d'efficacité, pourcentage de produit perdu par drainage) est néanmoins très variable selon les sites. Löfgren *et al.* (2009) constatent également que les effets d'un amendement atteignent un maximum environ 10 ans après l'apport du produit pour les humus et les sols.

En ce qui concerne l'isotopie, les variations des δ^{26}Mg suite à l'apport d'amendement sont observables dans les sols, les feuilles et les humus sur le moyen à long terme (>20 ans), sur l'ensemble des sites sauf Fougères. Il est également intéressant de constater que les évolutions temporelles des variations isotopiques du Mg se superposent assez bien aux évolutions de concentrations en Mg (pattern de réponse précédemment décrit) (Fig. 70). A Potées, les variations des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ suite à l'apport de dolomie perdurent dans les feuilles et les sols jusqu'à 20 ans après l'amendement et les variations des $\delta^{44/40}$Ca dans les feuilles et les humus sont également observables sur le moyen terme (> 10 ans).

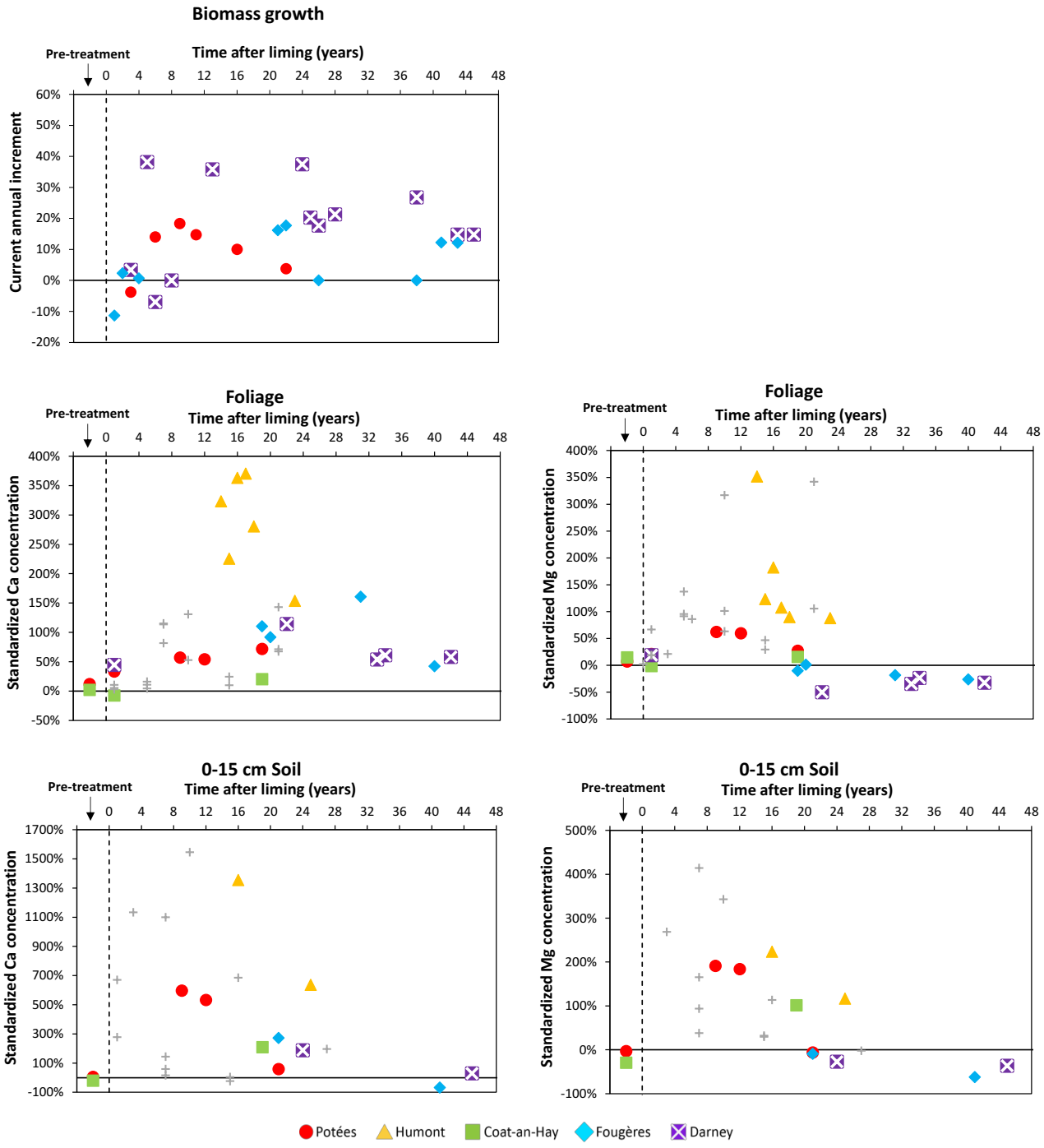


Fig. 69: Growth, foliar concentrations and soil exchangeable pool [0-15cm] response patterns (values from the limed plots are standardized to the control plot: see Methods section). Response patterns reported in previous studies are represented in grey (details in the supplementary material 3). For Potées and Coat-an-Hay sites, pre-treatment values match to time after liming is equal to zero. Extrait du Chapitre 3, Fig. 43.

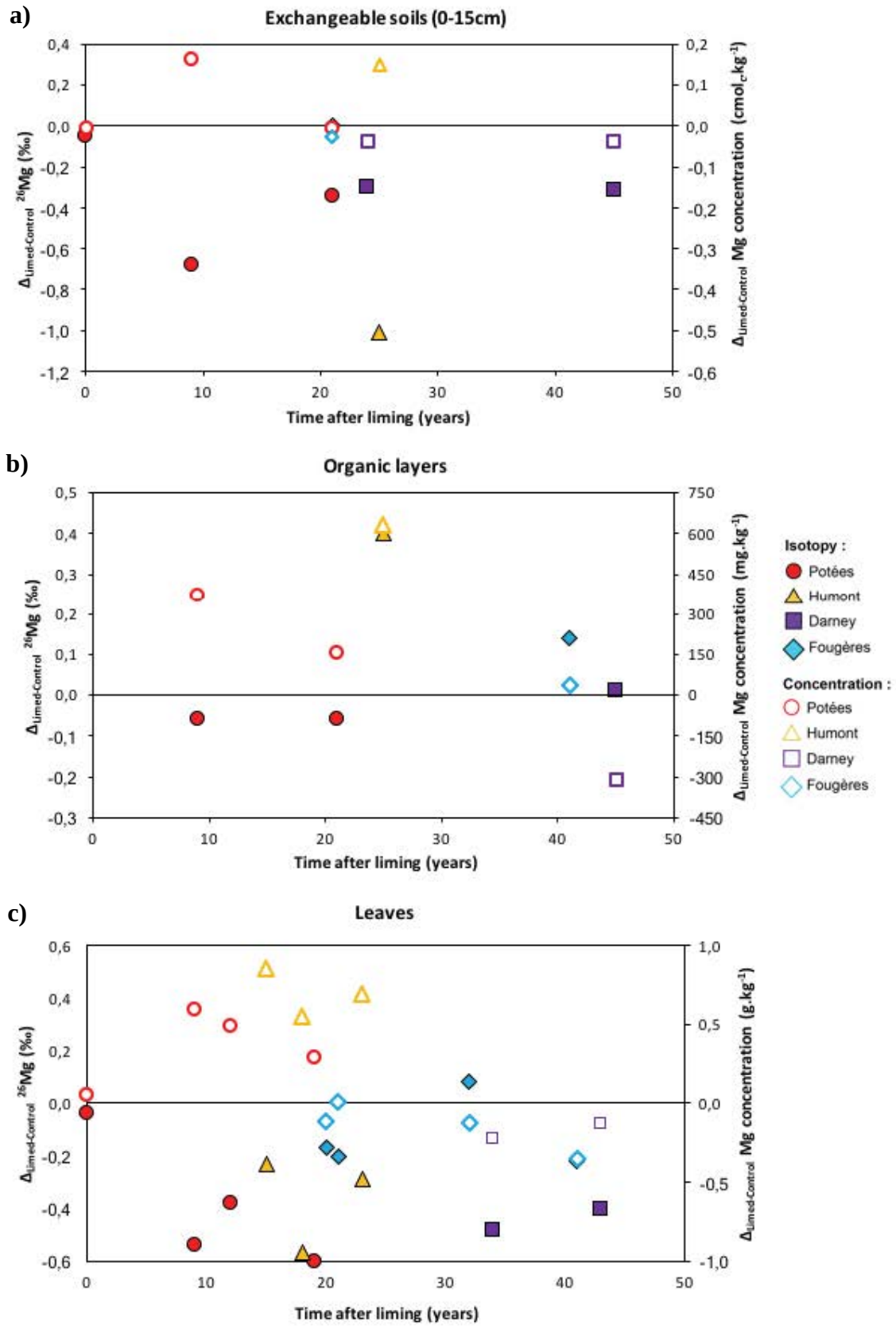


Fig. 70: Differences of Mg concentration (empty markers) and of δ^{26}Mg (filled markers) between limed and control plots ($\Delta_{\text{Limed-Control}}{}^{26}$Mg) as a function of the time after liming for [0-15cm] exchangeable soils (a), organic layers (b) and leaves (c). Extrait du Chapitre 4, Fig. 50.

2.2.2. Effet de la fertilité initiale du site sur la réponse à l'amendement

De nombreux facteurs sont connus pour influencer la réponse des écosystèmes à l'amendement : les propriétés du produit appliqué (Ponette *et al.*, 1996; Ponette *et al.*, 1997; Hindar, 2005; Westling and Zetterberg, 2007), notamment la distribution granulométrique et l'anion associé (Meiwes *et al.*, 2002), les quantités appliquées (Ouimet and Moore, 2015; Homan *et al.*, 2016), le climat et les essences (Pabian *et al.*, 2012) ou encore les propriétés physico-chimiques des sols avant apport. Ces facteurs peuvent se combiner et il est souvent difficile dans le cas d'expérimentation in situ de statuer sur l'influence de chacun de ces facteurs.

Nos résultats suggèrent néanmoins que l'amplitude/intensité de la réponse à l'amendement est proportionnelle à la fertilité chimique initiale du sol. Dans notre étude, Coat-an-Hay est l'écosystème le moins acide (pH_{eau}0-15 cm > 4,5, S/T > 40%) tandis que Humont est le plus acide (pH_{eau}0-15 cm ≈ 4, S/T < 10%), avec une très faible teneur en Ca et en Mg dans les feuilles et les sols. L'amendement augmente fortement les réservoirs échangeables de Ca et de Mg dans les horizons de surface des sols (0-15cm) à Humont, mais n'augmente que légèrement ceux de Coat-an-Hay. De même, l'augmentation des concentrations foliaires de Ca et de Mg après l'amendement est très élevée à Humont mais très faible à Coat-an-Hay. Si l'on considère le rapport entre les quantités de Mg et de Ca apportées et les quantités de Mg et de Ca présentes dans le sol avant amendement ($R_{Amendement/Sol}$), il n'est pas surprenant que les effets de l'amendement soient plus élevés à Humont, le site le plus pauvre chimiquement ($R_{Amendement/Sol}Ca$ = 7,5 et $R_{Amendement/Sol}Mg$ = 3,6) comparé à Coat-an-Hay ($R_{Amendement/Sol}Ca$ = 1,3 et $R_{Amendement/Sol}Mg$ = 0,2). Enfin, aucun changement en termes de quantité de matière sèche des humus n'est mis en évidence à Coat-an-Hay, contrairement à Humont ou la différence entre les placettes témoins et les placettes amendées est la plus élevée des 5 sites étudiés. Nos résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Rizvi *et al.* (2012), qui ont observé que la réponse des humus à l'amendement dépendait du matériau parental du sol (et par conséquent des propriétés du sol).

2.2.3. Carences induites et déséquilibres nutritionnels

Bien que les apports d'amendement puissent aider à améliorer les propriétés chimiques, biologiques et physiques des sols forestiers, ils peuvent aussi induire s'ils ne sont pas raisonnés (i.e. réalisation d'un diagnostic de fertilité avant apport) des déséquilibres nutritionnels à long terme dans les peuplements et les sols. Nos résultats montrent sur les sites de Fougères et de

Darney que l'amendement avec un carbonate de calcium induit sur le long terme (plus de 40 ans après l'apport) une diminution du Mg échangeable dans les horizons de surface des sols (0-15cm), ainsi que de la concentration foliaire en Mg. Une perte nette de 30 $kg.ha^{-1}$ (Fougères) et 50 $kg.ha^{-1}$ (Darney) de Mg a pu être estimée dans les placettes amendées en comparaison des placettes témoins sur la période d'étude. Sur ces mêmes sites, d'autres essais de fertilisation utilisant des produits sans magnésium (NPKCa) provoquent également une diminution des concentrations en Mg échangeable du sol et des feuilles par rapport aux placettes témoins (Fig. 71). Des apports d'oxyde de magnésium (Renomag, TIMAC 48% MgO) réalisées en 2006 dans des placettes Ca et NPKCa à Darney et Fougères augmentent les concentrations en Mg_{ech} dans le sol (0-15 cm) et améliorent l'état nutritionnel en Mg des peuplements sur ces placettes (Fig. 71). Ces résultats renforcent l'idée que l'apport de carbonate de calcium seul peut induire une diminution du Mg dans le système sol/plante, allant jusqu'à induire une carence en Mg lorsque la disponibilité initiale du Mg dans le sol est faible.

Une diminution du K échangeable est également observée à Fougères et à Darney dans les placettes amendées avec un carbonate de calcium, par rapport aux placettes témoins et ce plus de 40 ans après l'apport. Ljungström and Nihlgård (1995)ont également mis en évidence pour cet élément qu'il existe un risque de carence lorsque des amendements carbonatés sont réalisés sur des sols où les niveaux de K sont faibles. Aucune diminution n'est observée dans les concentrations foliaires en K à Darney et Fougères, suggérant (i) que la disponibilité en K dans le sol est encore suffisante pour maintenir le niveau de nutrition des arbres en K constant au cours du temps et/ou que (ii) le prélèvement de K par les arbres diminue suite à l'apport de produit, en relation avec une compétition Ca-K sur la CEC et dans les solutions de sol.

Pour les deux éléments (Mg et K), la diminution des réservoirs échangeables du sol peut s'expliquer en partie par l'augmentation de la croissance des arbres qui entraîne une augmentation de l'absorption du K et du Mg pour la production de biomasse. Une compétition au niveau de l'adsorption sur la CEC peut également se produire dans les sols entre Ca et Mg/K, en lien avec la quantité importante de Ca issu de la dissolution des carbonates (Toutain *et al.*, 1993; Ljungström and Nihlgård, 1995). Par ailleurs, le Ca est probablement plus fortement retenu dans les sols forestiers acides que le Mg et le K, en raison de l'abondance de matière organique dans le sol (van der Heijden *et al.*, 2014). Enfin, il est aussi possible que l'amendement puisse diminuer la libération du K par altération des minéraux du sol (Ljungström and Nihlgård, 1995).

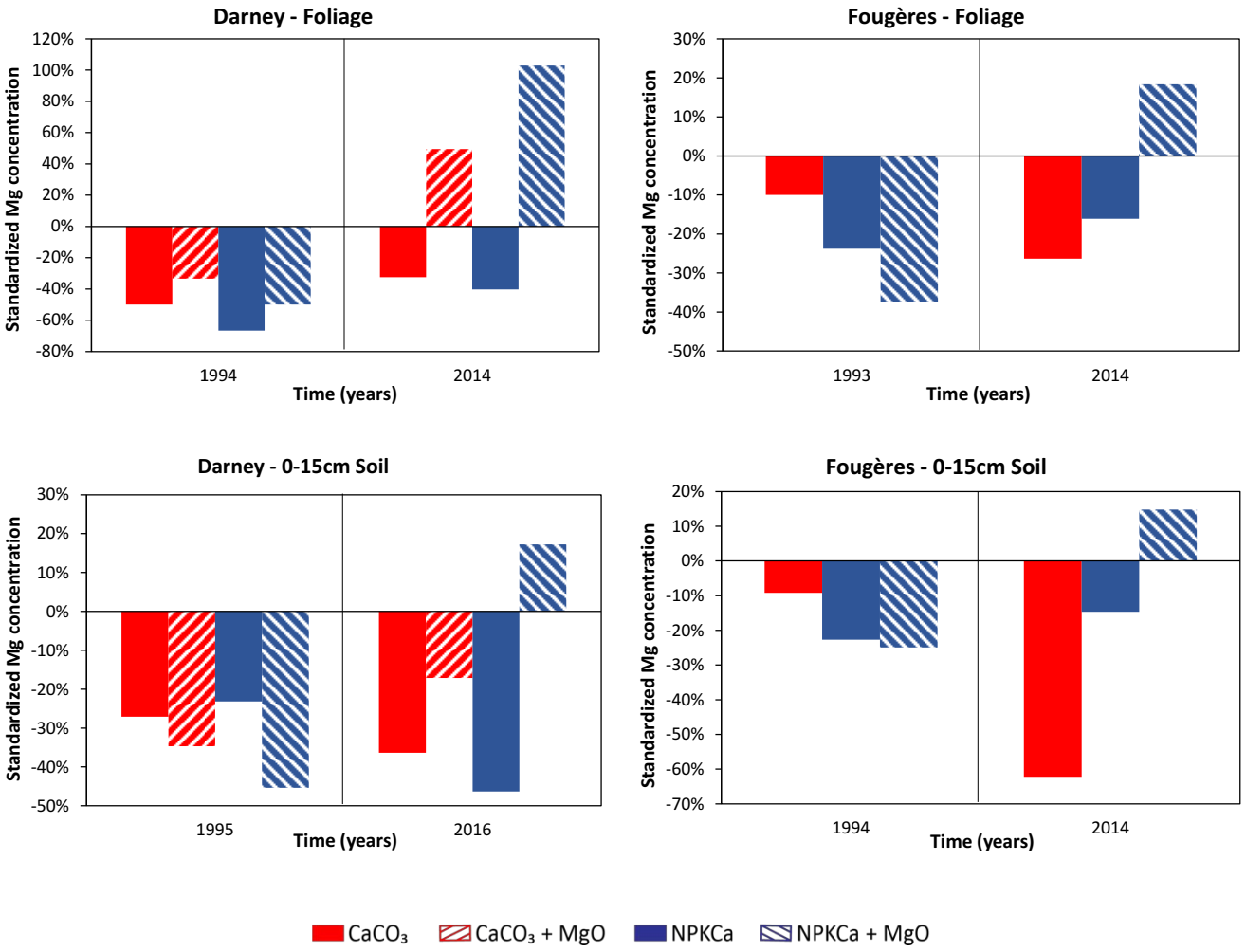


Fig. 71: Foliar Mg concentration and soil exchangeable Mg [0-15cm] of the different fertilization/liming treatments ($CaCO_3$, $CaCO_3$+MgO, NPKCa and NPKCa+MgO) at Fougères and Darney. Extrait du Chapitre 3, Fig. 44.

2.3. Devenir des produits apportés dans l'écosystème

2.3.1. Recouvrement des éléments apportés par amendement et pertes estimées

En travaillant par bilan de masse élémentaire, nous avons pu évaluer que la quantité de Ca apportée et retrouvée dans l'écosystème 40 ans après l'apport (i.e. dans la biomasse aérienne, l'humus et les réservoirs échangeables) est de 31% de l'apport à Fougères et de 16% à Darney (Tableau 52). Ces bilans suggèrent qu'une grande partie des apports de Ca par amendement (> 70%) est lixiviée hors de la zone d'enracinement sur le moyen à long terme (> 40 ans). A Potées, 21 ans après l'amendement, la quantité retrouvée n'est que de 21% de l'apport pour le Ca et de 12% pour le Mg (Tableau 52) : la lixiviation des éléments apportés par le produit épandu à Potées est donc plus élevée et plus rapide qu'à Fougères et Darney. Le produit apporté à Potées est principalement composé de calcium et magnésium (dolomie), mais aussi de soufre et de

phosphore. Les anions libérés (particulièrement SO_4^{2-}) par la dissolution du produit pourraient avoir augmenté la lixiviation du Ca et du Mg à travers le profil de sol sur ce site, comme suggéré par d'autres auteurs (Ponette *et al.*, 1996; Ponette *et al.*, 1997). A Fougères et à Darney, où le produit apporté est composé uniquement de carbonate de calcium, les quantités retrouvées respectivement 21 et 24 ans après l'amendement (44% et 25% de l'apport) suggère que la lixiviation du Ca apporté est plus progressive sur ces deux sites en comparaison des Potées. Nous n'avons pas pu établir ces bilans de masse élémentaire pour les sites de Coat-an-Hay et de Humont.

Outre la forme du produit apporté (et anions associés), la perte des éléments et les taux de recouvrement <30 % observés sur nos sites pour des durées supérieures à 25 ans peuvent s'expliquer par i) une libération importante d'éléments par dissolution du produit sur des durées courtes, qui dépasse la capacité d'immobilisation de l'écosystème (i.e. sol, végétation) et par ii) la forte acidité initiale des sols (compétition des éléments apportés avec Al notamment). Un fractionnement des apports pourrait permettre de limiter ces pertes.

Tableau 52: Recovery of Ca and Mg released from the liming in the different ecosystem compartments expressed in kg.ha^{-1} and in percentage of the applied Ca and Mg for Fougères, Darney and Potées sites. n.s.= no sampling. Extrait du Chapitre 3, Tableau 29.

Sites	Years	Compartment	ΔCa (kg.ha^{-1})	Ca supply %	ΔMg (kg.ha^{-1})	Mg supply %
Fougères	1994	Aboveground biomass	209,85	*19,6%*	-0,12	
	1994	Organic layer	17,37	*1,6%*	-6,42	
	1994	Exchangeable soil 0-15cm	227,56	*21,2%*	-4,85	
	1994	Exchangeable soil 0-60cm	246,12	*22,9%*	-6,84	
	1994	**Ecosysteme total**	**473,35**	***44%***	**-13,37**	
	2014	Aboveground biomass	330,59	*30,8%*	4,75	
	2016	Organic layer	< 0	*< 0%*	-20,02	
	2014	Exchangeable soil 0-15cm	< 0	*< 0%*	-24,42	
	2014	Exchangeable soil 0-60cm	< 0	*< 0%*	-16,75	
	2014	**Ecosysteme total**	**330,59**	***31%***	**-32,02**	
Darney	1995	Aboveground biomass	123,07	*11,5%*	-31,32	
	1995	Organic layer	*n.s.*	*n.s.*	*n.s.*	*n.s.*
	1995	Exchangeable soil 0-15cm	116,59	*10,9%*	-2,71	
	1995	Exchangeable soil 0-60cm	142,26	*13,3%*	-6,79	
	1995	**Ecosysteme total**	**265,33**	***25%***	**-38,10**	
	2016	Aboveground biomass	139,49	*13,0%*	-46,22	
	2016	Organic layer	2,86	*0,3%*	-2,76	
	2016	Exchangeable soil 0-15cm	17,00	*1,6%*	-4,10	
	2016	Exchangeable soil 0-60cm	27,96	*2,6%*	-2,24	
	2016	**Ecosysteme total**	**170,31**	***16%***	**-51,22**	
Potées	2004	Aboveground biomass	19,80	*4%*	5,60	*5%*
	2004	Organic layer	20,58	*4%*	2,68	*2%*
	2004	Exchangeable soil 0-15cm	223,83	*41%*	24,76	*21%*
	2004	Exchangeable soil 0-60cm	288,41	*53%*	38,80	*32%*
	2004	**Ecosysteme total**	**328,79**	***61%***	**47,09**	***39%***
	2017	Aboveground biomass	34,35	*6%*	9,10	*8%*
	2016	Organic layer	20,07	*4%*	1,36	*1%*
	2016	Exchangeable soil 0-15cm	8,44	*2%*	< 0	*< 0%*
	2016	Exchangeable soil 0-60cm	57,63	*11%*	4,09	*3%*
	2016	**Ecosysteme total**	**112,04**	***21%***	**14,56**	***12%***

n.s. = no sampling

2.3.2. Répartition des éléments issus de l'amendement dans l'écosystème et modification de processus associés aux cycles

Toujours en utilisant les bilans de masse élémentaire, il est aussi possible d'évaluer la répartition des éléments issus de l'amendement dans les différents compartiments de l'écosystème. A Fougères et Darney, l'augmentation des quantités de Ca est principalement localisée dans le sol 0-15 cm (21% et 11% respectivement) et la biomasse aérienne (20% et 12% respectivement), 20 ans après l'apport d'amendement et se cantonne quasiment exclusivement à la biomasse aérienne 40 ans après l'apport (31% et 13% respectivement). Il en est de même à Potées pour le Ca et le Mg, ou l'augmentation des quantités de Ca est surtout localisée dans le sol 0-15 cm 9 ans après l'apport (41%), puis dans la biomasse aérienne (6%) et plus en profondeur (0-15 cm : 2% ; 0-60 cm : 11%) dans le sol 21 ans après l'apport. Nos résultats suggèrent que le Mg circule plus rapidement dans l'écosystème que le Ca : l'augmentation des concentrations foliaires en Mg apparait légèrement plus tôt que l'augmentation des concentrations foliaires en Ca (Fig. 69). En revanche, dans le sol, les concentrations en Ca_{ech} et Mg_{ech} semblent suivre une cinétique assez similaires (*e.g.* à Potées augmentation de Ca et Mg puis diminution conjointes, Fig. 72).

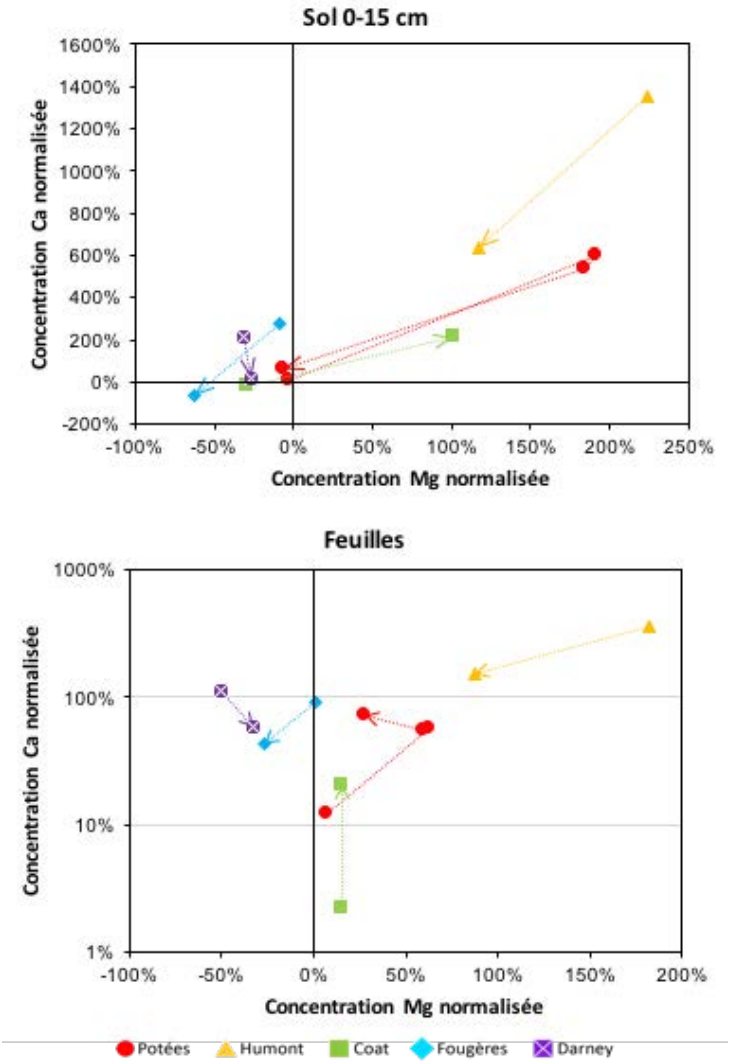


Fig. 72 : Relation entre les concentrations en Ca et en Mg dans les feuilles et les réservoirs échangeables de sol (0-15 cm) à Potées (rouge), Humont (jaune), Coat-an-Hay (vert), Fougères (bleu) et Darney (violet). Les concentrations des placettes amendées sont normalisées par rapport à celles des placettes témoins. Les flèches représentent l'évolution temporelle des concentrations.

L'approche par bilan de masse élémentaire décrite ci avant permet de voir des variations de quantité d'élément dans un compartiment. Les variations de compositions isotopiques mises en évidence dans les sols, les feuilles et les humus suite à l'apport d'amendement et décrites précédemment, peuvent en complément nous renseigner sur l'origine (natif ou non natif) du Ca et/ou Mg retrouvé dans un compartiment de l'écosystème.

Sites amendés avec une dolomie :

Sur les deux sites amendés avec de la dolomie (Potées et Humont) le δ^{26}Mg du réservoir échangeable du sol (0-15cm) est plus faible dans les placettes amendées que sur les placettes témoins après l'apport d'amendement ($\Delta_{\text{Amendé-Témoin}}{}^{26}$Mg <0) (Fig. 70 et Tableau 53). Le réservoir de Mg échangeable dans du sol (0-15cm) est quant à lui plus grand dans les placettes

amendées que dans les placettes témoins. En considérant que les δ^{26}Mg des dolomies (-1,63 ‰ pour le produit de Potées et entre -1,1 et -2,2 ‰ dans les données de la littérature (Fig. 58) sont bien inférieurs aux δ^{26}Mg du réservoir échangeable du sol (0-15cm) des placettes témoins, nos résultats montrent qu'une fraction du Mg libéré par la dissolution du produit d'amendement est adsorbée et maintenue sur la capacité d'échange cationique du sol (0-15cm) et contribue ainsi à expliquer l'augmentation de Mg échangeable dans ce compartiment sur les placettes amendées.

Tableau 53: For each site, differences of δ^{26}Mg between limed and control plots ($\Delta_{\text{Limed-Ctl}}{}^{26}$Mg) in exchangeable soils, organic layers and leaves. Extrait du Chapitre 4, Tableau 33.

Sites	Compartments	Years	Time after liming (years)	$\Delta_{\text{Limed-Ctl}}\delta^{26}$Mg (‰)	$\Delta_{\text{Limed-Ctl}}\delta^{25}$Mg (‰)
Potées	Leaves	1995	0	-0.04	-0.01
		2004	9	-0.54	-0.28
		2007	12	-0.38	-0.21
		2014	19	-0.60	-0.31
	Organic layer	2004	9	-0.06	-0.03
		2016	21	-0.06	-0.04
	Exchangeable soils (0-15cm)	1995	0	-0.05	-0.02
		2004	9	-0.68	-0.35
		2016	21	-0.34	-0.18
Humont	Leaves	2006	15	-0.23	-0.13
		2009	18	-0.57	-0.30
		2014	23	-0.29	-0.15
	Organic layer	2016	25	0.40	0.21
	Exchangeable soils (0-15cm)	2016	25	-1.01	-0.50
Fougères	Leaves	1993	20	-0.17	-0.09
		1994	21	-0.20	-0.11
		2005	32	0.08	0.05
		2014	41	-0.22	-0.13
	Organic layer	2014	41	0.14	0.06
	Exchangeable soils (0-15cm)	1994	21	0.00	-0.01
Darney	Leaves	2005	34	-0.48	-0.23
		2014	43	-0.40	-0.21
	Organic layer	2016	45	0.01	0.02
	Exchangeable soils (0-15cm)	1995	24	-0.30	-0.15
		2016	45	-0.31	-0.17

Pour les feuilles, les teneurs en Mg plus élevées et les δ^{26}Mg foliaire inférieurs dans les placettes amendées par rapport aux placettes témoins (Fig. 70 et Tableau 53) suggèrent une contribution du Mg de la dolomie à la nutrition des arbres au cours de la période d'étude. Sur les deux sites, la dolomie est probablement complètement dissoute dans les premières années suivant l'apport, en raison des précipitations et de l'acidité élevée des humus et des horizons de surface des sols (pH <5). Pendant cette période, il semble raisonnable de supposer qu'une partie significative du Mg de la dolomie dissoute ait été directement absorbé par permettant l'incorporation rapide du Mg de la dolomie dans le cycle biologique. L'approche isotopique, en complément de

l'approche élémentaire, permet de démontrer que le Mg de la dolomie est effectivement incorporé dans le cycle biologique et est maintenu plus de 15 ans après l'apport d'amendement.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Bolou-Bi *et al.* (2016), qui observent dix ans après un apport de dolomie in situ, une augmentation de la teneur en Mg et une diminution des δ^{26}Mg des réservoirs échangeables dans les horizons de surface du sol, ainsi que dans la canopée des peuplements.

Pour les humus, une différence de δ^{26}Mg entre les placettes amendées et témoins est observée sur le site de Humont, avec des δ^{26}Mg de l'humus plus élevé dans la placette amendée 25 ans après l'apport. Nous avons précédemment émis l'hypothèse (cf. Partie 1) que des processus de fractionnement peuvent se produire dans les humus, conduisant à un enrichissement de ce compartiment en ^{26}Mg. L'augmentation de la minéralisation de la matière organique induite par l'apport d'amendement (Forey *et al.*, 2015; Court *et al.*, 2018) peut entraîner un enrichissement des humus en ^{26}Mg (libération préférentielle de ^{24}Mg). Cette hypothèse est soutenue par la forte diminution de matière sèche des humus (diminution la plus grande parmi les quatre sites étudiés) dans la placette amendée comparée à celle témoin. Quoi qu'il en soit, l'isotopie Mg ne permet pas ici de statuer sur l'origine du Mg présent dans l'humus des placettes amendées, du fait des fractionnements isotopiques attenant à ce compartiment.

Si l'on s'intéresse désormais au cycle du calcium sur le site des Potées, les δ^{44}Ca du réservoir échangeable des sols (0-15 cm) des placettes témoins et amendées sont proches de celui du produit d'amendement et varient peu en surface des sols (Fig. 66). En revanche, les rapports ^{87}Sr/^{86}Sr sont plus faibles dans l'horizon 0-5 cm des placettes amendées en comparaison des placettes témoins et l'approche élémentaire met en évidence une augmentation de la concentration en Ca échangeable dans le 0-15 cm : comme pour le Mg, il parait donc raisonnable de penser que le Ca issu du produit d'amendement contribue directement à cette augmentation par incorporation à ce réservoir. Les δ^{44}Ca du réservoir échangeable des horizons de sol plus profonds (15-60cm) sont quant à eux plus élevés sur les placettes amendées que sur les placettes témoins, alors que les rapports ^{87}Sr/^{86}Sr sont très proches : ceci suggère une contribution directe très faible ou inexistante du Ca issu du produit d'amendement à ce réservoir, mais un effet indirect de l'amendement (modification probable du cycle biologique). Pour les feuilles, la diminution des rapports ^{87}Sr/^{86}Sr sur les placettes amendées en comparaison des placettes témoins (et augmentation de la concentration en Ca) suggèrent comme pour le Mg une incorporation du Ca issu du produit d'amendement dans le cycle biologique.

Sites amendés avec un carbonate de calcium :

A Fougères, aucune différence de δ^{26}Mg n'est observée entre le réservoir échangeable des sols (0-15 cm) des placettes amendées et témoins, et il est très probable que le carbonate de calcium appliqué à la surface du sol ne contenait pas de Mg (ou une quantité extrêmement faible). À Darney, le δ^{26}Mg des sols (0-15 cm) est plus faible dans la placette amendée que dans la placette témoin mais la teneur en Mg échangeable y est également légèrement plus faible. Bien que ces différences puissent être dues à la variabilité spatiale entre les placettes amendées et témoins (les données disponibles sont insuffisantes pour conclure), le plus faible δ^{26}Mg dans le réservoir échangeable du sol (0-15cm) dans la placette amendée peut aussi être lié à différents processus en lien avec l'apport d'amendement :

- un mélange isotopique du Mg échangeable natif du sol (0-15cm) avec une autre source de Mg ayant un très faible δ^{26}Mg sur la placette amendée. Les autres sources de Mg possibles sont i) le carbonate de Ca appliqué à Darney pouvant contenir une faible quantité de Mg (δ^{26}Mg de -5 ‰ à -4 ‰ (Fig. 58) et ii) le Mg libéré par la minéralisation des humus (l'apport d'amendement peut modifier les processus de minéralisation comme mentionné précédemment et a pu induire la libération préférentielle de ^{24}Mg par les humus).
- un fractionnement isotopique lors de l'absorption du Mg par les racines (absorption préférentielle de ^{26}Mg). Il est en effet possible que le flux de prélèvement du Mg augmente dans la placette amendée après l'amendement en comparaison de la placette témoin (le réservoir de Mg échangeable est plus faible sur la placette amendée) et provoque une variation du δ^{26}Mg du réservoir de Mg échangeable.

Pour les feuilles, les δ^{26}Mg sont plus faibles dans les placettes amendées que dans les placettes témoins. A Darney, il semble raisonnable de supposer que la diminution du δ^{26}Mg foliaire dans la placette amendée peut être en partie associée à la diminution du δ^{26}Mg du réservoir échangeable du sol précédemment discuté. A Fougères, aucun changement des δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols n'est observé dans les horizons de surface (probablement parce que le carbonate de calcium apporté ne contenait pas de Mg) et la modification des δ^{26}Mg foliaire ne peut donc pas être attribuée à un apport de Mg provenant du carbonate de calcium. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'étude des compositions élémentaires montre que l'amendement avec du carbonate de calcium à Darney et à Fougères induit une diminution à long terme (> 40 ans) des teneurs en Mg échangeable dans les horizons de surface des sols et des concentrations foliaires en Mg. Sur les deux sites, nous pouvons donc supposer qu'un

changement dans la stratégie de nutrition des arbres a eu lieu après l'amendement (quantité de Mg absorbée, intensité du fractionnement, répartition dans le profil du sol), entraînant une diminution du δ^{26}Mg foliaire dans la placette amendée.

Pour les humus, aucune différence de δ^{26}Mg n'est observée entre les placettes amendées et témoins (Fig. 70 et Tableau 53). Comme les δ^{26}Mg des feuilles et des réservoirs échangeables des sols (à Darney uniquement) semblent impactés par l'amendement, tout comme la quantité de matière sèche de l'humus, nous aurions pu observer une différence de δ^{26}Mg dans les humus. Les modifications de cycles induites par l'amendement et évoquées précédemment (e.g. augmentation du taux de minéralisation, retranslocation de Mg) pourraient expliquer en partie la stabilité au cours du temps du δ^{26}Mg des humus dans les placettes amendées.

2.3.3. Importance du cycle biologique

Sur la plupart des sites, la durée de l'effet de l'amendement sur les concentrations foliaires en Ca et en Mg est beaucoup plus longue que la durée observée sur les réservoirs échangeables du sol (Fig. 73). Par exemple, à Potées, 21 ans après l'amendement, les réservoirs échangeables de Mg et de Ca du sol dans les placettes amendées sont très proches de ceux de la placette témoin (Fig. 69) alors que les concentrations foliaires en Mg et Ca sont toujours supérieures. Cette discordance entre le sol minéral et les concentrations foliaires peut être expliquée par un déphasage temporel entre ces deux compartiments, induit par des temps de transferts longs depuis le sol vers la canopée. Une expérience de traçage isotopique utilisant ^{26}Mg et ^{44}Ca a montré que le transport de Mg et Ca depuis les racines vers la canopée était un processus lent, qui nécessitait plus que 2 ans pour atteindre les feuilles dans un peuplement de hêtre de 15 m (van der Heijden *et al.*, 2015). Cependant, la même discordance est observée à Fougères et à Darney pour le Ca, 40 ans après l'amendement. Sur une période aussi longue, un équilibre entre le sol et la canopée est attendu et les temps de transfert même longs entre les racines vers la canopée ne peuvent expliquer ce constat. Il est donc plus probable que cette discordance soit due à un cycle biologique du Ca et du Mg plus efficient dans les placettes amendées que dans les placettes témoins, permettant de maintenir sur le moyen à long terme (> 40 ans) une partie des éléments apportés dans une boucle de circulation entre le sol et l'arbre, contribuant ainsi à préserver une meilleure nutrition de l'arbre en Ca et/ou Mg (selon les produits appliqués). Comme mentionné dans la Partie 1.3.4 le cycle biologique des nutriments joue un rôle majeur dans la nutrition des arbres et permet un recyclage efficace des nutriments dans le système sol/plante. Ce recyclage est d'autant plus important que l'écosystème est pauvre chimiquement.

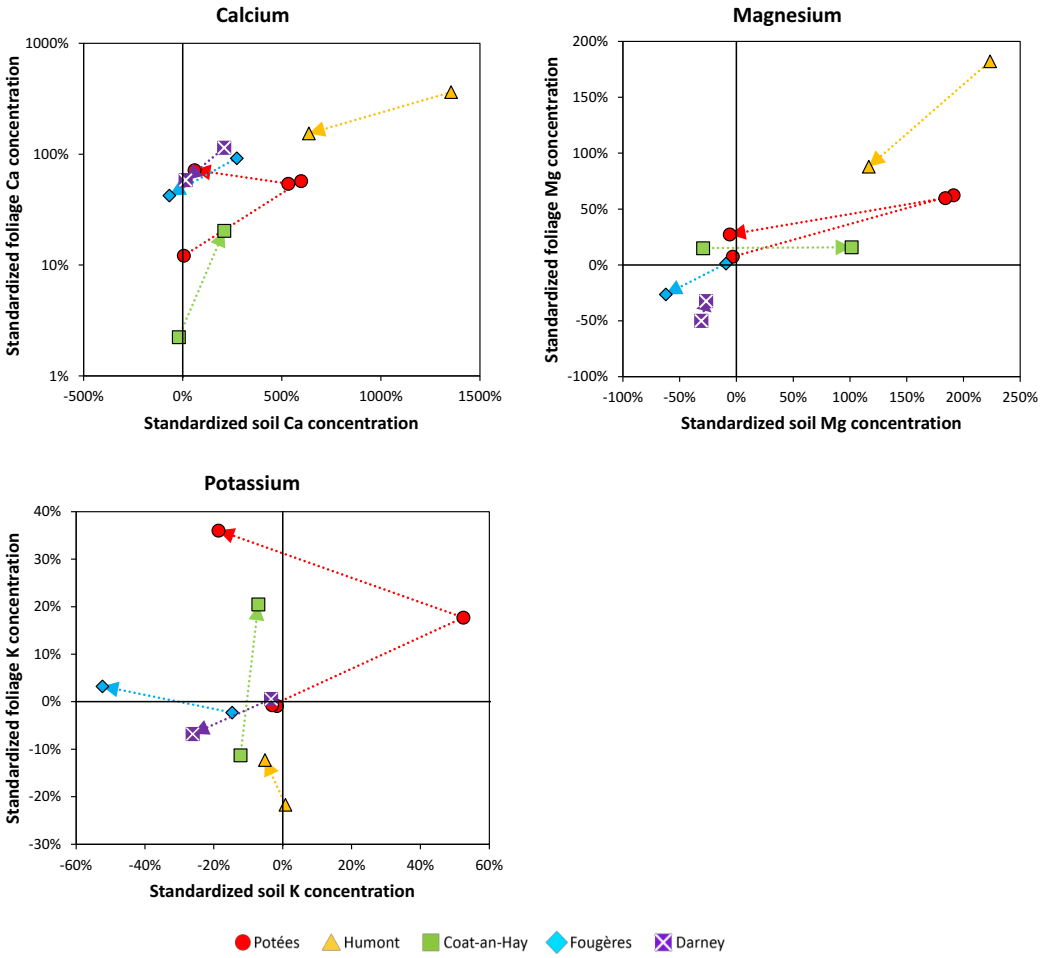


Fig. 73: Relationship between foliar concentrations and soil exchangeable [0-15cm] calcium, magnesium and potassium in the limed plots. Soil exchangeable and foliar concentrations are standardized to the control plots (see methods section). Extrait du Chapitre 3, Fig. 45.

Les résultats acquis en isotopie Mg et Sr permettent de corroborer l'hypothèse que le cycle biologique contribue à maintenir le Mg et/ou Ca issu de la dissolution de l'amendement dans le système sol/plante, comme le suggérait l'approche conventionnelle. L'efficacité du cycle biologique pour maintenir le Mg issu de la dolomie dans les horizons de surface des sols semble néanmoins différer entre site : les δ^{26}Mg des réservoirs échangeables dans les horizons de surface des sols sont encore influencés par le Mg de la dolomie à Humont plus de 15 ans après l'amendement, ce qui n'est pas le cas à Potées. Il faut cependant garder à l'esprit que le cycle biologique repose sur des flux d'éléments (non mesurés dans cette étude) et que l'empreinte de ces flux sur les réservoirs échangeables des sols peut être faible.

Conclusion :

Nos résultats confirment que l'amendement avec des carbonates contribue à réduire l'acidité du sol et améliore la fertilité chimique du sol à moyen voire long terme. Les améliorations sont principalement observées dans le réservoir échangeable du sol (0-15 cm) et même si l'amendement améliore également les propriétés chimiques du sol dans les horizons plus profonds, l'intensité des effets diminue rapidement avec la profondeur. L'amendement améliore aussi la minéralisation des humus et augmente les concentrations des éléments apportés dans ce compartiment. En conséquence, le fonctionnement de l'écosystème (fertilité chimique du sol, croissance et nutrition des arbres) est considérablement amélioré sur le long terme (40 ans).

Notre étude a permis de faire émerger un schéma temporel de réponse à l'amendement, avec une augmentation des réservoirs échangeables des sols et des concentrations foliaires dans les premières années suivant l'apport de produit, atteignant un maximum dans les 10 à 15 années après l'apport puis diminuant progressivement. Bien que de nombreux paramètres puissent influencer l'intensité de la réponse à l'amendement, la variabilité des réponses observées entre les cinq sites de cette étude semble être liée à la fertilité chimique initiale de leur sol : l'intensité de la réponse est plus élevée pour les sites à faible réserves en Ca et Mg échangeables. Les variations isotopiques enregistrées suite à l'apport d'amendement permettent de distinguer i) les effets directs par mélange, ii) des effets indirects par modification de processus des cycles.

Cette étude suggère également que le cycle biologique permet de maintenir sur le moyen à long terme (> 40 ans) une partie des éléments apportés par l'amendement dans le système sol/plante, ce qui permet de préserver l'amélioration de la nutrition des arbres en Ca et/ou Mg. Les variations isotopiques du Mg permettent d'étayer cette hypothèse, en démontrant l'incorporation du Mg issu de la dolomie dans le cycle biologique et sa rétention sur le moyen à long terme dans le système sol/plante. Cependant, une partie importante du Ca et Mg apporté par amendement n'est pas immobilisé dans l'écosystème (lixiviation hors du profil de sol), probablement car l'adéquation entre la libération d'éléments par dissolution du produit et la capacité d'immobilisation de l'écosystème n'est pas optimale. Il semble néanmoins que la fraction de l'apport qui se maintient dans l'écosystème, peut l'être durablement grâce au cycle biologique.

Enfin, pour les sites amendés avec du carbonate de calcium, les approches classiques montrent une diminution de la teneur en Mg et K échangeable dans les horizons de surface

des sols et des concentrations foliaires en Mg sur le long terme, suggérant un déséquilibre nutritionnel induit par l'amendement. Dans le même temps, une diminution des δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols et des feuilles est observée dans ces placettes, suggérant que le produit apporté contient une petite quantité de Mg et/ou que le cycle du Mg change après l'amendement, notamment pour faire face à la faible disponibilité en Mg (*e.g.* taux de minéralisation, stratégie de nutrition des arbres).

3. Apports et limites de l'utilisation des outils isotopiques

Des études précédentes ont déjà montré l'intérêt de l'approche isotopique pour l'étude des cycles du Ca et du Mg (Page *et al.*, 2008; Cenki-Tok *et al.*, 2009; Bolou-Bi *et al.*, 2010; Holmden and Bélanger, 2010; Bolou-Bi *et al.*, 2012) et de l'effet de l'amendement (Kim, 2007; Bolou-Bi *et al.*, 2016) dans les écosystèmes forestiers. Cependant certaines limites à l'utilisation de cette approche sont à prendre en considération.

3.1. Traceurs de sources : isotopie Mg, Ca et Sr

Magnésium. L'ensemble des produits d'amendement utilisés dans cette étude n'a pas été analysé (produit non disponible pour certains sites). La composition isotopique en Mg du produit d'amendement a été mesurée à Potées (δ^{26}Mg = -1,60 ‰) et à Humont (δ^{26}Mg = -1,56 ‰). Ces compositions isotopiques sont proches de celle mesurée par Bolou-Bi *et al.* (2016) sur une dolomie (δ^{26}Mg = -1,75 ‰) et sont dans la gamme de variation rapportée dans la littérature pour la dolomie : -2,5 ‰ à -1 ‰ (Brenot *et al.*, 2008; Jacobson *et al.*, 2010). Dans cette étude, les δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols (0-15cm) et des humus de nos placettes témoins se situent entre - 0.9 ‰ et -0.3 ‰ sur toute la période d'étude et sont donc toujours plus élevés que ceux des produits d'amendement, alors que les δ^{26}Mg des feuilles (- 1,4 ‰ à -0,4 ‰) chevauchent parfois légèrement les δ^{26}Mg des produits apportés. Les variations isotopiques du Mg entre les placettes témoins et amendées ont donc pu être utilisées pour explorer le devenir du Mg libéré par le produit d'amendement dans le système sol/plante et confirmer que les variations de compositions élémentaires Mg étaient bien dues à l'incorporation du produit d'amendement dans l'écosystème forestier.

Contrairement à la dolomie, les carbonate de calcium ont une teneur en Mg très faible ($MgCO_3$ < 5%) et leurs δ^{26}Mg sont compris entre -5 ‰ et -4 ‰ (Galy *et al.*, 2002). En considérant que la dissolution des carbonates n'induit pas de fractionnement du Mg (les sols et humus étudiés sont acides, et la dissolution doit être rapide et totale) (Brenot *et al.*, 2008), le δ^{26}Mg du Mg

libéré par la dissolution des carbonates apportés est probablement proche du δ^{26}Mg des carbonates. Sur le site de Darney, une diminution des δ^{26}Mg du réservoir échangeable des sols (0-15 cm) et des feuilles est observé sur les placettes amendées en l'absence de variation de la concentration en Mg dans ces compartiments. L'hypothèse avancée précédemment pour expliquer ce constat est qu'un faible apport en Mg avec une composition isotopique très enrichie en ^{24}Mg a pu contribuer à la constitution du réservoir de Mg échangeable du sol.

Calcium. Les compositions isotopiques du Ca dans les différents compartiments de l'écosystème ont été mesurées uniquement pour le site des Potées. La dolomie a une composition isotopique en Ca (δ^{44}Ca = 0,54 ‰) proche de celle des différents compartiments de l'écosystème forestier, en particulier du réservoir échangeable des sols (δ^{44}Ca = 0,50±0,10 ‰). Ainsi, malgré l'observation d'une augmentation de la concentration en Ca dans le réservoir échangeable des sols, les feuilles et les humus sur ce site, l'isotopie ne permet pas de clairement mettre en évidence l'incorporation ou non du Ca issu du produit d'amendement dans le système sol/plante.

Les matériaux parentaux des sols du site des Potées sont des schistes et des limons des plateaux. La signature des schistes rapportée dans la littérature (δ^{44}Ca ≈ 0,6 ‰) est proche de celle de la dolomie apportée ; la signature des limons des plateaux n'est pas connue. Sur le site des Potées, il n'a pas été possible d'acquérir de données isotopiques préliminaires δ^{44}Ca sur le produit et les matériaux parentaux. Les gammes de variation des δ^{44}Ca étant larges, nous conseillons pour ce système isotopique une pré-étude (produit matériau parentaux) avant son utilisation pour tracer le devenir de l'amendement dans l'écosystème forestier.

Strontium. Il n'y a pas de fractionnement isotopique du Sr lors de processus biologiques, ce qui en fait un bon traceur de source. Les compositions isotopiques du Sr dans les différents compartiments de l'écosystème ont été mesurées uniquement pour le site des Potées. Comme pour le Mg, la composition isotopique en Sr de la dolomie (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,707818±0,000006) et des différents compartiments étudiés (^{87}Sr/^{86}Sr > 0,710) sont distincts. Cela a permet de suggérer que l'augmentation des concentrations en Ca dans le réservoir échangeable des sols et dans les feuilles provient de l'incorporation du Ca issu du produit d'amendement dans le système sol/plante.

Cependant, bien qu'ayant des propriétés physico-chimiques similaires (groupe des alcalino-terreux), il faut noter que le Sr et le Ca sont des éléments dont l'intensité de la contribution peut

être différente vis-à-vis de certains processus (*e.g.* variation du rapport Sr/Ca lors du prélèvement par la plante). L'isotopie du Sr est un outil puissant pour tracer les sources de Sr, qui est un analogue du Ca, mais ne donne qu'une indication sur le cycle du Ca (contrairement à l'isotopie Ca).

3.2. Traceurs de processus : isotopie Mg et Ca

Les variations isotopiques du Mg et du Ca entre les différents compartiments de l'écosystème sont en accord avec les fractionnements isotopiques déjà connus dans la littérature. Aussi bien pour le Mg que pour le Ca, les différences de compositions isotopiques entre le réservoir échangeable des sols et les feuilles sont probablement le résultat du fractionnement isotopique qui se produit lors du prélèvement racinaire et/ou du transport dans la plante. Des différences de compositions isotopiques entre les feuilles et les humus ont aussi été observées. Les variations isotopiques lors des processus de décomposition de la litière ont rarement été rapportés dans la littérature pour ces éléments. Or, les différences de compositions isotopiques observées dans cette étude suggèrent l'existence d'un ou plusieurs processus de fractionnement isotopique du Mg en lien avec la décomposition et/ou la stabilisation de la matière organique et les compositions élémentaires seules ne permettent pas d'étudier ces processus aussi finement.

L'approche isotopique suggère également que la dynamique du Mg dans l'écosystème suite à l'apport d'amendement peut être légèrement modifiée. Sur le site de Darney, suite à l'apport de carbonate de calcium, bien que les variations isotopiques observées puissent être expliquées par un faible apport de Mg dans le produit d'amendement (δ^{26}Mg <-4.5‰), la diminution de la concentration en Mg et du δ^{26}Mg dans le réservoir échangeable des sols pourraient provenir d'une intensification du prélèvement racinaire du Mg. En effet, les résultats obtenus montrent une augmentation de la croissance de la biomasse et de la concentration en nutriments dans les feuilles sur la placette amendée de ce site, laissant supposer que l'arbre prélève une quantité plus importante de Mg au niveau racinaire. De même à Potées, l'approche isotopique suggère que la dynamique du Ca dans l'écosystème suite à l'apport de dolomie peut être modifiée. Les δ^{44}Ca du réservoir échangeable des horizons profonds du sol augmente en effet fortement après l'amendement.

3.3. Recommandations sur l'échantillonnage

La majorité des échantillons étudiés n'ont pas été prélevés en vue de faire des analyses isotopiques. Au cours de cette étude, il est apparu que les dates de prélèvement jouent un rôle

important sur la composition isotopique obtenue. En effet, l'échantillon foliaire de 2004 du site des Potées a été prélevé plus tôt dans la saison de végétation que les échantillons foliaires des autres années sur ce site. Cet échantillon a un δ^{26}Mg plus élevé et un δ^{44}Ca plus bas que les échantillons des autres années et il est possible que le δ^{26}Mg et le δ^{44}Ca varient largement dans les feuilles au cours de la saison de végétation. Un échantillonnage rigoureux tenant compte du stade phénologique est donc conseillé, le nombre d'échantillon dédié à l'isotopie étant de plus souvent très limité (coût temporel, humain et financier élevé). Par ailleurs, une variabilité importante des compositions isotopiques a parfois été mise en évidence dans certaines placettes étudiées, mais il n'est pas possible de différencier la variabilité temporelle de la variabilité spatiale. Les échantillons dédiés à l'isotopie sont tous des composites réalisés à l'échelle de la placette et ils intègrent donc de ce fait une part de la variabilité spatiale présente. Il apparait néanmoins important à l'avenir de caractériser plus finement la variabilité spatiale des compositions isotopiques, même si ce travail a un cout élevé.

Cette étude montre que l'amendement impacte le plus fortement l'écosystème forestier dans les 10 à 15 premières années suivant l'apport. Par ailleurs, une partie importante du produit est perdue hors du système sol/plante par lixiviation. Afin de mieux suivre la dynamique du produit d'amendement dans l'écosystème, à la fois en élémentaire et en isotopie, il est conseillé de densifier les échantillonnages pendant les 10-15 années suivant l'apport d'amendement, puis de relâcher le pas de temps. Il serait également pertinent d'inclure d'autres compartiments (*e.g.* solution du sol, racines, chute de litière) pour mieux caractériser les cycles du Mg et du Ca et les modifications induites par l'amendement. Des déterminations isotopiques sur ces compartiments permettraient notamment d'étudier plus finement les processus en jeu.

Conclusion :

Pour pouvoir tracer le produit d'amendement dans l'écosystème forestier, il faut idéalement pouvoir s'assurer lors d'une étude préliminaire que la différence de composition isotopique entre le produit d'amendement et le reste de l'écosystème forestier est suffisamment grande pour pouvoir observer des variations de compositions isotopiques marquées (c'est-à-dire supérieures aux variations spatio/temporelles observées et à la précision analytique). Il faut également tenir compte de la quantité de produit apporté par rapport au stock initialement présent dans l'écosystème forestier

(plus la différence de composition isotopique est grande, plus la quantité a apportée peut être faible pour observer une différence de composition isotopique).

L'isotopie du Mg et du Ca a permis de compléter l'étude des processus mis en jeu dans les cycles de ces deux éléments dans l'écosystème forestier et de préciser leur modification suite à un apport d'amendement. Cet outil complète les approches conventionnelles par une observation plus fine mais les campagnes de prélèvement doivent tenir compte de la sensibilité de cette approche (différences isotopiques entre les produits d'amendement et l'écosystème, date de prélèvement). De plus, la caractérisation isotopique des différents compartiments de l'écosystème (incluant les solutions, les litières fraichement tombées, les racines) et sources potentielles (dépôts atmosphériques) est importante pour mieux identifier et hiérarchiser les différents flux et processus potentiellement mis en œuvre dans l'écosystème forestier.

Les systèmes isotopiques utilisés dans cette étude (Mg, Ca et Sr) sont complémentaires pour la compréhension des cycles du Ca et du Mg, notamment parce que le Mg et le Ca n'ont pas le même rôle dans les écosystèmes forestiers et n'empruntent pas toujours les mêmes chemins entre ses compartiments.

4. Conclusions générales

4.1. Réponses aux hypothèses

L'objectif principal de cette thèse était d'améliorer notre compréhension des cycles biogéochimiques du Ca et du Mg et des modifications induites par un amendement calco-magnésien. Les principaux résultats obtenus pendant cette étude sont synthétisés dans la Fig. 74 et ont permis de répondre aux questionnements scientifiques et hypothèses listées ci-dessous.

1. Quelle est l'évolution de la fertilité chimique des sols et de la nutrition foliaire sur le long terme dans les écosystèmes témoins étudiés ?

Hypothèse 1 :

Une acidification marquée, accompagnée d'une déminéralisation des sols et une dégradation de la nutrition foliaire est perceptible sur la période d'étude pour ces cinq écosystèmes pauvres chimiquement.

➔ Une déminéralisation des sols est mise en évidence sur la période d'étude pour les écosystèmes forestiers étudiés dans ce travail. Les indicateurs utilisés dans cette étude (pH_{eau},

CEC, S/T et Al échangeable) ne permettent pas de statuer sur l'occurrence ou non d'un processus d'acidification marquée. Les concentrations foliaires (Ca, Mg, K, P) des peuplements sont sous les seuils optimaux, quel que soit le site considéré, et une dégradation du statut nutritionnel des peuplements est constaté pour certains éléments sur la période d'étude : une diminution des concentrations en Mg et K est observée sur les sites suivis les plus anciens (Fougères et Darney) et une diminution des concentrations en P est observée sur l'ensemble des sites.

Hypothèse 2 :

Dans ces écosystèmes pauvres chimiquement, la composante BIO des cycles biogéochimiques est prépondérante, le cycle biologique permettant le maintien des nutriments dans le système sol/plante.

➔ Les concentrations en Ca et Mg échangeables montrent des accumulations à la surface des profils de sol sur l'ensemble des sites étudiés et les variations de composition isotopique mesurées au sein de chaque site semblent largement influencées par le cycle biologique. Ces résultats suggèrent l'importance de la composante biologique des cycles biogéochimiques du Ca et du Mg dans ces écosystèmes à faible réserves en Ca et Mg échangeables.

2. Quel est l'impact de l'amendement sur le fonctionnement de l'écosystème forestier ?

Hypothèse 3 :

L'amendement permet d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques des sols (e.g. pH, S/T), la croissance et le statut nutritionnel des peuplements sur le long terme (> 40ans).

➔ Nos résultats confirment que l'amendement avec des carbonates contribue à réduire l'acidité du sol et améliore la fertilité chimique du sol à moyen voir long terme. Les améliorations sont principalement observées dans le réservoir échangeable du sol (0-15 cm) et même si l'amendement améliore également les propriétés chimiques du sol dans les horizons plus profonds, l'intensité des effets diminue rapidement avec la profondeur. L'amendement améliore aussi la minéralisation des humus et augmente les concentrations des éléments apportés dans ce compartiment. En conséquence, la croissance est améliorée dans les 10 premières années suivant l'amendement et la nutrition foliaire est améliorée sur le long terme.

Hypothèse 4 :

L'apport d'amendement modifie de nombreux processus opérants à l'interface sol/plante/humus et contribue ainsi à dynamiser le cycle biologique.

➔ Les résultats obtenus montrent suite à l'amendement une augmentation des concentrations en Ca et/ou Mg pour l'ensemble des compartiments étudiés de l'écosystème, une immobilisation plus forte du Ca et Mg dans la biomasse arborée, une amélioration de la nutrition foliaire pouvant de fait impacter la qualité des litières fraiches et une amélioration de la dégradation de la matière organique des humus. Une modification des prélèvements racinaires (intensité, localisation) est également suspectée sur certain site, notamment par les approches isotopiques. L'amendement modifie donc de nombreux processus au sein des écosystèmes étudiés et contribue à dynamiser le cycle biologique.

Hypothèse 5 :

Un apport $CaCO_3$ en comparaison d'un apport $Ca/MgCO_3$ entraine des différences de fonctionnement des écosystèmes.

➔Les résultats ont mis en évidence que les sites amendés avec un carbonate de calcium présentent une augmentation des teneurs en Ca dans les sols (échangeables), les humus et la végétation, alors que les sites amendés avec de la dolomie présentent une augmentation conjointe des teneurs en Ca et Mg. Une diminution du Mg et K échangeables des sols est également observée sur les sites amendés avec un carbonate de calcium (Fougères et Darney), ainsi que des teneurs en Mg foliaire. Les deux traitements touchent les mêmes processus (*e.g.* minéralisation des humus), mais le fonctionnement de l'écosystème qui en résulte peut être diffèrent en fonction des niveaux de Ca et Mg apportés (e.g. dégradation de la nutrition foliaire en Mg si carbonate apporté et développement possible de stratégie par l'arbre pour tenter de pallier au problème).

3. Quel est le devenir des éléments issus du produit d'amendement dans l'écosystème ?

Hypothèse 6 :

Les éléments apportés par l'amendement sont incorporés de façon durable dans le sol, l'humus et la végétation.

➔ Notre étude a permis de montrer que les éléments apportés par l'amendement sont retenus sur le moyen terme dans le sol. Une part importante du produit apporté semble perdue pour l'écosystème par drainage. Sur le long terme la part la plus importante retrouvée dans l'écosystème est immobilisée dans la végétation. Les éclaircies et coupes contribuent donc également sur le moyen à long terme à la perte des éléments apportés par l'amendement.

Hypothèse 7 :

Le cycle biologique est un acteur important du maintien durable des éléments apportés par amendements dans le système sol/plante.

➔ Cette étude suggère que le cycle biologique permet de maintenir sur le moyen voir long terme (> 40 ans) une partie des éléments apportés par l'amendement dans le système sol/plante, ce qui permet entre autres de préserver l'amélioration de la nutrition des arbres en Ca et/ou Mg.

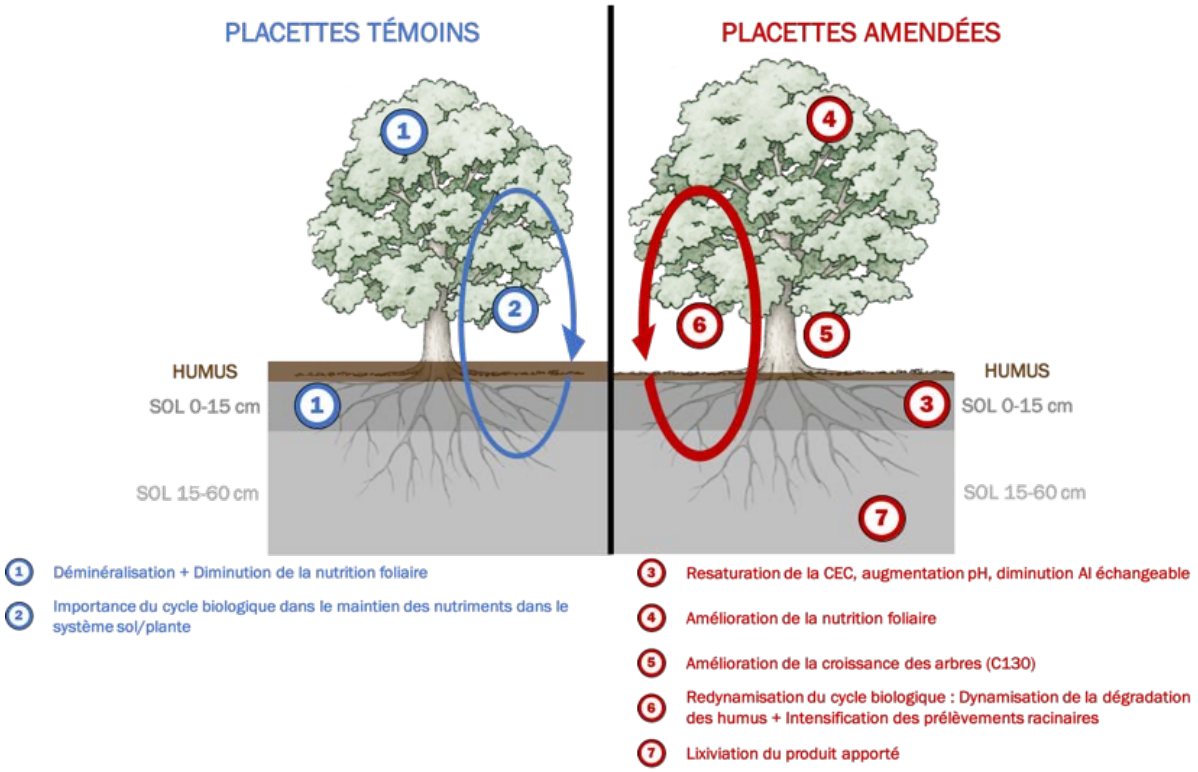


Fig. 74 : Synthèse des observations de cette étude sur les placettes témoins et amendées.

4.2. Conseils aux gestionnaires forestiers

Nos résultats montrent qu'un amendement raisonné est une alternative possible pour assurer la durabilité des écosystèmes forestiers à très faible fertilité minérale, pouvant présenter des carences nutritionnelles. Nous recommandons d'effectuer un diagnostic de fertilité avant l'apport d'amendement afin de connaître les éléments limitants et d'ajuster la quantité de produit utilisé. Les propriétés des produits, notamment l'anion associé (carbonate, sulfate, ...), sont également essentielles pour limiter la lixiviation au cours du temps des éléments apportés. L'utilisation de roches silicatées au lieu de roches carbonatées et l'application de plus petites doses étalées dans le temps pourraient également limiter la lixiviation des éléments apportés.

References

Balland-Bolou-Bi, C., Poszwa, A., 2012. Effect of calco-magnesian amendment on the mineral weathering abilities of bacterial communities in acidic and silicate-rich soils. Soil Biology and Biochemistry 50, 108-117.

Battles, J.J., Fahey, T.J., Driscoll, C.T., Blum, J.D., Johnson, C.E., 2014. Restoring Soil Calcium Reverses Forest Decline. Environmental Science & Technology Letters 1, 15-19.

Bedel, L., 2015. Approche isotopique pour tracer la dynamique des éléments dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain développés sur des sols polycycliques. In.

Belkacem, S., Nys, C., 1997. Effects of liming and gypsum regimes on chemical characteristics of an acid forest soil and its leachates. In, Annales des sciences forestières. EDP Sciences, pp. 169-180.

Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., Lundgaard, K.L., 2005. Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from 26Al-26Mg chronometry. The Astrophysical Journal Letters 632, L41.

Black, J.R., Epstein, E., Rains, W.D., Yin, Q.Z., Casey, W.H., 2008. Magnesium-isotope Fractionation During Plant Growth. Environmental Science and Technology 42, 7831-7836.

Bolou Bi, E., 2009. Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium: approche isotopique. Université Henri Poincaré, Nancy 286.

Bolou-Bi, B.E., Dambrine, E., Angeli, N., Pollier, B., Nys, C., Guerold, F., Legout, A., 2016. Magnesium Isotope Variations to Trace Liming Input to Terrestrial Ecosystems: A Case Study in the Vosges Mountains. Journal of Environmental Quality 45, 276-284.

Bolou-bi, E., 2009. Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium: Approche isotopique. In. Nancy 1.

Bolou-Bi, E., Poszwa, A., Leyval, C., Vigier, N., 2010. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2523-2537.

Bolou-Bi, E., Vigier, N., Brenot, A., Poszwa, A., 2009. Magnesium Isotope Compositions of Natural Reference Materials. Geostand. Geoanal. Res. 33, 95-109.

Bolou-Bi, E.B., Vigier, N., Poszwa, A., Boudot, J.-P., Dambrine, E., 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). Geochimica et Cosmochimica Acta 87, 341-355.

Bonneau, M., 1995. Fertilisation des forêts dans les Pays tempérés. ENGREF, Nancy. Francia.

Brenot, A., Cloquet, C., Vigier, N., Carignan, J., France-Lanord, C., 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 5070-5089.

Burke, M.K., Raynal, D.J., 1998. Liming influences growth and nutrient balances in sugar maple (Acer saccharum) seedlings on an acidic forest soil. Environmental and Experimental Botany 39, 105-116.

Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.D., Pierret, M.C., Viville, D., Bagard, M.L., Stille, P., 2009. The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 2215-2228.

Clivot, H., Pagnout, C., Aran, D., Devin, S., Bauda, P., Poupin, P., Guérold, F., 2012. Changes in soil bacterial communities following liming of acidified forests. Applied Soil Ecology 59, 116-123.

Cobert, F., Schmitt, A.-D., Bourgeade, P., Labolle, F., Badot, P.-M., Chabaux, F., Stille, P., 2011. Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 5467-5482.

Court, M., van der Heijden, G., Didier, S., Nys, C., Richter, C., Pousse, N., Saint-André, L., Legout, A., 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 Ecol Manag 409, 872-889.

De Villiers, S., Dickson, J., Ellam, R., 2005. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. Chemical Geology 216, 133-142.

Forey, E., Trap, J., Aubert, M., 2015. Liming impacts Fagus sylvatica leaf traits and litter decomposition 25 years after amendment. Forest Ecol Manag 353, 67-76.

Galy, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L., O'Nions, R.K., 2002. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. Earth and Planetary Science Letters 201, 105-115.

Hindar, A., 2005. Whole-catchment application of dolomite to mitigate episodic acidification of streams induced by sea-salt deposition. Sci. Total Environ. 343, 35-49.

Holmden, C., Bélanger, N., 2010. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 995-1015.

Homan, C., Beier, C., McCay, T., Lawrence, G., 2016. Application of lime (CaCO3) to promote forest recovery from severe acidification increases potential for earthworm invasion. Forest Ecol Manag 368, 39-44.

Huettl, R.F., 1989. Liming and fertilization as mitigation tools in declining forest ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution 44, 93-118.

Jabiol, B., Lévy, G., Bonneau, M., Brêthes, A., 2009. Comprendre les sols pour mieux gérer les forêts. Contraintes et fragilités des sols, choix des essences, précautions sylvicoles, améliorations. AgroParis Tech ENGREF, Nancy, France.

Jacobson, A.D., Zhang, Z., Lundstrom, C., Huang, F., 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota. Earth and Planetary Science Letters 297, 446-452.

Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2001. The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. Biogeochemistry 53, 51-77.

Kim, H.J., 2007. Evaluating the effects of forest liming in Appalachian watersheds: Chemistry and multi-isotope approaches. The Pennsylvania State University.

Kimmig, S.R., Holmden, C., Bélanger, N., 2018. Biogeochemical cycling of Mg and its isotopes in a sugar maple forest in Québec. Geochimica et Cosmochimica Acta.

Ljungström, M., Nihlgård, B., 1995. Effects of lime and phosphate additions on nutrient status and growth of beech (Fagus sylvatica L.) seedlings. Forest Ecol Manag 74, 133-148.

Löfgren, S., Cory, N., Zetterberg, T., Larsson, P.-E., Kronnäs, V., 2009. The long-term effects of catchment liming and reduced sulphur deposition on forest soils and runoff chemistry in southwest Sweden. Forest Ecol Manag 258, 567-578.

Long, R.P., Bailey, S.W., Horsley, S.B., Hall, T.J., Swistock, B.R., DeWalle, D.R., 2015. Long-Term Effects of Forest Liming on Soil, Soil Leachate, and Foliage Chemistry in Northern Pennsylvania. Soil Science Society of America Journal 79, 1223-1236.

Marschner, B., Waldemar Wilczynski, A., 1991. The effect of liming on quantity and chemical composition of soil organic matter in a pine forest in Berlin, Germany. Plant and Soil 137, 229-236.

Mavromatis, V., Prokushkin, A.S., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Korets, M.A., 2014. Magnesium isotopes in permafrost-dominated Central Siberian larch forest watersheds. Geochimica et Cosmochimica Acta 147, 76-89.

Meiwes, K.J., Mindrup, M., Khanna, P.K., 2002. Retention of Ca and Mg in the forest floor of a spruce stand after application of various liming materials. Forest Ecol Manag 159, 27-36.

Moore, J.-D., Ouimet, R., Duchesne, L., 2012. Soil and sugar maple response 15years after dolomitic lime application. Forest Ecol Manag 281, 130-139.

Moore, J.D., Ouimet, R., 2014. Effects of two types of Ca fertilizer on sugar maple nutrition, vigor and growth after 7 years. Forest Ecol Manag 320, 1-5.

Opfergelt, S., Burton, K.W., Georg, R.B., West, A.J., Guicharnaud, R.A., Sigfusson, B., Siebert, C., Gislason, S.R., Halliday, A.N., 2014. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. Geochimica et Cosmochimica Acta 125, 110-130.

Ouimet, R., Moore, J.D., 2015. Effects of fertilization and liming on tree growth, vitality and nutrient status in boreal balsam fir stands. Forest Ecol Manag 345, 39-49.

Pabian, S.E., Ermer, N.M., Tzilkowski, W.M., Brittingham, M.C., 2012. Effects of Liming on Forage Availability and Nutrient Content in a Forest Impacted by Acid Rain. PLoS One 7, 10.

Page, B., Bullen, T., Mitchell, M., 2008. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. Biogeochemistry 88, 1-13.

Pogge von Strandmann, P.A.E., James, R.H., van Calsteren, P., Gislason, S.R., Burton, K.W., 2008. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. Earth and Planetary Science Letters 274, 462-471.

Ponette, Q., Belkacem, S., Nys, C., 1996. Ion dynamics in acid forest soils as affected by addition of Ca fertilizers. Geoderma 71, 53-76.

Ponette, Q., Dufey, J., Weissen, F., 1997. Downward movements of dolomite, kieserite or a mixture of CaCO 3 and kieserite through the upper layers of an acid forest soil. Water, Air, & Soil Pollution 95, 353-379.

Ranger, J., Ahamed, D.M., Gelhaye, D., 1994. Effet d'un amendement calco-magnésien associé ou non à une fertilisation, sur le cycle biogéochimique des éléments nutritifs dans une plantation d'épicéa commun (Picea abies Karst) dépérissante dans les Vosges. In, Annales des sciences forestières. EDP Sciences, pp. 455-475.

Rizvi, S.H., Gauquelin, T., Gers, C., Guerold, F., Pagnout, C., Baldy, V., 2012. Calcium-magnesium liming of acidified forested catchments: Effects on humus morphology and functioning. Applied Soil Ecology 62, 81-87.

Schmitt, A.-D., 2016. Earth-surface Ca isotopic fractionations. In, Calcium Stable Isotope Geochemistry. Springer, pp. 145-172.

Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F., 2012. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. Comptes Rendus Geoscience 344, 704-722.

Teng, F.-Z., Wadhwa, M., Helz, R.T., 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle. Earth and Planetary Science Letters 261, 84-92.

Tipper, E.T., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., White, A.F., 2010. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: evidence from Santa Cruz, California. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3883-3896.

Toutain, F., Diagne, A., Le Tacon, F., 1993. Effets d'apports de calcium et de divers éléments majeurs sur le fonctionnement d'un écosys-tème forestier acide de l'est de la France. Forêts et Amendements calcaires, Inra-CRF Nancy, 35-48.

van der Heijden, G., Dambrine, E., Pollier, B., Zeller, B., Ranger, J., Legout, A., 2015. Mg and Ca uptake by roots in relation to depth and allocation to aboveground tissues: results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. Biogeochemistry 122, 375-393.

van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Mareschal, L., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., 2013. Assessing Mg and Ca depletion from broadleaf forest soils and potential causes – A case study in the Morvan Mountains. Forest Ecol Manag 293, 65-78.

van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Ranger, J., Dambrine, E., 2014. The dynamics of calcium and magnesium inputs by throughfall in a forest ecosystem on base poor soil are very slow and conservative: evidence from an isotopic tracing experiment (26Mg and 44Ca). Biogeochemistry 118, 413-442.

Westling, O., Zetterberg, T., 2007. Recovery of acidified streams in forests treated by total catchment liming. Water, Air, & Soil Pollution: Focus 7, 347-356.

Wiechert, U., Halliday, A.N., 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 256, 360-371.

Wilmot, T.R., Ellsworth, D.S., Tyree, M.T., 1996. Base cation fertilization and liming effects on nutrition and growth of Vermont sugar maple stands. Forest Ecol Manag 84, 123-134.

Young, E.D., Galy, A., 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In: Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarede, F. (Eds.), Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Mineralogical Soc America, Washington, pp. 197-230.

ANNEXES

Annnexe 1 :

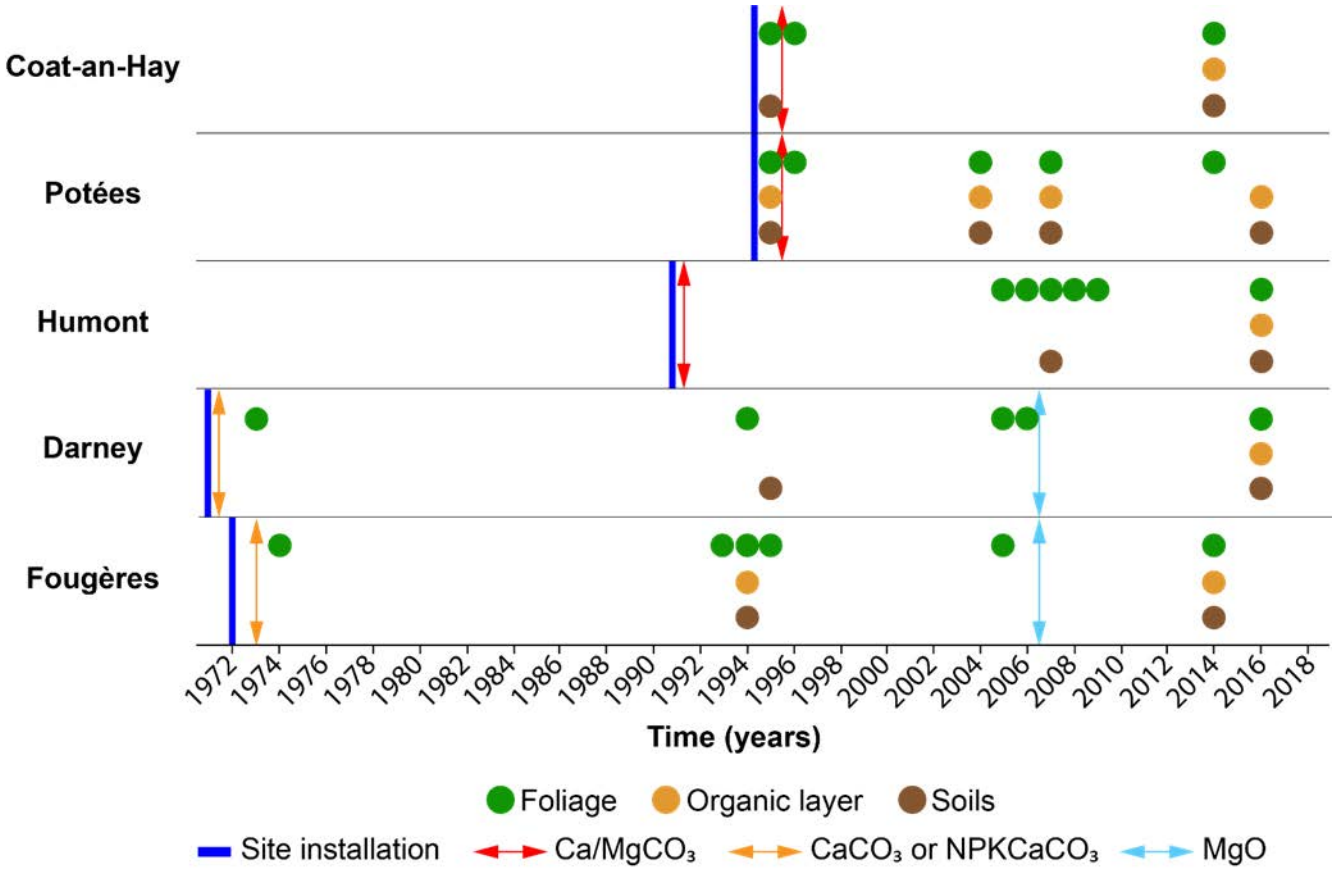


Fig. S1: Summary of site installation, liming operation and sampling dates for the five study sites.

Table S2: Description of references used in Fig 5 reporting $CaCO_3$ or $Ca/MgCO_3$ liming effects on Mg and/or Ca (a) foliar concentrations and (b) soil exchangeable pools.

a)

Sites	Locations	References	Liming products	Amount ($t.ha^{-1}$)	Tree types	Time after liming (years)
Eawy forest	France	Forey *et al.* (2015)	$CaCO_3$	7	Beech	25
Wood lake watershed	USA	Melvin *et al.* (2013)	$CaCO_3$	7	Beech, Red Maple, Red Spruce, Striped maple, Sugar maple, Yellow birch and Other	21
Duchesnay	Canada	Moore *et al.* (2012)	$Ca/MgCO_3$	0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 and 50	Sugar Maple	15
Vosges mountain	France	Bolou-Bi et al. (2016)	$Ca/MgCO_3$	2.8	Fir, Beech and Spruce	0, 3, 6 and 10
Susquehannock state forest	USA	Long et al. (2015)	$Ca/MgCO_3$	22.4	Sugar Maple and Black cherry	10 and 21
Duchesnay	Canada	Moore *et al.* (2014)	$CaCO_3$	1, 2 and 4	Sugar Maple	7
Moshannon state forest	USA	Pabian et al. (2012)	$Ca/MgCO_3$	4.5	Oak, Red Maple and Other trees	0, 1 and 5

b)

Sites	Locations	References	Liming products	Amount ($t.ha^{-1}$)	Sampling horizon (cm)	Time after liming (years)
Eawy forest	France	Forey *et al.* (2015)	$CaCO_3$	7	0-10	26-27
Humont	France	Rineau and Garbaye (2009)	$Ca/MgCO_3$	757 kg/ha CaO, 380 kg/ha MgO	0-18	16
Duchesnay	Canada	Moore *et al.* (2012)	$Ca/MgCO_3$	0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 and 50	0-10	15
Vosges mountain	France	Bolou-Bi et al. (2016)	$Ca/MgCO_3$	2.8	0-15	3, 7 and 10
Honnegada lake	USA	Homan et al. (2016)	$CaCO_3$	1.4, 4.8	0-20	1
Laurentian highlands	Canada	Ouimet et al. (2015)	$Ca/MgCO_3$	1, 2, 4	0-15	7

🖖 *« Longue vie et prospérité »*

Spock

Résumé

De nombreux écosystèmes forestiers français sont développés sur des sols acides et pauvres en éléments nutritifs. Dans de nombreux contextes, la fertilité minérale de ces sols forestiers se dégrade lentement, en lien notamment avec des pressions extérieures passées ou actuelles (*e.g*. diminution des apports atmosphériques de nutriments, augmentation des exportations de biomasse). Ce constat préoccupe la communauté forestière et des solutions de restauration/remédiation sont souvent envisagées. L'amendement avec un produit carbonaté est une pratique connue pour réduire l'acidité du sol, améliorer le fonctionnement global de l'écosystème et compenser les pertes de nutriments causées par la récolte de biomasse. Cependant, les effets de l'amendement sur les processus et le cycle biogéochimique du calcium et magnésium dans les écosystèmes forestiers sont peu connus à ce jour.

Cette étude se focalise sur le devenir du magnésium et du calcium provenant de la dissolution des produits d'amendement dans cinq hêtraies situées dans le nord de la France sur une période allant jusqu'à 45 ans après l'apport. Pour cela, les approches élémentaires « conventionnelles » ont été combinées avec une approche multi-isotopique ($^{26/24}$Mg, $^{44/40}$Ca et $^{87/86}$Sr).

Les données provenant des parcelles témoins mesurées tout au long de la période d'étude suggèrent, quel que soit le site considéré, que les pools échangeables de cations nutritifs dans le sol ont diminué sur les dernières décennies et que cette tendance, associée à la faible richesse chimique du sol, se reflète dans la nutrition foliaire (Ca, Mg, K, P).

En comparaison des placettes témoins, les pools échangeables de Mg et de Ca dans l'horizon 0-40 cm du sol ont augmenté dans les placettes amendées durant la première décennie après l'amendement, mais les différences s'estompent après 20 à 30 ans. Cependant, l'effet de l'amendement sur la nutrition des arbres est encore observé 40 ans après l'apport, très probablement parce que le cycle biologique de ces éléments a été dynamisé par l'amendement. La réponse des écosystèmes à l'amendement varie d'un site à l'autre, en fonction de la nature du produit ($CaCO_3$ ou Ca-$MgCO_3$) et du niveau de richesse chimique initial du sol, les sites les plus pauvres chimiquement enregistrant les réponses les plus marquées.

Les variations naturelles des rapports isotopiques du Mg, Ca et Sr, en complément des approches conventionnelles, mettent en évidence l'importance de la composante Bio des cycles biogéochimiques du Ca et Mg dans ces hêtraies à faible fertilité minérale. Ces outils isotopiques ont également permis de démontrer l'incorporation durable de Ca et Mg issus des produits d'amendement dans leur cycle biologique respectif et de mettre en évidence des modifications de fonctionnement biogéochimique des écosystèmes suite à l'amendement.

Mots clés : Cycles biogéochimiques, écosystèmes forestiers, calcium, magnésium, amendement, isotope stable

Summary

In France, many forest ecosystems grow on acidic and nutrient poor soils. In numerous cases, the chemical fertility of forest soils is slowly degrading due to increasing external pressures (*e.g*. decreasing atmospheric inputs, increasing biomass exportations) and is a growing concern in the international forest community. Forest management often must resort to restauration/remediation practices to ensure the sustainability of the ecosystem. Forest liming with a carbonate product is a known practice to reduce soil acidity, globally improve the ecosystem functioning and compensate nutrient losses caused by biomass harvest and exportation. However, our understanding of the effects of liming on magnesium and calcium biogeochemical processes and cycling in forest ecosystems is still incomplete.

This study focuses on the fate of magnesium and calcium originating from the dissolution of liming products in the soils and trees of five beech forests located in Northern France over a period up to 45 years. In order to do so, "conventional" total-element approaches were combined with a multi-isotopic approach ($^{26/24}$Mg, $^{44/40}$Ca et $^{87/86}$Sr).

At all five sites, the data measured in control plots throughout the study period suggest that the exchangeable pools of nutrient cations in the soil has decreased over the last several decades and that this trend, together with the low chemical fertility level of the soil, was reflected in foliar nutrition (Ca, Mg, K, P). Compared to the control plots, soil exchangeable pools of Mg and Ca in the 0-40cm layer in the limed plots increased during the first decade after liming but differences were no longer observable in soil pools after 20 to 30 years. However, the effect of liming on tree nutrition was still observed after 40 years, most probably because the biological cycling of these elements was enhanced by the lime input. The ecosystem response to the lime input varied between sites depending on the nature of the liming product ($CaCO_3$ or Ca-$MgCO_3$) and the initial chemical fertility level of the soil, the poorest sites showing the strongest responses.

The natural variations of Mg, Ca and Sr isotopic ratios combined with conventional approaches highlight the importance of the BIO component of the biogeochemical cycling of Mg and Ca in the studied low chemical fertility beech forests. These isotopic tools also enabled to show the long-lasting incorporation of the Mg and Ca released from the liming product in the biological cycle and highlight the changes in the biogeochemical functioning of these forest ecosystems after the liming operation.

Keywords: Biogeochemical cycles, forest ecosystems, calcium, magnesium, liming, stable isotope