



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-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

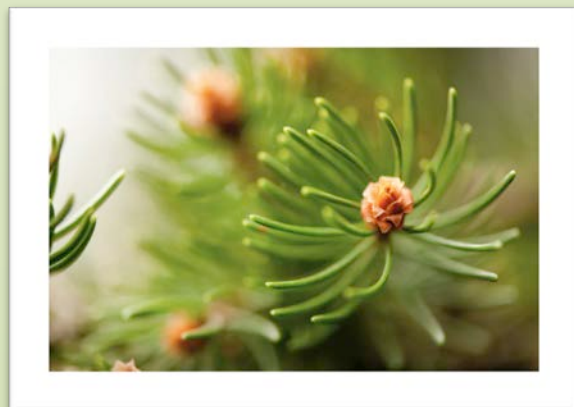
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

RAPPORT DE STAGE

Cycle biogéochimique du potassium sur le site expérimental de Skogaby : une approche par mesures du rapport K/Rb



Photographies de couverture :

En haut à gauche : aiguilles d' épicéa commun (*Picea abies*) par Trond Hynne

En haut à droite : forêts d' épicéas communs (*Picea abies*) par Tore Thiis Fjeld

En bas à gauche : écorce d' un épicéa commun (*Picea abies*) par Arthur Chapman

En bas à droite : aiguilles d' épicéa commun (*Picea abies*) par Ivo M. Vermeulen



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Faculté des Sciences et Technologies

Master 2 Géosciences, Planètes, Ressources et Environnements (G.P.R.E)

Spécialité Sols, Eaux et Environnement (S.E.E)

RAPPORT DE STAGE

Cycle biogéochimique du potassium sur le site experimental de Skogaby : une approche par mesures du rapport K/Rb

Maître de stage :

Magnus SIMONSSON, Chercheur, SLU

Department of Soil and Environment, Uppsala (Sweden)

Tuteur universitaire :

Jacques RANGER, Directeur de recherche, INRA Nancy-Lorraine

Laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, Champenoux (France)

Remerciements

Je tiens à remercier Jon Peter Gustafsson de m'avoir permis d'effectuer ce stage au sein de l'unité BEA.

Je tiens à remercier tout particulièrement Magnus Simonsson, mon maître de stage pour son accueil chaleureux, sa disponibilité, son soutien et les connaissances qu'il m'a permis d'acquérir tout au long de ce stage.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à Jacques Ranger, mon tuteur universitaire, de continuer à me soutenir dans mon travail universitaire.

Un grand merci à Mia et Pia pour leur disponibilité et leurs conseils au sein du laboratoire.

Merci à Daniel, Agneta et Magnus pour leur gentillesse et pour avoir contribué à ma découverte de la culture suédoise et de leur magnifique pays.

Enfin merci à Grégory, Tatiana, Bernadette et Réginald pour leurs conseils, leurs relectures et leur soutien.

Glossaire

BEA : Biogeochemistry and Environmental Assessment

C : traitement de contrôle

CEC : capacité d'échange cationique

CuCl₂ : chlorure de cuivre

EDTA : acide éthylène diamine tétraacétique

HCl : acide chlorhydrique

HClO₄ : acide perchlorique

HNO₃ : acide nitrique

ICP-MS : *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP-SFMS : *inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry*

K : potassium

NaCl : chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

NaTPB : tetraphenylborate de sodium

NH₄Cl : chlorure d'ammonium

NO : oxyde d'azote

NO₂ : dioxyde d'azote

NS : traitement d'application au sulfate d'ammonium

QWARTS : Quantifying Weathering for Sustainable Forest Management

Rb : rubidium

SLU : Swedish University of Agricultural Sciences

Préface

Cette étude a été menée au sein du *Department of Soil and Environment* de la *Swedish University of Agricultural Sciences* (SLU). Le travail effectué prenait part à une étude pilote menée dans le cadre du projet *Quantifying Weathering for Sustainable Forest Management* (QWARTS) ; impliquant des scientifiques de la SLU, l'université d'Uppsala, l'université de Lund, l'institut royal de technologie (KTH) et l'institut de recherche forestière de Suède (Skogforsk). La finalité du projet QWARTS est l'amélioration des connaissances de bases concernant les forêts suédoises, intensément exploitées, afin de pouvoir gérer celles-ci de manière plus durable.

Présentation de l'organisme d'accueil

La SLU est dirigée par Lisa Sennerby Forsse (vice-chancelière) et est financée par le *Ministry for Rural Affairs*. Sa mission est de développer la compréhension ainsi que l'utilisation et la gestion durable des ressources naturelles biologiques. Elle se compose de quatre facultés :

- *Faculty of Landscape Architecture, Horticulture and Crop Production Science*
- *Faculty of Natural Resources and Agriculture Sciences*
- *Faculty of Veterinary Medicine and Animal Science*
- *Faculty of Forest Sciences*

Ces facultés sont réparties sur plusieurs campus à Alnarp, Skara, Skinnskatteberg, Umeå et Uppsala (Suède). En 2012, la SLU comptait 3080 employés à temps plein, 3985 étudiants et 714 doctorants.

Les facultés sont à leur tour divisées en 36 départements, dont le *Department of Soil and Environment*, basé à Ultuna (Uppsala). Les différents axes de recherche du département sont concentrés sur le développement de la science du sol par une approche multiple et interdisciplinaire. Il est géré par Håkan Marstorp (chef du département) et subdivisé en cinq unités :

- *Biogeochemistry and Environmental Assessment*
- *Biogeophysics and Water Quality*
- *Soil and Water Management*
- *Precision Agriculture and Pedometrics*
- *Plant Nutrition and Soil Biology*

L'unité de *Biogeochemistry and Environmental Assessment* (BEA) est placée sous la direction de Jon Peter Gustafsson. La BEA est spécialisée dans la compréhension des cycles biogéochimiques, principalement par l'amélioration des connaissances des processus pédologiques. Cette unité tente de comprendre comment les cycles sont affectés par l'utilisation et la gestion des terres ainsi que par les changements climatiques.

Les différentes thématiques de recherche sont :

- *Sustainable use of soil*
- *Metal biogeochemistry*
- *Soil carbon and greenhouse gas exchange*
- *Terrestrial radioecology*
- *Development of process-oriented models*
- *Greenhouse gas reporting*

Table des matières**Remerciements****Glossaire****Préface****Présentation de l'organisme d'accueil**

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
1 Introduction	1
1.1 Contexte général	1
1.2 Les cycles biogéochimiques en forêt.....	1
1.3 Abondance naturelle du potassium et du rubidium	2
1.4 Le rapport K/Rb dans les roches, les sols et les eaux	3
1.5 K et Rb dans les plantes	4
1.6 Objectifs	4
2 Matériels et méthodes	5
2.1 Site	5
2.2 Sols et échantillons.....	6
2.3 Analyses chimiques.....	7
2.3.1 Géochimie totale	7
2.3.2 Traitement à l'acide chlorhydrique	7
2.3.3 Traitement au tétraphénylborate de sodium	7
2.3.4 Traitement de la biomasse	8
3 Résultats	9
3.1 Variations des concentrations en K et Rb dans les sols	9
3.1.1 Géochimie totale	9
3.1.2 HCl	9
3.1.3 NaTPB	9
3.2 Variations des concentrations en K et Rb dans la biomasse et comparaison des différents traitements	13
3.3 Relation entre K et Rb dans les sols et la biomasse.....	16
3.3.1 Concentrations en K et en Rb dans les sols et la biomasse	16
3.3.2 Rapports K/Rb dans les sols et la biomasse	17
4 Discussion	19
4.1 Gradient vertical du rapport K/Rb dans le profil de sol.....	19
4.2 Effet du traitement de la parcelle.....	20
5 Conclusions et perspectives	23
Références	24
Annexe 1 : Localisation du site expérimental	I

Annexe 2 : Géologie du site experimental	II
Annexe 3 : Minéralogie des sols sur les quatre parcelles étudiées	IV
Annexe 4 : Profils de sol du site de Skogaby.....	VIII
Annexe 5 : Concentrations en K et Rb, extraits par NaTPB, en fonction du temps (jours) pour les échantillons de sol des horizons 0-5 (S12) et 90-100 (S22) de la parcelle C24..X	
Annexe 6 : Variations des rapports K/Rb molaires dans les sols (HCl et NaTPB) en fonction de la profondeur et dans différents compartiments de la biomasse sur les parcelles C3, NS7 et NS19 du site de Skogaby.....	XI

Liste des figures

- Figure 1 : Schéma général du cycle biogéochimique des éléments dans les écosystèmes forestiers ; valeurs encadrées calculées pour le potassium sur le site de Skogaby (Simonsson, communiqué personnel), site d'intérêt de cette étude : a) flux et b) stock dans les différents compartiments de la biomasse.....2
- Figure 2 : Variations de la concentration en K, pour la géochimie totale, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.....10
- Figure 3 : Variations de la concentration en Rb, pour la géochimie totale, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.....10
- Figure 4 : Variations de la concentration en K, pour l'extraction HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.....11
- Figure 5 : Variations de la concentration en Rb, pour l'extraction HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.....11
- Figure 6 : Variations de la concentration en K, pour l'extraction NaTPB, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.....12
- Figure 7 : Variations de la concentration en Rb, pour l'extraction NaTPB, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.....12
- Figure 8 : Concentrations en K, extrait par $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, dans l'écorce, l'humus, la litière, les aiguilles et le bois des épicéas du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{écorce}} = 10$, $n_{\text{humus}} = 4$, $n_{\text{litière}} = 4$, $n_{\text{aiguilles}} = 10$ et $n_{\text{bois}} = 8$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.13
- Figure 9 : Concentrations en Rb, extrait par $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, dans l'écorce, l'humus, la litière, les aiguilles et le bois des épicéas du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{écorce}} = 10$, $n_{\text{humus}} = 4$, $n_{\text{litière}} = 4$, $n_{\text{aiguilles}} = 10$ et $n_{\text{bois}} = 8$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.14
- Figure 10 : Concentrations en K, extrait par HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{humus}} = 4$ et $n_{\text{sols}} = 44$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.15
- Figure 11 : Concentrations en Rb, extrait par HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{humus}} = 4$ et $n_{\text{sols}} = 44$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.15

- Figure 12 : Concentrations de K en fonction de Rb dans l'écorce, l'humus, la litière, les aiguilles et le bois des épicéa sur le site de Skogaby. La droite continue noire correspond à la droite de régression linéaire pour l'ensemble des échantillons de biomasse tandis que les droites discontinues correspondent aux droites de régressions linéaires calculées séparément pour les différents compartiments.16
- Figure 13 : Concentrations de K en fonction de Rb dans le sol et l'humus à différentes profondeurs sur le site de Skogaby pour les extractions géochimie totale. La droite continue noire représente la droite de régression linéaire calculée pour l'ensemble des échantillons.17
- Figure 14: Variations des rapports K/Rb molaires dans les sols (HCl et NaTPB) en fonction de la profondeur et dans différents compartiments de la biomasse sur la parcelle C24 du site de Skogaby. Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment. Les traits verticaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles. Le rapport K/Rb obtenu par géochimie totale est compris entre 700 et 820.18
- Figure 15 : Variations de la production de biomasse (T/ha) de 1986 à 1998 pour les différents traitements appliqués aux parcelles. En hiver 1993/94, la pessière a subi un dépressage (25% de la quantité de base). Les données pour C et NS représentent l'évolution de la biomasse pour les traitements utilisés dans notre étude.21
- Figure 16 : Quantité cumulée de matière minéralisée (mg C / g C du sol) pour les traitements C et NS en fonction du temps (jours). Expérience menée en laboratoire sur des échantillons de litière de 1997.22

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Variation des concentrations en Rb et K dans différents types de roches d'après Faure (1986), McLennan and Murray (1999), Mielke (1979) et Wedepohl (1978).....3
- Tableau 2 : Moyenne et écart-type (chiffres en italique) du rapport C/N, du pH (H₂O), de la capacité d'échange cationique effective (mmolc.kg⁻¹), de la saturation de base (%) et de la saturation en cation (% de CEC) dans le sol au commencement de l'expérimentation en 1987 (d'après Bergholm et al, 2003)6
- Tableau 3 : Volume en NaOH 1M ajouté aux échantillons de sols afin de garder un pH d'environ 6 unités....7
- Tableau 4 : Valeurs calculées de Rb accumulé dans les sols (Rb_{acc} sol) ; des rapports K/Rb moyens, extraits par HCl, des trois derniers horizons (K/Rb_{moy}) ; de K libéré par les minéraux argileux du sol pour obtenir les accumulations en Rb dans les sols (K_{libéré}) ; et valeur du K accumulé dans la biomasse pour l'année 2001 (K_{acc} biomasse) d'après Simonsson (source personnelle).20

1 Introduction

1.1 Contexte général

La forêt remplit diverses fonctions : économique (production de bois), environnementale (biodiversité végétale et animale, stockage du carbone, protection des sols et des eaux) et socio-éducative (bonification du cadre de vie, loisirs, détente). L'intégration de l'ensemble des fonctions de la forêt dans sa gestion a abouti, suite aux conférences ministérielles de Rio (1992) et Helsinki (1993), à la notion de gestion forestière durable. Ainsi, la production de bois est maintenant gérée de manière à prendre en compte la viabilité sur le long terme du bon fonctionnement de l'écosystème forestier. Cette gestion forestière doit faire appel à des sciences diverses afin de mieux connaître les relations entre la biosphère, le sol et l'atmosphère. Pour croître, les arbres utilisent le sol en tant que support physique mais également en tant que source d'éléments nutritifs et d'eau. Or, les sols forestiers sont le plus souvent pauvres et acides et la stabilité géochimique de l'écosystème est basée en grande partie sur le recyclage des éléments nutritifs. L'exportation de bois engendre une diminution progressive du stock d'éléments nutritifs dans les sols et peut modifier leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette étude s'intéresse au cycle du potassium et l'impact de la végétation sur l'altération des minéraux argileux du sol.

1.2 Les cycles biogéochimiques en forêt

Le cycle biogéochimique représente le transport et la transformation des éléments minéraux dans les différents compartiments de l'écosystème forestier : le sol, les eaux, la végétation et l'atmosphère. La dynamique du cycle est assurée par des flux d'entrée (dépôts atmosphériques et éléments issus de l'altération) et des flux de sortie (pertes par drainage et exportation de biomasse), mais également par un transport interne des éléments dans la plante (Ranger *et al.*, 1994). Les éléments nutritifs sont prélevés de la solution du sol par la végétation et utilisés pour des rôles de structure ou de fonction de la cellule durant la saison de végétation. Au moment de la sénescence, les éléments non accumulés ou non retransloqués vont être restitués au sol via la chute des litières. La minéralisation de cette matière organique permet de rendre à nouveau disponible ces éléments pour la végétation. Ce recyclage est d'autant plus important pour des écosystèmes pauvres comme les écosystèmes forestiers (Figure 1).

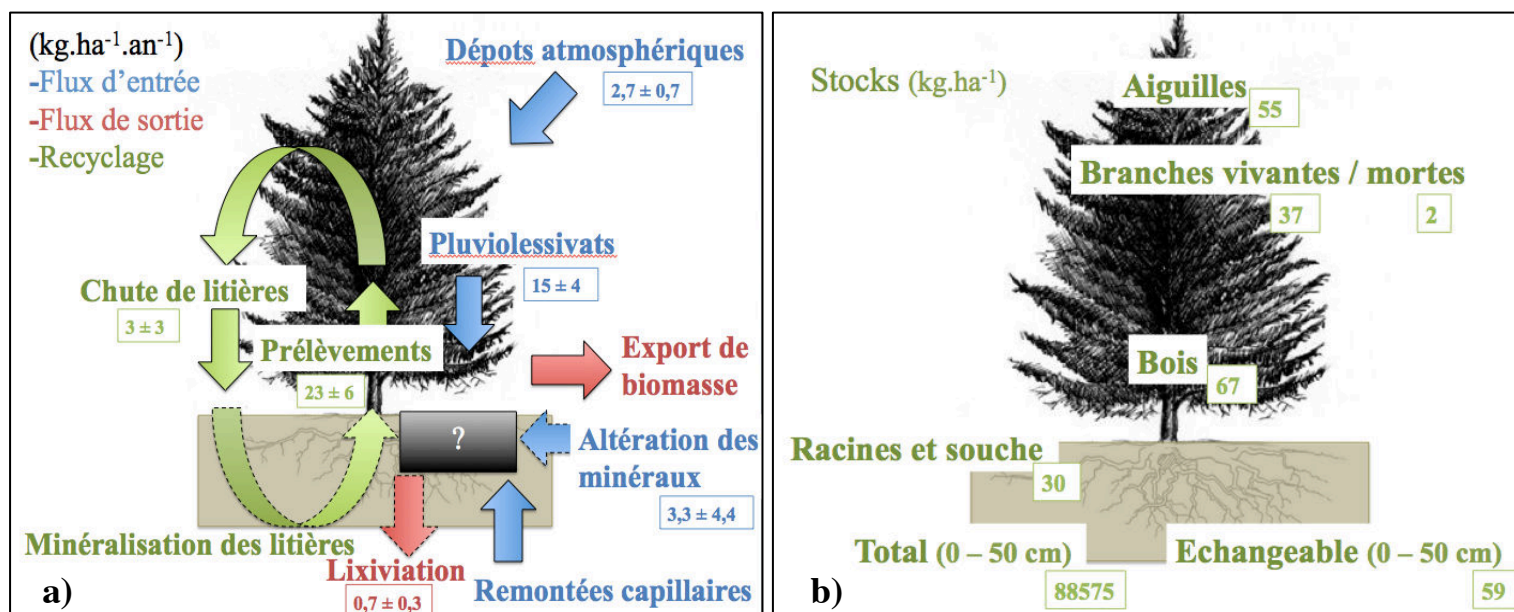


Figure 1 : Schéma général du cycle biogéochimique des éléments dans les écosystèmes forestiers ; valeurs encadrées calculées pour le potassium sur le site de Skogaby (Simonsson, communiqué personnel), site d'intérêt de cette étude : a) flux et b) stock dans les différents compartiments de la biomasse.

1.3 Abondance naturelle du potassium et du rubidium

Le potassium (K) et le rubidium (Rb) sont des métaux alcalins de numéro atomique respectif 19 et 37. Le rayon ionique du Rb (152 pm) et son énergie d'hydratation (27 kcal/g) sont proches de ceux du K (138 pm et 34 kcal/g).

Le K n'existe pas à l'état natif naturellement; il se retrouve le plus abondamment à l'état de sels dissous ou dans la structure de minéraux peu solubles (feldspaths et micas). Il se trouve sous trois formes isotopiques naturelles, ^{39}K (93,2581%), ^{40}K (0,0117%) et ^{41}K (6,7302%). L'abondance moyenne de K dans la croûte est de 1,84 % (Fyfe, 1999). Sa concentration varie de 0,04 % dans certaines roches ultramafiques à plus de 60% dans certaines roches granitiques ou certains carbonates (Tableau 1). Pour les sols, la teneur en K varie d'environ 0,01 % à 5 % (Salminen *et al.*, 2005). L'eau de mer contient en moyenne 390 mg.L^{-1} de K et les eaux de surfaces environ $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Hem, 1992 ; Livingstone, 1963 ; Martin and Meybeck, 1979 ; Chester, 1990).

Le Rb n'existe pas non plus à l'état natif naturellement; il se trouve sous de nombreuses formes solubles et il peut se substituer au K dans plusieurs minéraux communs comme les micas (muscovite), les feldspaths potassiques (microclines, orthoclases) et les minéraux argileux (illites, montmorillonites). Il se trouve sous deux formes isotopiques naturelles, ^{85}Rb (72,17%) et ^{87}Rb (27,83%). L'abondance moyenne de Rb dans la croûte est de 78 ppm (Fyfe, 1999). Sa concentration varie de 0,2 ppm dans certaines roches ultramafiques à plus de 150 ppm dans certaines roches granitiques ou certains schistes (Tableau 1). Pour les sols, la teneur en Rb varie de 5 à 378 ppm en profondeur, et de moins de 2 à 390 ppm en haut de profil. Certaines zones de Suède présentent des sols avec de fortes teneurs (> 110 ppm) en Rb. Dans les humus, le Rb est retrouvé entre 0,2 à 42 ppm ; des valeurs élevées (>7,50 ppm) sont trouvées dans le nord et le centre de la Suède (Salminen *et al.*, 2005). L'eau de mer contient en moyenne $120 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de Rb et les eaux de surfaces environ $1,6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Gaillardet *et al.*, 2004 ; Hem, 1992 ; Livingstone, 1963 ; Martin and Meybeck, 1979).

Tableau 1 : Variation des concentrations en Rb et K dans différents types de roches d'après Faure (1986), McLennan and Murray (1999), Mielke (1979) et Wedepohl (1978)

Roche	Rb (mg.kg ⁻¹)	K (g.kg ⁻¹)
Ultramafique	0,2	0,04
Basaltique	30	< 10
Granitique	110-170	20 - > 60
Syenite	110	48
Schiste	140	26.6
Grès	60	<10
Carbonate	3	2,7 - 60
Loess	85	19

1.4 Le rapport K/Rb dans les roches, les sols et les eaux

Le rapport K/Rb est reconnu comme un indice dans l'étude de la genèse des roches magmatiques, car il diminue au cours de l'évolution magmatique (Shaw, 1968). Il présente une variation de 35 à 650 selon le type de roche (Ahrens, 1965 ; Wedepohl, 1969 ; Bowen, 1979). Pendant l'altération des roches, les échanges d'ions et les mécanismes d'adsorption différentielle ont tendance à concentrer le Rb dans les roches par rapport au K (Heier and Billings, 1970).

Les précipitations présentent des rapports K/Rb variables en fonction de la localisation géographique ; des valeurs proches du rapport K/Rb de l'eau de mer (3300) près des côtes et des valeurs plus faibles à l'intérieur des terres (Chaudhuri *et al.*, 2006 et 2007 ; Chester, 1990).

D'après Kabata-Pendias (2001), le rapport K/Rb diminue lors de la formation progressive du sol due aux liaisons plus forte de Rb avec les minéraux silicatés. Pour cette même raison, les solutions du sol peuvent avoir des rapports K/Rb plus importants que les minéraux argileux avec lesquels ils sont en contact (Chaudhuri *et al.*, 2007).

La libération du K des sites interfoliaires des minéraux argileux se fait par un processus lent de diffusion (Mortland et Ellis, 1959 ; Reed et Scott, 1962). Le Rb est mieux adsorbé et fixé car son énergie d'hydratation est plus faible que celle du K (Sawhney, 1964). La présence de matière organique peut diminuer la capacité d'échange et de fixation du Rb et du K par les minéraux argileux (Chaudhuri *et al.*, 2007 ; Ross, 1971).

1.5 K et Rb dans les plantes

Le K est un élément essentiel dans le fonctionnement biologique. Dans les plantes, il est utilisé pour le processus de photosynthèse, la formation et la migration des glucides et des protides, l'osmorégulation et la régulation des enzymes (Hatterer et Kessler, 2014 ; Marschner, 1995). Il permet également aux plantes de mieux résister aux conditions de stress comme la sécheresse, le froid, la verse et les maladies cryptogamiques.

Le Rb, quant à lui, n'est pas un élément essentiel au fonctionnement biologique. Cependant son prélèvement et son accumulation dans les plantes ont lieu vu ses similitudes avec le potassium.

De nombreuses études montrent en effet des similitudes dans le comportement du K et du Rb (Bouat, 1969 ; Burr et Tanimoto, 1995 ; Collander, 1941 ; Kuhlman, 1990 ; Kuhlman *et al.*, 1985 ; Vakhmistrov et Zakharin, 1968 et Wallace, 1968 ; Witter et Johansson, 2001) tandis que d'autres montrent des comportements contradictoires (Maas et Leggett, 1968 ; Menzel et Heald, 1955 ; White *et al.*, 2012). En particulier, l'étude de Läuchli et Epstein (1970) sur des racines de maïs met en évidence que l'absence de calcium entraîne une perte en K. Outre l'influence de la concentration en calcium sur la quantité de K absorbé par la plante, cette étude montre également un comportement contradictoire du K et du Rb lorsque la concentration en calcium est nulle. Et, à l'inverse, en présence de calcium, les deux éléments ont un comportement similaire.

1.6 Objectifs

Ce stage participe à l'étude de l'effet du changement climatique et de l'impact de la gestion forestière sur les taux d'altération des minéraux de sols forestiers suédois. Les résultats obtenus compléteront les travaux menés dans le cadre du projet QWARTS.

L'objectif du stage est d'identifier des variables permettant de mesurer la capacité de la végétation à impacter le cycle du K. Plus précisément, l'effet de la végétation est mesuré en étudiant les rapports K/Rb extraits des minéraux argileux des sols forestiers et de la biomasse.

La première hypothèse de travail est que les rapports K/Rb extraits par HCl à chaud des sols montrent un gradient vertical dans le profil de sol qui peut être utilisé pour (i) mesurer la profondeur d'influence du cycle biogéochimique dans le sol et (ii) estimer la quantité de potassium réactif, retenu par les minéraux argileux, ayant circulé à travers la biomasse sur le long terme.

La seconde hypothèse de travail est que les traitements appliqués pour améliorer la croissance des arbres sur plusieurs décennies a également augmenté la circulation du potassium à travers le cycle biogéochimique.

2 Matériels et méthodes

2.1 Site

Le site de Skogaby (latitude 56° 33'; longitude 13° 13') est localisé à environ 26 km au sud-est de Halmstad à une altitude de 100 m au dessus du niveau de la mer (Annexe 1). Le site jouit d'un climat maritime, caractérisé par une température moyenne annuelle de 7.6 °C et une pluviométrie moyenne annuelle de 1187 mm. La période de végétation (directement corrélée à la température) est de 200 jours. Elle commence au début du mois d'avril pour se terminer au début du mois de novembre.

Le substrat rocheux est composé de gneiss pauvre en minéraux contenant des cations basiques et d'une couche de moraine recouvrant l'ensemble sur plus de 2 m d'épaisseur (Annexe 2). Le sol est un Haplic podzol (FAO-Unesco, 1990), Podzosol meuble (Baize *et al.*, 2008), constitué d'un horizon d'humus de 6,7 cm d'épaisseur (O) et d'un horizon lessivé sur 2,1 cm (E) (Annexe 4). Le matériel dont il est issu est une moraine sablo-limoneuse dont la composition est de 4% d'argile, 32% de limon et 64% de sable. La minéralogie est fournie en Annexe 3. La fraction argileuse est dominée, d'une part, par la vermiculite et ses composants dérivés, d'autre part, par le quartz et les feldspaths (Courchesne et Gobran, 1997). Le pH a une valeur moyenne de 3,9 dans l'humus et augmente progressivement de 0,5 unité sur 20 cm de profondeur puis de 0,1 unité sur 50 cm (Tableau 2). Le rapport C/N est d'environ 26 dans l'humus et diminue graduellement avec la profondeur jusqu'à approximativement 20 pour l'horizon à 40-50 cm de profondeur (Tableau 2). La capacité d'échange cationique (CEC) donnée dans le Tableau 2 est la CEC effective ; elle est supérieure à 240 mmol_c.kg⁻¹ dans l'humus, inférieure à 60 dans les autres horizons et diminue avec la profondeur.

Depuis 1988, la zone est divisée en parcelles de 45 x 45 m qui ont chacune été sujettes à un certains traitement. Chaque traitement a été répété sur quatre parcelles. Cependant dans cette étude est limité à deux répétitions d'un traitement de contrôle (C) et deux répétitions d'un traitement d'application au sulfate d'ammonium (NS) (Annexe 1). Dans le cas du traitement NS, des granulés de sulfate d'ammonium ont été ajoutés manuellement trois fois par an (mai, juin et juillet), pour un équivalent de 100 kg de N et 114 kg de S par hectare et par an. De plus amples descriptions physiques et chimiques sont données dans Bergholm *et al.* (1995).

Des semis d'épicéa commun (*Picea abies*) de trois ans ont été plantés en 1966 et ont subi un dépressage en hiver 1993/94 (25% de la quantité de base). Cette espèce remplaçait une première génération de pins sylvestres (*Pinus sylvestris*) plantés en 1913 sur l'ancienne lande de *Calluna*.

Tableau 2 : Moyenne et écart-type (chiffres en italique) du rapport C/N, du pH (H₂O), de la capacité d'échange cationique effective (mmol_c.kg⁻¹), de la saturation de base (%) et de la saturation en cation (% de CEC) dans le sol au commencement de l'expérimentation en 1987 (d'après Bergholm et al, 2003)

Soil		pH	mmol _c . kg ⁻¹	%	% of CEC					
Layer	C/N	(H ₂ O)	CEC effective	BS	Na	K	Mg	Ca	Al	H
Humus	25,7	3,91	240,4	29,8	1,5	4,4	7,5	16,6	16,0	54,0
	<i>1,5</i>	<i>0,08</i>	<i>23,8</i>	<i>3,6</i>						
0-10 cm	23,1	4,07	55,5	8,4	1,9	1,2	1,9	3,3	65,6	25,9
	<i>1,9</i>	<i>0,07</i>	<i>5,4</i>	<i>3,2</i>						
10-20 cm	21,7	4,44	34,8	6,9	2,3	0,9	1,1	2,5	77,3	15,8
	<i>1,9</i>	<i>0,07</i>	<i>4,6</i>	<i>2,8</i>						
20-30 cm	20,8	4,46	27,4	8,3	2,4	0,9	1,4	3,6	75,5	16,1
	<i>2,5</i>	<i>0,09</i>	<i>5,1</i>	<i>3,0</i>						
30-40 cm	20,4	4,51	18,9	11,0	3,5	1,2	1,8	4,6	73,0	16,4
	<i>1,6</i>	<i>0,07</i>	<i>5,3</i>	<i>4,1</i>						
40-50 cm	20,2	4,54	13,9	12,4	4,4	1,5	2,2	4,5	69,1	18,7
	<i>2,3</i>	<i>0,06</i>	<i>3,1</i>	<i>4,8</i>						

2.2 Sols et échantillons

Les échantillons utilisés étaient déjà présents, au commencement de cette étude, dans les archives du département. Ils avaient été prélevés au sein des parcelles de contrôle C3 et C24 et des parcelles traitées au sulfate d'ammonium NS7 et NS19. Les sols, 44 échantillons au total, étaient issus de fosses (une fosse par parcelle) creusées en 1999, depuis la surface jusqu'à une profondeur de 100 cm : 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70, 70-80, 80-90 et 90-100 cm de profondeur. Les humus et les litières avaient été échantillonnés en décembre 2001 en combinant 40 sous-échantillons, prélevés avec un cylindre en acier de 5,6 cm de diamètre, en un échantillon d'humus et un échantillon litière pour chaque parcelle. Les échantillons d'aiguilles, issus de 10 arbres, avaient été obtenus en 2001. Pour cette étude, des aiguilles provenant de différents niveaux des arbres ont été mis en commun afin d'obtenir un échantillon de masse mesurable représentatif de la canopée toute entière pour chaque arbre. Les bois et les écorces avaient été prélevés séparément en 2002 depuis des arbres sélectionnés d'après le diamètre de leur tronc : des arbres de diamètre moyen ou des arbres dont le diamètre du tronc était plus ou moins une à deux fois l'écart-type. Au total, 8 échantillons de bois et 10 échantillons d'écorces ont été analysés dans cette étude.

Les échantillons frais avaient été tamisés à l'aide d'un tamis de 2 mm pour sols minéralisés et d'un tamis de 6 mm pour humus et litière. Tous les échantillons avaient été séchés à 40° C avant l'analyse des concentrations en K et Rb.

2.3 Analyses chimiques

Tout le matériel a été plongé dans un bain acide (1% HNO₃) pendant au minimum 24 heures et rincé avec de l'eau ultra-pure (Purelab ultra). Les produits chimiques utilisés étaient des produits supra-purs pour ne pas contaminer les échantillons ayant une concentration en rubidium relativement faible.

2.3.1 Géochimie totale

Les échantillons (0,1 g) ont été fondus avec du LiBO₂ (0,4 g) et dissous dans HNO₃. Les concentrations totales en K et Rb ont été analysées par ICP-SFMS avec une version modifiée de la méthode d'analyse EPA 200.8.

2.3.2 Traitement à l'acide chlorhydrique

L'extraction à HCl a été réalisée sur les échantillons de sol et d'humus conformément à la procédure de Égner *et al.* (1960). L'utilisation de HCl 2M à 100°C permet d'extraire principalement le K contenu dans les minéraux argileux de type 2 : 1 (Andrist-Rangel *et al.*, 2013). Les échantillons (2 g) ont été placés dans des flacons en verre et 50 mL de HCl 2M supra pure a été ajouté. Les tubes ont été placés dans un bain d'eau bouillante pendant 2 heures et ont été agités toute les 30 minutes. Après 2 heures les tubes ont été placés dans un bain d'eau froide pour arrêter la réaction. Ensuite, les extraits ont été filtrés à travers du papier filtre Munktell de qualité '00H'. Les échantillons ont été stockés dans un réfrigérateur en attendant d'être envoyés pour analyse des concentrations en K et Rb au laboratoire ALS Environmental de Luleå. Toutes les analyses des concentrations en K et Rb ont été réalisées par ICP-SFMS avec une version modifiée de la méthode d'analyse EPA 200.8.

2.3.3 Traitement au tetraphenylborate de sodium

L'extraction NaTPB du K et du Rb interfoliaire des minéraux argileux a été réalisée sur des échantillons de sols (0-5, 10-20, 30-40, 50-60, 90-100 cm de profondeur pour les quatre parcelles étudiées) conformément à la procédure de Cox *et al.* (1999). Le tetraphenylborate forme des précipités insolubles avec les ions K⁺ et Rb⁺ ce qui permet de maintenir une très faible concentration de ces éléments dans la solution et ainsi de favoriser leur extraction des minéraux argileux (Paul et Gibson, 1959 ; Reed et Scott, 1962). Afin de favoriser la stabilité des précipités de K et Rb avec le tetraphenylborate, le pH ne doit pas être trop acide. Ainsi, une première expérience a été réalisée pour tester le changement de pH (Tableau 3) après ajout de NaOH (25, 75, 150 ou 225 µL de NaOH 1M par 0,5g de sol).

Tableau 3 : Volume en NaOH 1M ajouté aux échantillons de sols afin de garder un pH d'environ 6 unités.

Parcelle	C3					NS7				
	Horizon	0-5	10-20	30-40	50-60	90-100	0-5	10-20	30-40	50-60
NaOH (µL)	225	150	75	75	25	150	175	75	25	25

Les échantillons de sol (0,5 g) ont été placés dans des tubes pour centrifugeuse de 50 mL avec 1 mL de NaCl 5,1 M, 1 mL de EDTA 0,03M et 1 mL de NaTPB 0,6M. Simultanément, du NaOH a été ajouté

conformément au Tableau 3 pour garder le pH autour d'une valeur de 6. Après une période d'incubation de 15 jours, 25 mL d'une solution de NH_4Cl 0,5M et de CuCl_2 0,11M ont été ajoutés pour arrêter l'extraction des ions K^+ et Rb^+ . Les solutions ont été transférées dans des tubes en verre de 50 mL et placées dans un bloc de digestion chauffé à 150°C jusqu'à ce que le précipité de potassium/rubidium se dissolve complètement (30-45min). Ensuite, de l'eau ultra pure a été ajoutée pour obtenir un volume total de 50 mL. La solution a été mixée et laissée sans aucune perturbation pendant 30 min pour permettre au sol de se déposer au fond des tubes. Approximativement 20 mL du surnageant a été transféré dans des tubes pour centrifugeuse de 50 mL et trois gouttes de HCl 6M ont été ajoutées pour prévenir la précipitation de Cu^{2+} avec les produits de dégradation du NaTPB. Enfin, les extraits ont été centrifugés à 3000 tours/min pendant 5 min, transférés dans des bouteilles en plastique et envoyés au laboratoire ALS Environmental de Luleå pour analyser les concentrations en K et Rb par ICP-SFMS.

En parallèle, une autre extraction NaTPB a été mise en place, sur des échantillons de sols des horizons 0-5 et 90-100 de la parcelle C24, selon le même protocole mais avec des temps d'incubations différents : 1, 5, 9, 12 et 15 jours.

2.3.4 *Traitement de la biomasse*

Le K et Rb dans les aiguilles, la litière, l'humus, l'écorce et le bois ont été extraits avec HNO_3 et HClO_4 (volume par rapport au volume des acides, 10:1) conformément à la procédure suivante. Les échantillons (0.4 g) ont été placés dans des tubes en Teflon avec du HNO_3 concentré (10 mL) pendant toute une nuit à température ambiante. Le jour suivant, les tubes ont été chauffés à environ 150°C , jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumée noire qui s'échappe de ceux-ci (NO et NO_2). Ensuite, du HClO_4 (1mL) a été ajouté, et la solution a été portée à ébullition jusqu'à ce que la fumée devienne blanche. A ce moment, les tubes ont été remplis à moitié avec de l'eau bouillante, pour dissoudre les précipités. Cette solution a été refroidie à température ambiante. Finalement, de l'eau a été ajoutée pour atteindre un volume total de 34 mL. Les échantillons ont été envoyés au laboratoire ALS Environmental de Luleå pour analyse des concentrations en K et Rb par ICP-SFMS.

3 Résultats

3.1 Variations des concentrations en K et Rb dans les sols

3.1.1 Géochimie totale

Les résultats obtenus par géochimie totale mettent en évidence des variations similaires des concentrations en K en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles étudiées (figure 2). Ces similitudes sont aussi observées dans le cas du Rb (figure 3). Les concentrations en K sont légèrement plus faibles en surface qu'en profondeur (550 mmol/kg en surface et 700 mmol/kg en profondeur). La même évolution des concentrations est observée pour le Rb (750 $\mu\text{mol/kg}$ en surface et 850 $\mu\text{mol/kg}$ en profondeur).

3.1.2 HCl

Les parcelles montrent une tendance similaire avec la profondeur pour le K extrait par HCl (figure 4). Des similitudes entre les parcelles sont aussi observées dans le cas du Rb (figure 5). La concentration en K est plus élevée dans l'humus que dans le reste du profil (13 mmol/kg). Les concentrations augmentent faiblement de la surface du sol minéral vers la profondeur (5 mmol/kg en surface et 8 mmol/kg en profondeur). La concentration en Rb montre une tendance contrastée par rapport à celle du K. Comme pour le K, elle est élevée dans l'humus par rapport au reste du profil (30-55 $\mu\text{mol/kg}$), mais toutes les parcelles présentent une anomalie positive entre 20 et 70 cm de profondeur (30-60 $\mu\text{mol/kg}$).

3.1.3 NaTPB

Les évolutions, en fonction de la profondeur, des concentrations en K et Rb extraites par NaTPB paraissent plus variables que celles en K et Rb extraites par HCl : elles diffèrent pour les quatre parcelles étudiées (figure 6 et 7). Les concentrations en K et en Rb sont plus élevées en surface que dans le reste du profil ; entre 4,0 et 6,5 mmol/kg en surface et entre 2,5 et 4,5 mmol/kg en profondeur pour le K ; entre 13 et 25 $\mu\text{mol/kg}$ en surface, et entre 8 et 20 $\mu\text{mol/kg}$ en profondeur pour le Rb.

Comme pour le Rb extrait par HCl, le Rb extrait par NaTPB montre une anomalie fortement positive entre les horizons 30 et 40 pour la parcelle C24. Cette anomalie positive est faiblement présente sur les parcelles C3 et NS19. Contrairement aux résultats obtenus par extraction HCl, cette anomalie est présente également pour le K extrait par NaTPB sur les parcelles C3 et C24, mais non visible sur les parcelles NS7 et NS 19. Les trois parcelles C3, C24 et NS7 ont des concentrations relativement proches en profondeur contrairement à la parcelle NS19 qui a une concentration beaucoup plus faible.

Les concentrations en K et Rb extraits par NaTPB, dans les horizons 0-5 et 90-100 de la parcelle C24 sont plus importantes lorsque le temps d'incubation augmente (Annexe 5). Cette augmentation ne semble pas se stabiliser à un certain seuil au bout de 15 jours d'incubation.

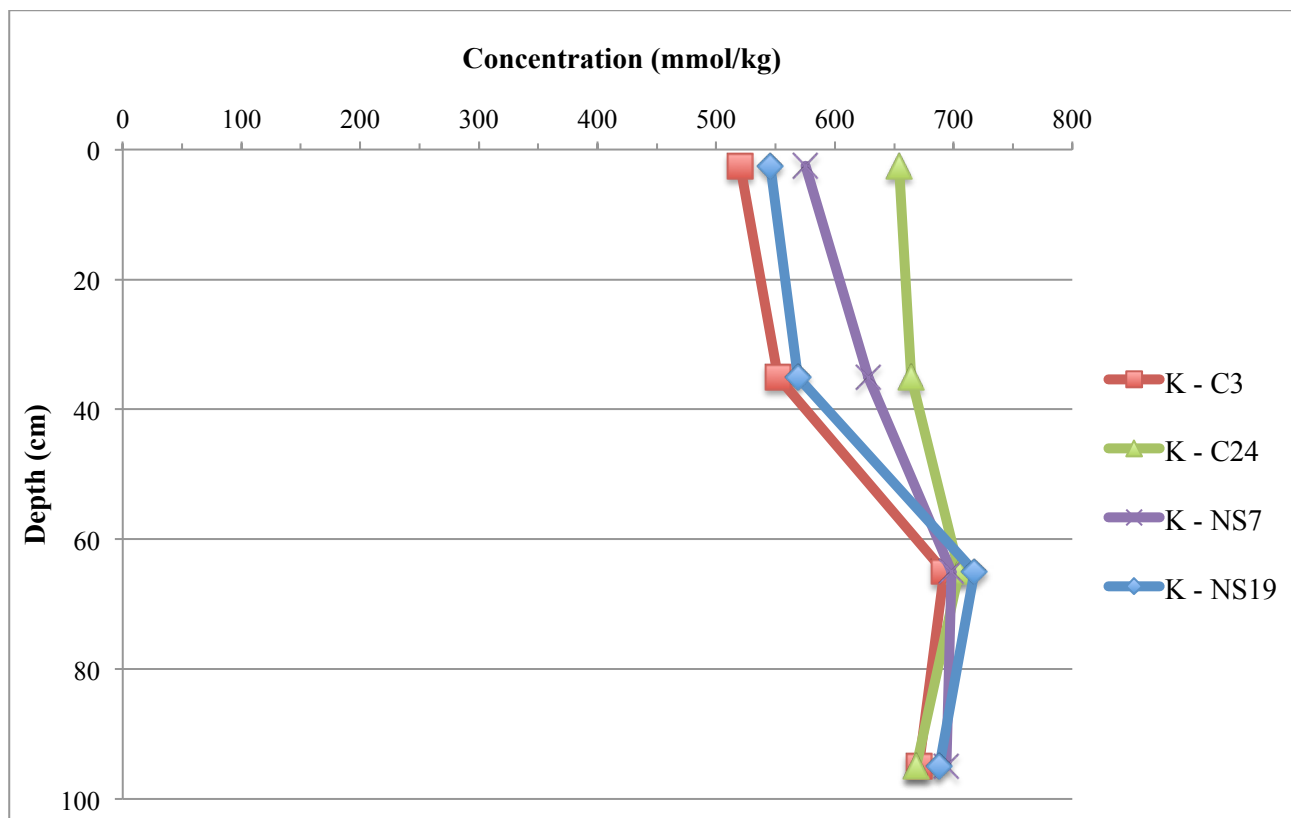


Figure 2 : Variations de la concentration en K, pour la géochimie totale, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.

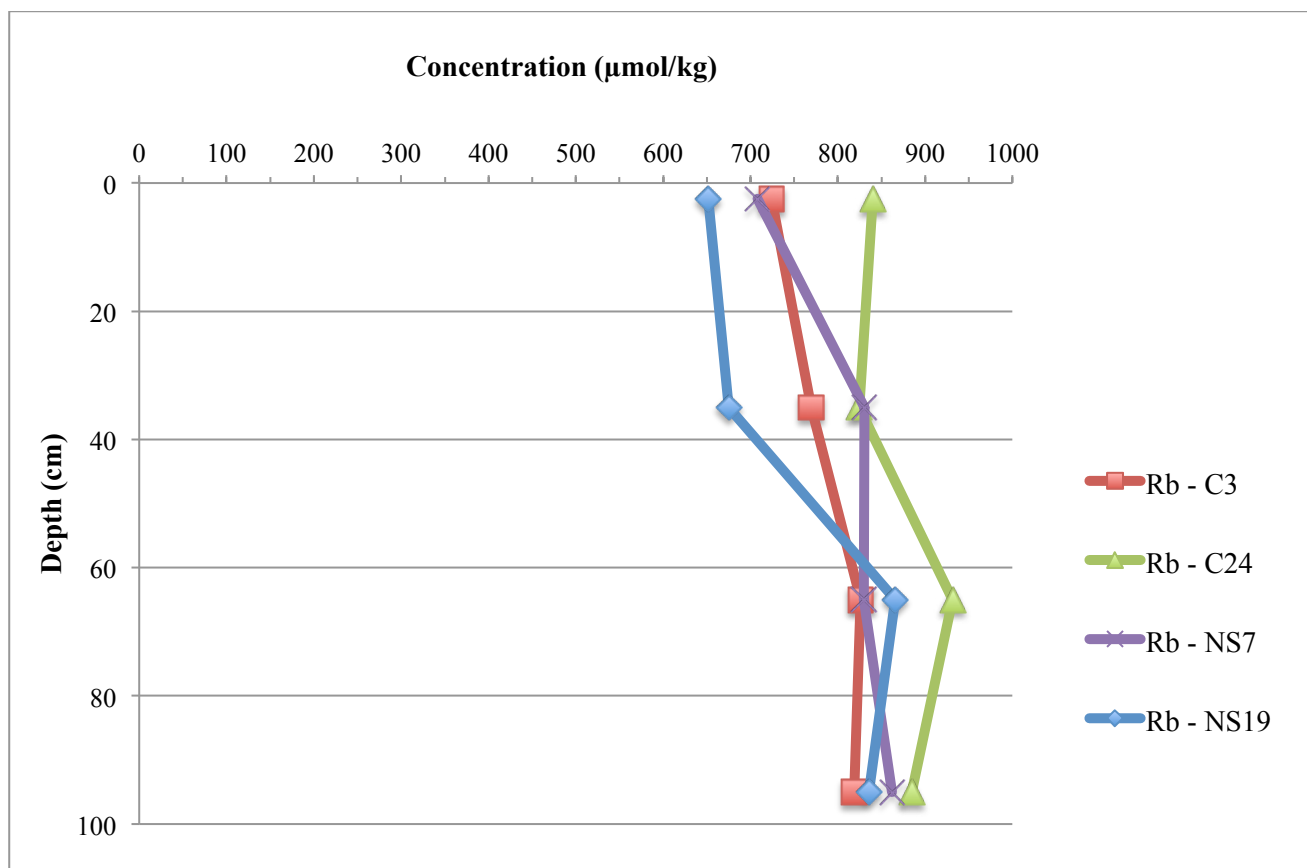


Figure 3 : Variations de la concentration en Rb, pour la géochimie totale, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.

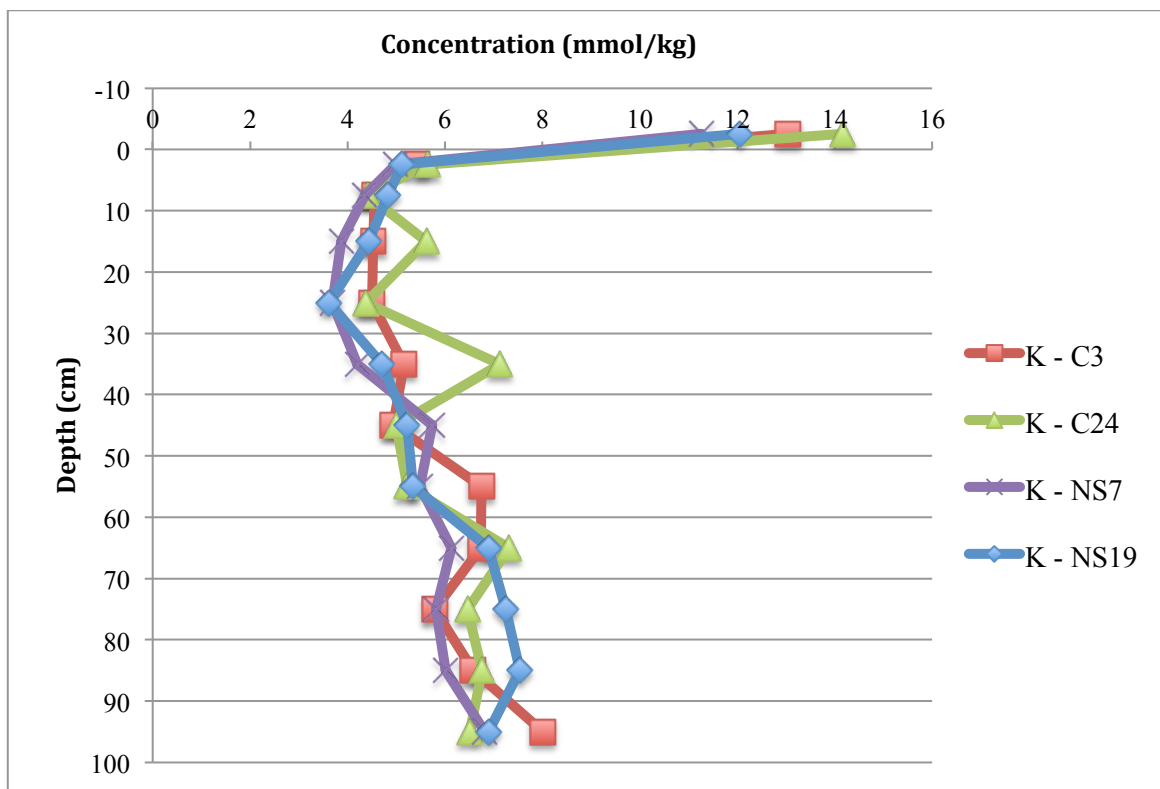


Figure 4 : Variations de la concentration en K, pour l'extraction HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.

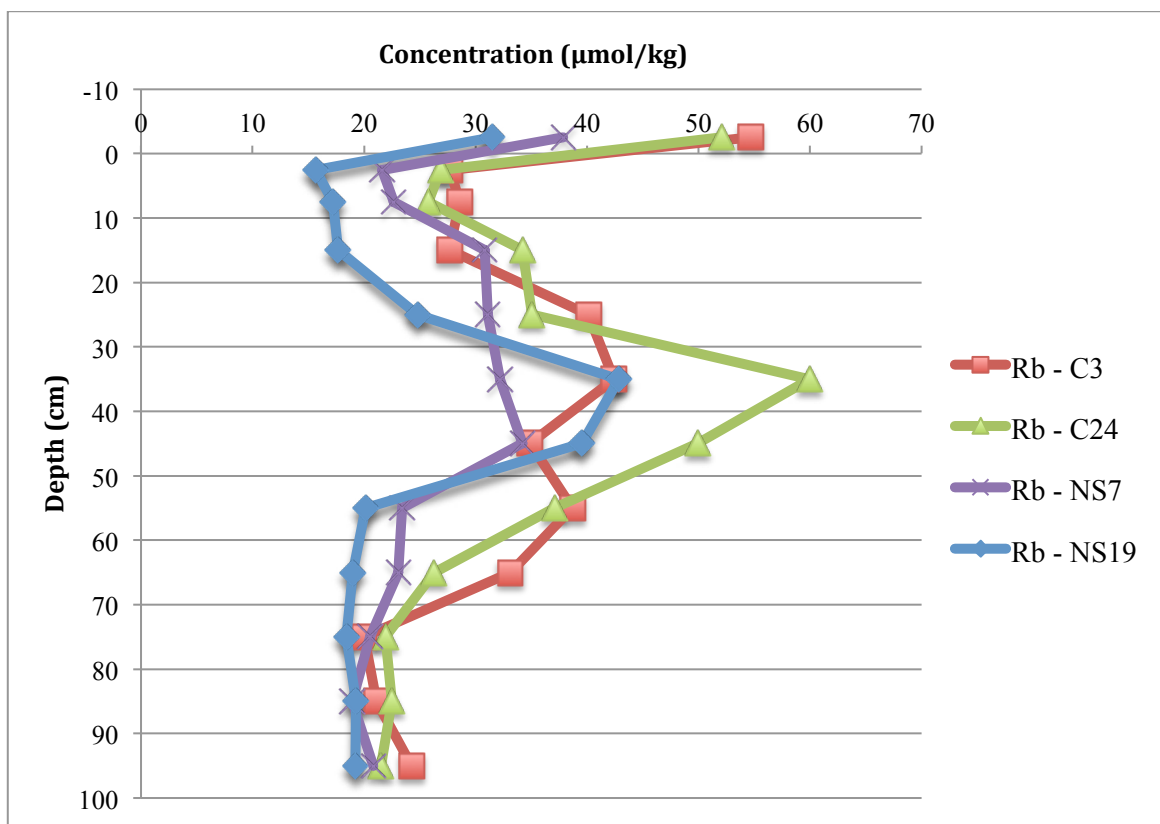


Figure 5 : Variations de la concentration en Rb, pour l'extraction HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.

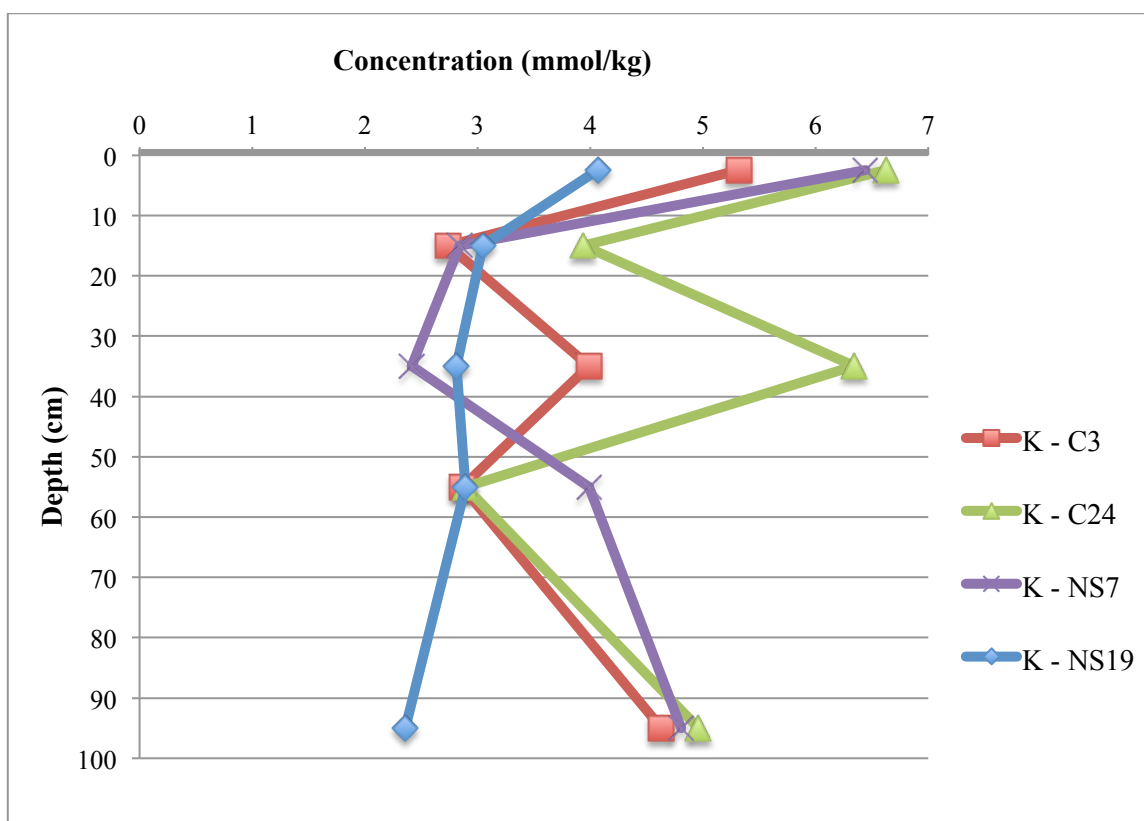


Figure 6 : Variations de la concentration en K, pour l'extraction NaTPB, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.

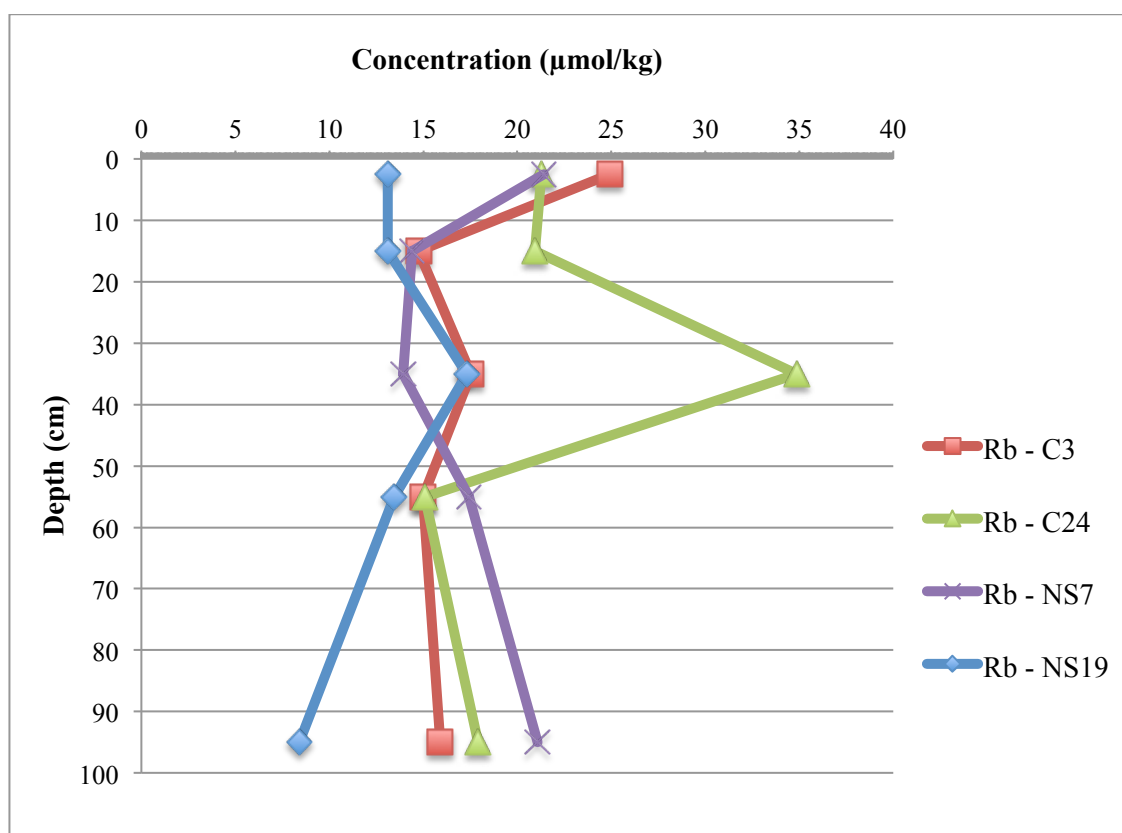


Figure 7 : Variations de la concentration en Rb, pour l'extraction NaTPB, dans les sols du site de Skogaby en fonction de la profondeur pour chacune des quatre parcelles.

3.2 Variations des concentrations en K et Rb dans la biomasse et comparaison des différents traitements

Les concentrations en K ne présentent pas de différences selon le traitement de la parcelle (C ou NS) pour l'ensemble des différents compartiments de la biomasse (figure 8). Une légère augmentation (non significative) de la concentration en K est cependant observable dans les aiguilles pour le traitement NS. En revanche pour le Rb, des différences plus marquées sont observées en fonction du traitement pour l'écorce, la litière, les aiguilles et le bois où les concentrations en Rb sont plus élevées pour le traitement NS (figure 9). L'humus présente également une différence en fonction du traitement, mais à l'inverse des autres compartiments, la concentration en Rb est plus élevée pour le traitement C.

Une analyse statistique des données de K et Rb (ANOVA), avec des comparaisons par paire, selon la méthode de Tukey, montre que les compartiments d'aiguilles et d'écorces présentent des concentrations fortement similaires ; celles-ci sont également les plus élevées par rapport aux autres compartiments de la biomasse. De même, l'humus, la litière et le bois présentent des concentrations fortement similaires, qui sont également les plus faibles.

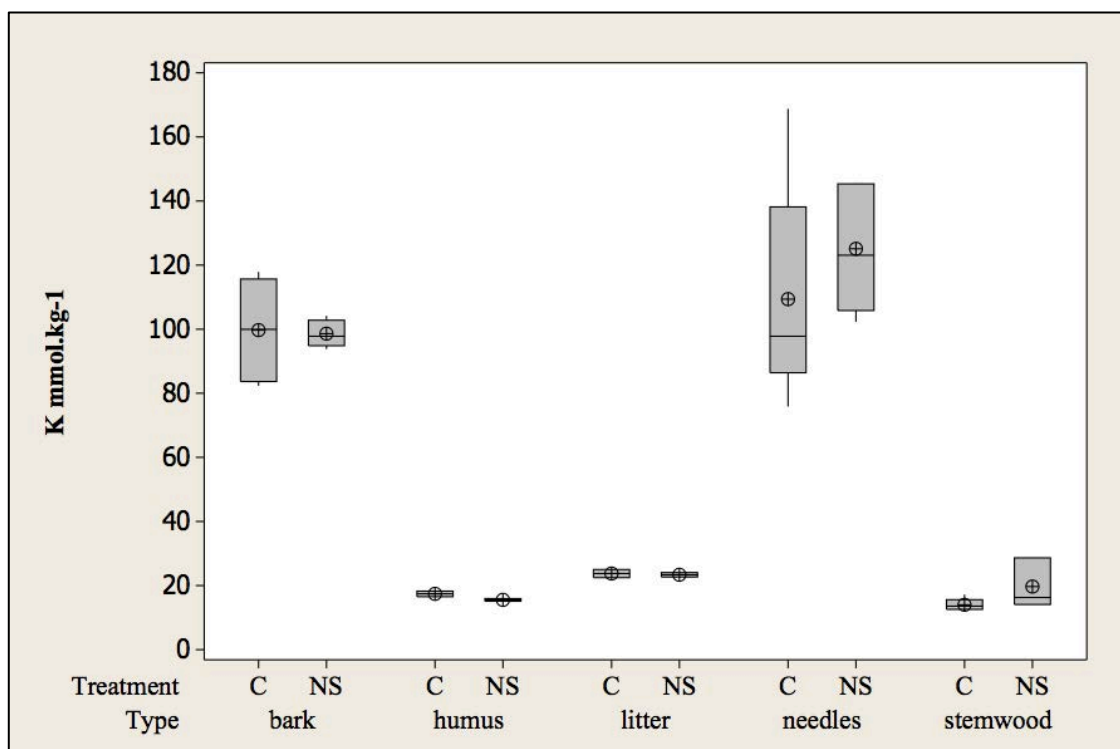


Figure 8 : Concentrations en K, extrait par $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, dans l'écorce, l'humus, la litière, les aiguilles et le bois des épicéas du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{écorce}} = 10$, $n_{\text{humus}} = 4$, $n_{\text{litière}} = 4$, $n_{\text{aiguilles}} = 10$ et $n_{\text{bois}} = 8$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.

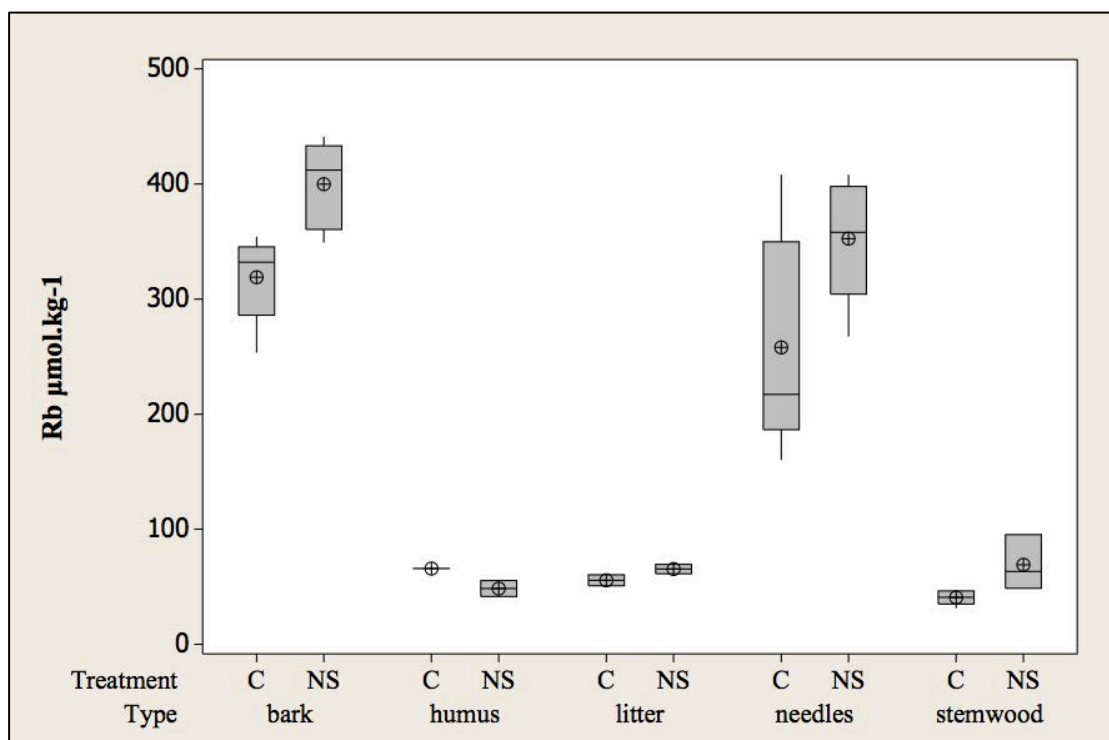


Figure 9 : Concentrations en Rb, extrait par $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, dans l'écorce, l'humus, la litière, les aiguilles et le bois des épicéas du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{écorce}} = 10$, $n_{\text{humus}} = 4$, $n_{\text{litière}} = 4$, $n_{\text{aiguilles}} = 10$ et $n_{\text{bois}} = 8$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.

Les concentrations en K et Rb ne présentent pas de différences selon le traitement de la parcelle (C ou NS) pour les sols (figures 10 et 11). En revanche, une différence significative est observée en fonction du traitement pour l'humus, avec des concentrations plus élevées pour le traitement C.

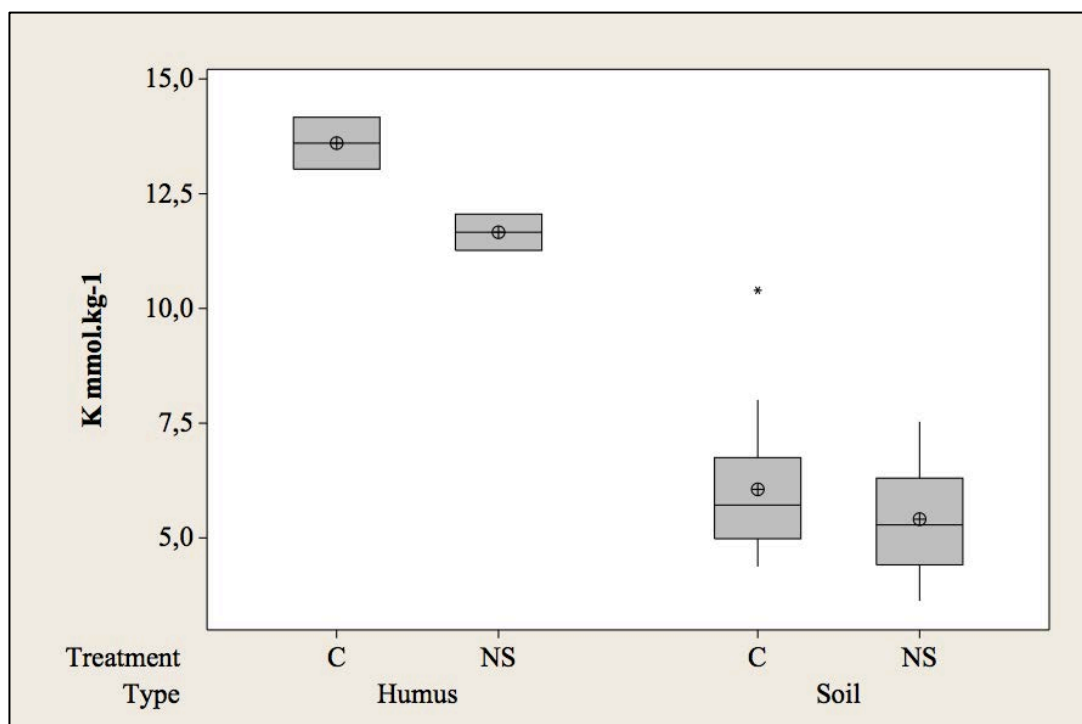


Figure 10 : Concentrations en K, extrait par HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{humus}} = 4$ et $n_{\text{sols}} = 44$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.

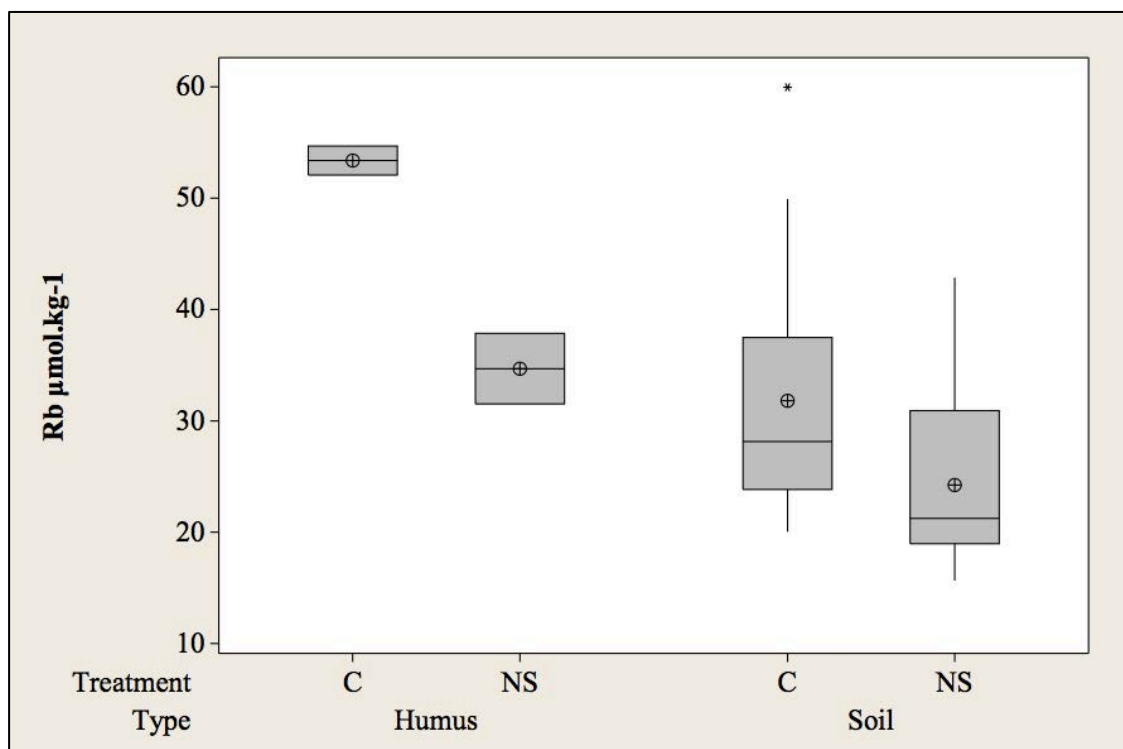


Figure 11 : Concentrations en Rb, extrait par HCl, dans les humus et les sols du site de Skogaby en fonction du type de traitement appliqué à la parcelle : contrôle (C) et application de sulfate d'ammonium (NS). Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment ($n_{\text{humus}} = 4$ et $n_{\text{sols}} = 44$). Les traits verticaux représentent les valeurs maximales et minimales, et les traits horizontaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles.

3.3 Relation entre K et Rb dans les sols et la biomasse

3.3.1 Concentrations en K et en Rb dans les sols et la biomasse

La figure 12 montre que les concentrations en potassium et rubidium dans le bois et l'humus sont fortement corrélées ($R^2 > 90\%$). Les aiguilles présentent une bonne corrélation ($R^2 > 60\%$) alors que les variations de concentrations au sein de l'écorce et de la litière ne sont pas corrélées ($R^2 < 10\%$). Au regard de l'ensemble des échantillons, les variations de concentrations en rubidium et en potassium sont fortement corrélées ($R^2 > 85\%$).

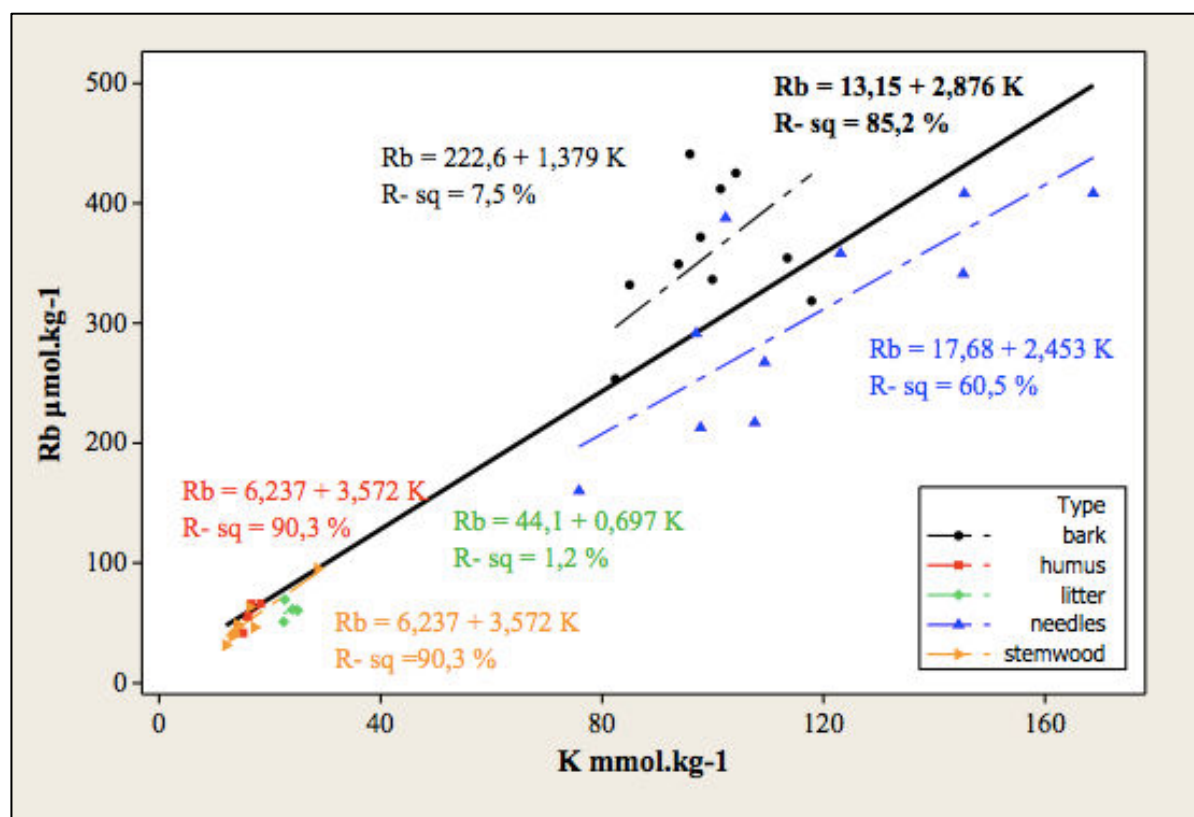


Figure 12 : Concentrations de K en fonction de Rb dans l'écorce, l'humus, la litière, les aiguilles et le bois des épicéa sur le site de Skogaby. La droite continue noire correspond à la droite de régression linéaire pour l'ensemble des échantillons de biomasse tandis que les droites discontinues correspondent aux droites de régressions linéaires calculées séparément pour les différents compartiments.

Les données de géochimie totale, dans la figure 13, montrent que les concentrations totales en K et en Rb sont corrélées dans le sol ($R^2 = 74,3\%$).

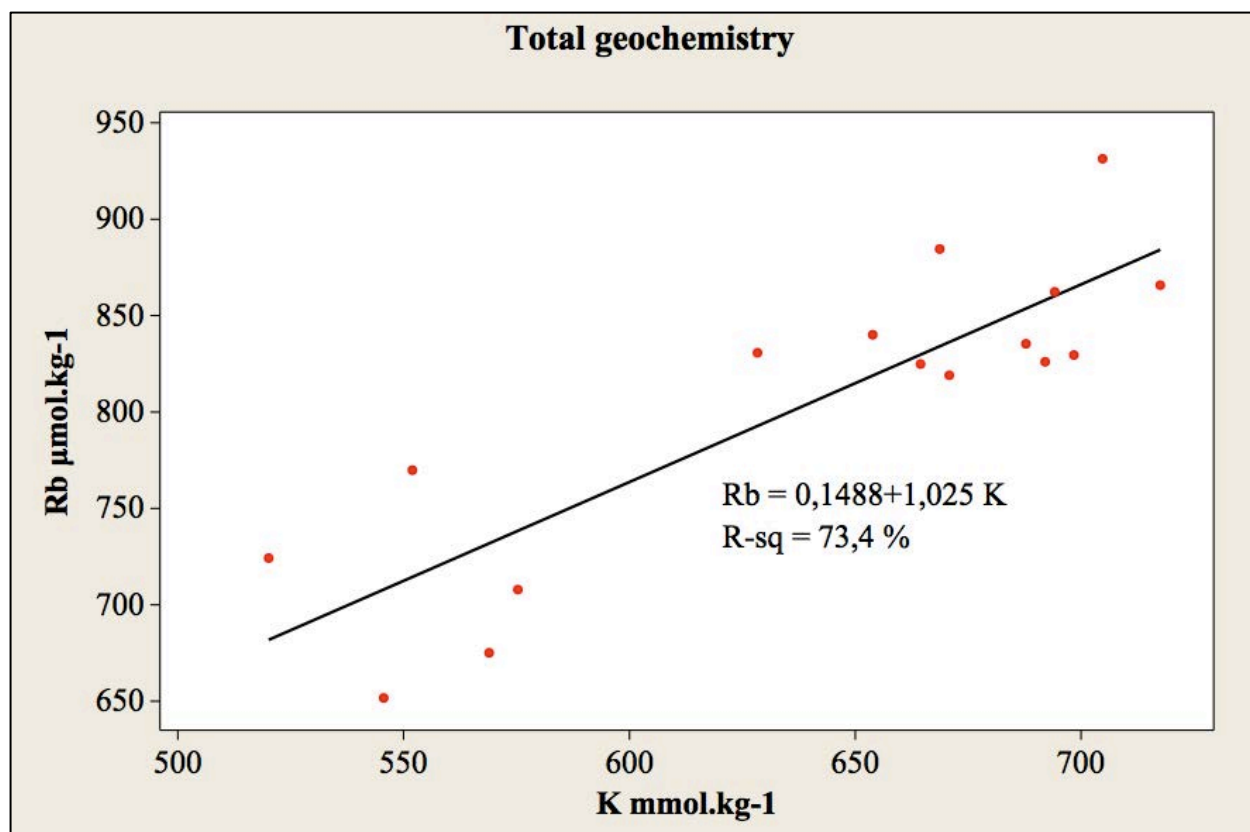


Figure 13 : Concentrations de K en fonction de Rb dans le sol et l’humus à différentes profondeurs sur le site de Skogaby pour les extractions géochimie totale. La droite continue noire représente la droite de régression linéaire calculée pour l’ensemble des échantillons.

3.3.2 Rapports K/Rb dans les sols et la biomasse

D’après la figure 14, le rapport K/Rb molaire (HCl) du sol de la parcelle C24 présente une forte diminution depuis la surface (200) jusqu’à une profondeur de 50 cm (100). Les données correspondant aux autres parcelles sont présente dans l’annexe 6. Il augmente fortement entre 50 et 70 cm de profondeur, et se stabilise sur les 30 derniers centimètres (300). Le rapport K/Rb molaire du sol obtenu par extraction NaTPB montre une évolution semblable avec la profondeur.

L’humus (270) a le rapport K/Rb le plus faible des différents compartiments de la biomasse. Ce rapport obtenu par extraction $HNO_3 + HClO_4$ concorde avec celui obtenu par extraction HCl. La litière, les aiguilles, l’écorce et le bois ont, quant à eux, des rapports K/Rb plus élevés que ceux du sol. Les aiguilles et la litière ont les rapports les plus élevés (respectivement 480 et 440) tandis que l’écorce (345) et le bois (355) ont des rapports K/Rb similaires entre eux et plus faibles.

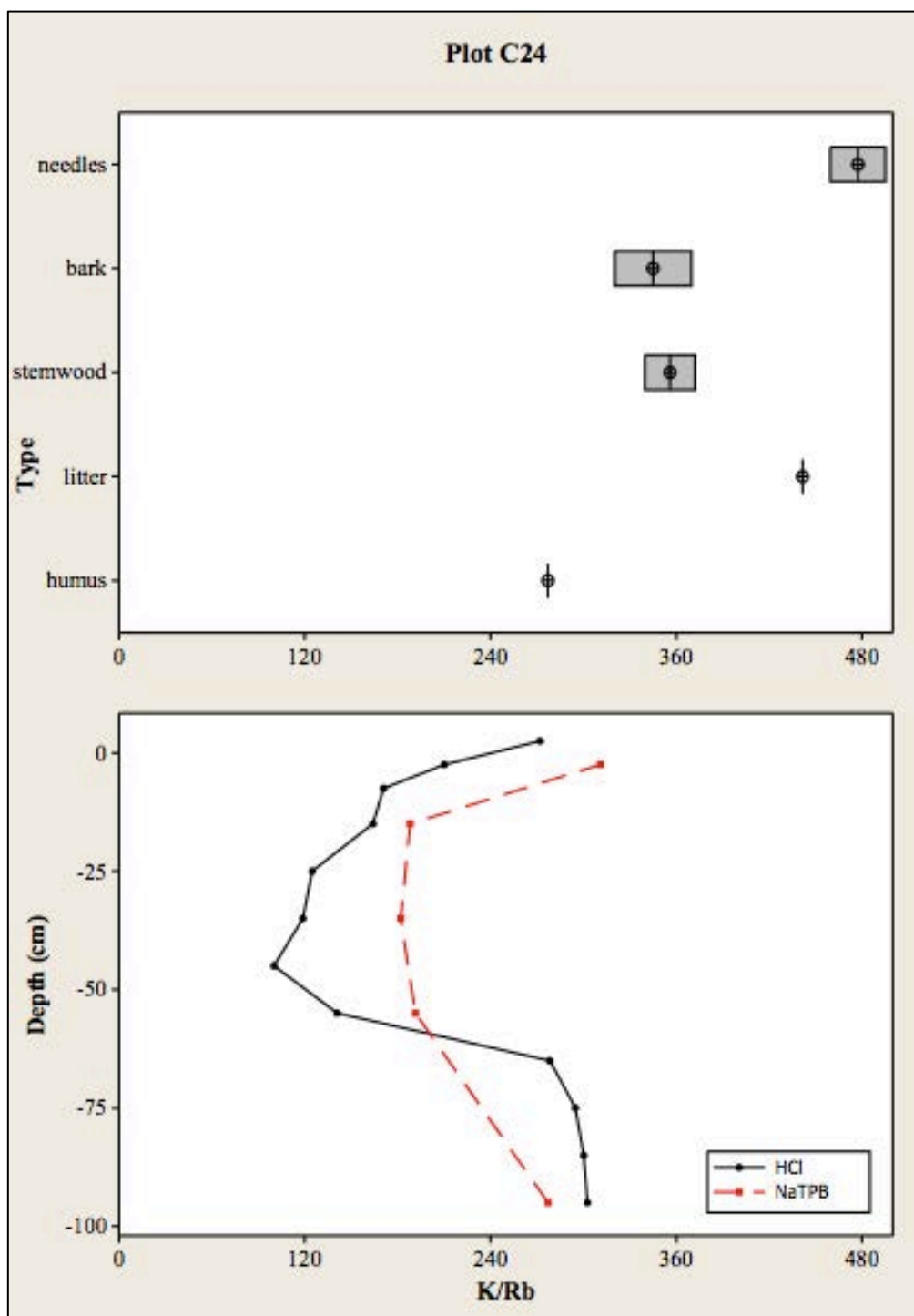


Figure 14: Variations des rapports K/Rb molaires dans les sols (HCl et NaTPB) en fonction de la profondeur et dans différents compartiments de la biomasse sur la parcelle C24 du site de Skogaby. Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment. Les traits verticaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles. Le rapport K/Rb obtenu par géochimie totale est compris entre 700 et 820.

4 Discussion

4.1 Gradient vertical du rapport K/Rb dans le profil de sol

Les résultats obtenus permettent, tout d'abord, de valider l'hypothèse 1, selon laquelle un gradient K/Rb vertical dans le profil du sol peut être utilisé pour (i) mesurer la profondeur d'influence du cycle biogéochimique dans le sol et (ii) estimer la quantité de K réactif, retenu par les minéraux argileux, ayant circulé à travers la biomasse sur le long terme.

Les enrichissements en K et Rb vers la surface du sol, visibles dans les résultats d'extraction HCl et NaTPB (figures 4, 5, 6 et 7), ne sont pas une conséquence de la composition minéralogique des sols. En effet, les analyses par géochimie totale, qui permettent de doser les concentrations en K et Rb issus des feldspaths K du sol (source majeur de K dans les sols), ne montrent pas cet enrichissement en surface. Les concentrations plus élevées en surface de ces deux éléments ne proviennent donc pas d'un enrichissement en feldspaths K mais doivent être issues d'un apport dû à la dégradation de biomasse en surface, comme le suggère aussi les concentrations plus importantes retrouvées dans les humus (figures 4 et 5).

La diminution progressive, depuis la profondeur vers la surface du sol minéral, de la concentration en potassium extrait par HCl (figure 4) peut être due à la formation du sol. Cependant, si il y avait un comportement similaire du K et de Rb, un gradient vertical similaire sur les concentrations en Rb devrait être observé. Or une accumulation de Rb est observable entre 20 et 70 cm de profondeur (figure 5). Cette zone plus riche en Rb peut être la conséquence d'une absorption préférentielle du K par la végétation ou d'une adsorption préférentielle du Rb par les minéraux argileux et la matière organique du sol, ou d'une combinaison de ces deux processus. Pour le moment, il n'est pas possible de savoir si cette accumulation en Rb est plutôt localisée au niveau des minéraux argileux ou de la matière organique. Une analyse des concentrations en K et Rb échangeables permettrait de distinguer la nature exacte du Rb accumulé dans le profil.

L'étude du rapport K/Rb molaire montre des valeurs plus élevées dans les échantillons de biomasse que dans le sol, pouvant traduire un fractionnement lors du transfert de ces éléments du sol vers la végétation. En effet, les études de Maas et Leggett (1968) et Menzel et Heald (1955) ont montrées une différence d'absorption entre les deux éléments. En revanche, d'autres études ont montrées un comportement similaire des deux éléments lors de l'absorption par la plante (Collander, 1941 ; Vakhmistrov and Zakharin, 1968). De plus, l'évolution du rapport K/Rb molaire dans les différents compartiments de la biomasse montre que le Rb a tendance à s'accumuler plus fortement dans le bois et l'écorce que dans le reste de la biomasse. Il est donc possible qu'il y ait une discrimination dans le transport des deux éléments au sein de la plante. L'étude de Maas et Leggett (1968) a montrée qu'il peut y avoir une différence dans la direction du transport du K et du Rb au sein de la plante. Mais d'autres études montrent un transport similaire du K et du Rb dans la plante (Bouat, 1969 ; Burr et Tanimoto, 1995 et Wallace, 1968). Dans les sols, l'évolution du rapport K/Rb molaire avec la profondeur (figure 14 et annexe 6) présente une accumulation en Rb par des rapports K/Rb plus faibles, et permet d'estimer que la profondeur d'influence de la végétation dans le sol est inférieure à 70 cm.

Les résultats obtenus par extraction NaTPB montrent des concentrations plus faibles que celles obtenues par extraction HCl, bien qu'il soit attendu que les deux types d'extraction montrent des concentrations similaires en K et Rb, puisqu'elles visent toutes les deux le K interfoliaire des minéraux argileux. Il pourrait donc être soupçonné que la méthode HCl a extrait plus que le K non-échangeable, incluant également des phases moins réactives comme les feldspaths potassiques. De plus, les résultats obtenus sur les horizons 0-5 et 90-

100 de la parcelle C24 (Annexe 5) montrent que les concentrations en K et Rb extraits par NaTPB ne semblent pas s'être stabilisées après les 15 jours d'incubation établis. Il semble donc possible que les concentrations maximales pouvant être extraites par NaTPB ne soient pas atteintes à l'issue de cette période d'incubation. Néanmoins, l'évolution en fonction de la profondeur du rapport K/Rb s'exprime autant avec l'extraction HCl qu'avec celle obtenue par extraction NaTPB (figure 14 et annexe 6), et le rapport obtenu par HCl ne s'approche pas de celui obtenu par géochimie totale (entre 700 et 820). Il semble donc que les deux extractions permettent d'obtenir des concentrations en K et Rb ainsi que des rapports K/Rb molaires qui varient de façon similaire avec la profondeur dans les profils de sols, et que le HCl n'est pas moins sélectif que le NaTPB pour découvrir des influences biogéochimiques.

La mise en évidence des anomalies positives en Rb extrait par HCl dans les sols des quatre parcelles (figure 5) a permis de calculer une accumulation en Rb entre 20 et 70 cm de profondeur, en soustrayant à la valeur de Rb de chaque horizon celle du dernier horizon (considéré comme non perturbé) et en la multipliant par les quantités de sol de chaque horizon (T/ha) (Simonsson, source personnelle). La concentration en Rb et les rapports K/Rb des trois derniers horizons de sol (représentant le rapport K/Rb du sol non perturbé) ont permis de calculer la quantité de K qui a dû être libéré par les minéraux argileux du sol pour aboutir à ces accumulations en Rb. Ce calcul (Tableau 4) montre que la quantité de K libéré est jusqu'à dix fois supérieure à la quantité de K accumulée dans la biomasse.

Tableau 4 : Valeurs calculées de Rb accumulé dans les sols ($Rb_{acc\ sol}$) ; des rapports K/Rb moyens, extraits par HCl, des trois derniers horizons (K/Rb_{moy}) ; de K libéré par les minéraux argileux du sol pour obtenir les accumulations en Rb dans les sols ($K_{libéré}$) ; et valeur du K accumulé dans la biomasse pour l'année 2001 ($K_{acc\ biomasse}$) d'après Simonsson (source personnelle).

Parcelles	$Rb_{acc\ sol}$ (kg/ha)	K/Rb_{moy}	$K_{libéré}$ (kg/ha)	$K_{acc\ biomasse}$ (kg/ha)
C3	6,6	310	2000	210
C24	7,2	299	2100	
NS7	2,9	309	900	320
NS19	1,9	380	700	

4.2 Effet du traitement de la parcelle

Les résultats obtenus permettent également de valider l'hypothèse 2, selon laquelle les traitements appliqués augmente la circulation du K à travers le cycle biogéochimique.

Les concentrations plus élevées en Rb (figure 9) dans l'écorce, les aiguilles, le bois et la litière sur les parcelles NS combinées à une production plus importante de biomasse, comme le suggère les résultats (figure 15) d'une étude précédente de Persson *et al* (2001), peuvent indiquer une capacité plus importante de la plante à stocker du Rb. De plus, la végétation semble privilégier le stockage du K et du Rb dans l'écorce et les aiguilles, car ces compartiments montrent les concentrations les plus élevées (figures 8 et 9).

Les résultats d'extractions HCl et $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ (figures 10 et 11), montrant des quantités plus faibles de K et Rb dans l'humus avec le traitement NS, peuvent s'expliquer par une minéralisation de la litière plus lente sur le long terme avec ce traitement. En effet, des incubations, en laboratoire, de litières des deux traitements (Persson et Karlsson, 2001) ont montré que la minéralisation de la litière du traitement NS est certes plus rapide, mais qu'elle ne l'est que pendant un temps limité. Une minéralisation cumulée maximale de 300 mg C / g C de sol est atteinte à 100 jours dans le cas du traitement NS (Figure 16), tandis que dans le cas du traitement C, la minéralisation atteint cette valeur à 300 jours. Cependant, contrairement à celle du traitement NS, qui reste limitée à cette valeur, la minéralisation du traitement C continue d'augmenter dans le temps pour atteindre des valeurs plus élevées (450 mg C / g C de sol après 600 jours).

Cet effet du traitement n'est pas visible de façon significative pour les sols, mais les concentrations légèrement plus faibles en K et Rb pour le traitement NS peuvent être liées à la production plus importante de biomasse avec ce traitement qui entraîne une absorption plus importante de ces éléments par la végétation.

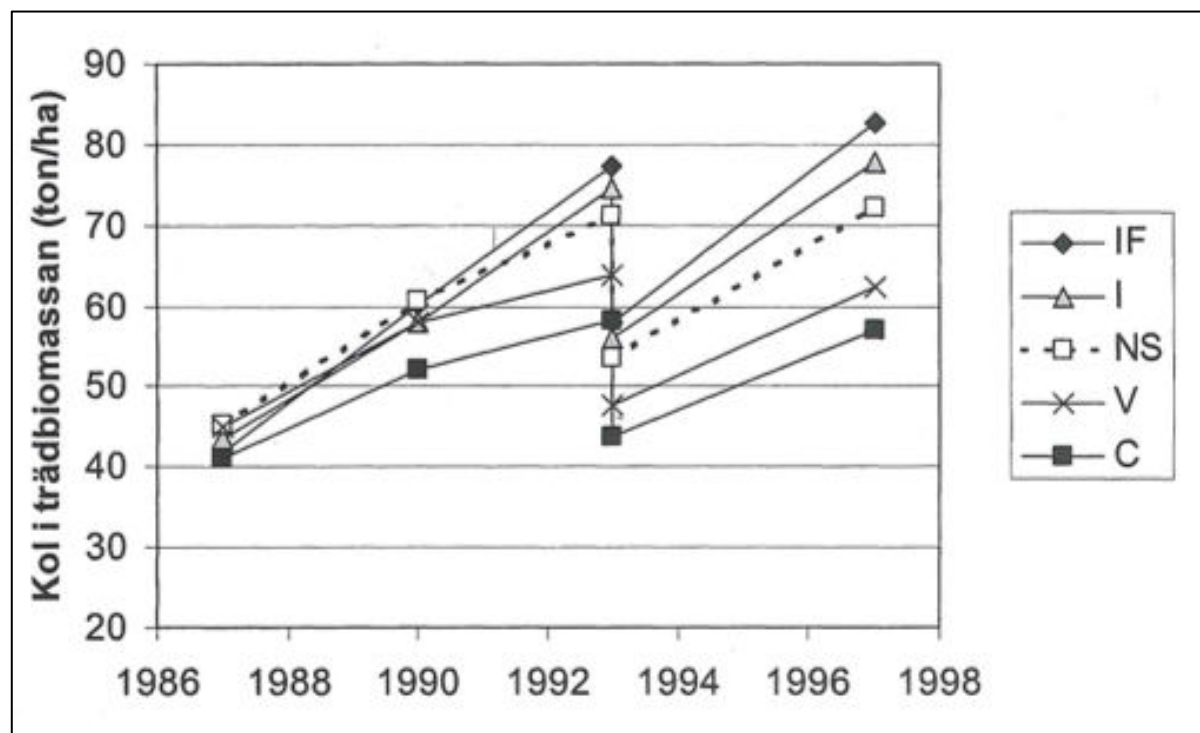


Figure 15 : Variations de la production de biomasse (T/ha) de 1986 à 1998 pour les différents traitements appliqués aux parcelles. En hiver 1993/94, la pessière a subi un dépressage (25% de la quantité de base). Les données pour C et NS représentent l'évolution de la biomasse pour les traitements utilisés dans notre étude.

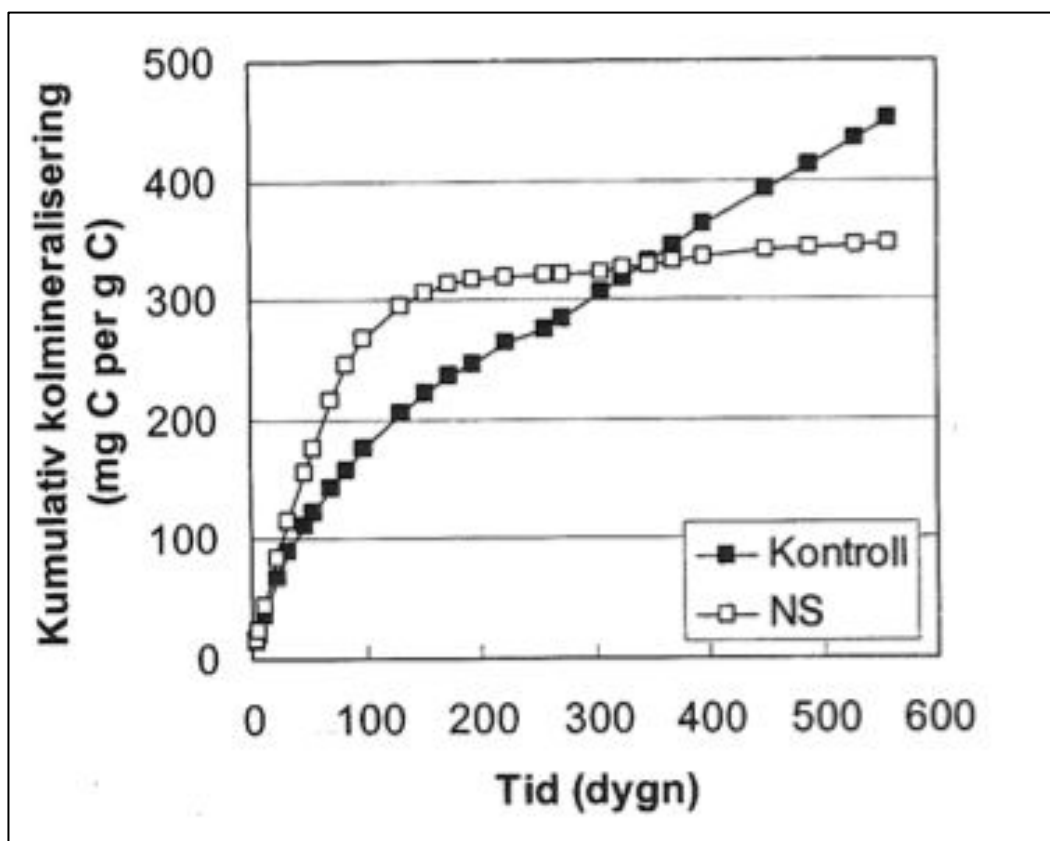


Figure 16 : Quantité cumulée de matière minéralisée (mg C / g C du sol) pour les traitements C et NS en fonction du temps (jours). Expérience menée en laboratoire sur des échantillons de litière de 1997.

5 Conclusions et perspectives

Cette étude du rapport K/Rb par analyse HCl, NaTPB, HNO₃+HClO₄ et géochimie totale a permis une bonne caractérisation du cycle du potassium entre les sols et la biomasse du site de Skogaby, apportant de nouvelles connaissances sur le fonctionnement de ce site.

Les analyses réalisées dans le cadre de cette étude révèlent une évolution en fonction de la profondeur du rapport K/Rb qui est identique dans chacune des quatre parcelles étudiées.

En effet, dans toutes les parcelles étudiées, l'extraction HCl met en évidence le comportement contrasté du K et du Rb dans le sol par la présence d'un enrichissement en Rb en profondeur (entre 2 et 7 kg/ha) qui n'existe pas pour le K. Cette différence de comportement peut être due à une préférence de la végétation pour le K au moment de l'absorption ou une adsorption préférentielle du Rb dans les minéraux argileux du sol ou une combinaison de ces deux processus.

De plus, les rapports K/Rb obtenus dans la biomasse montre que cette différence de comportement entre les deux éléments se fait également au sein de la plante par des rapports K/Rb différents selon le compartiment.

Les résultats mettent en évidence l'influence du cycle biologique sur les concentrations en K et Rb dans le profil de sol par la présence d'un enrichissement de ces deux éléments à la surface par minéralisation de la litière.

A partir de l'accumulation en Rb dans les sols, il a été possible de quantifier le K libéré par les minéraux argileux du sol pour obtenir cette accumulation (entre 700 et 2000 kg/ha). Ces concentrations sont dix fois supérieures à celles retrouvées dans la biomasse.

Par ailleurs, l'effet du traitement des parcelles, déjà observé lors d'études précédentes sur la production de biomasse et sur la minéralisation de la litière, a été mis en évidence par des différences de concentrations de K et Rb entre les deux traitements (C et NS) pour un même compartiment de la biomasse.

Il est à noter que l'extraction HCl est une technique efficace pour extraire le K des minéraux argileux du sol, tout comme l'extraction NaTPB, technique spécifique au potassium interfoliaire. Les différences de concentrations obtenues entre ces deux techniques d'extraction peuvent être expliquées par la mise en pratique plus compliquée de l'extraction NaTPB ainsi que par un temps d'incubation trop court qui n'aurait pas permis d'extraire l'ensemble des ions interfoliaires.

Il est nécessaire de compléter cette étude par des analyses sur les solutions du sol et les racines, afin d'obtenir une meilleure observation de l'effet du passage du K et Rb du sol à la plante avant transport vers le reste de la plante. Pour mieux comprendre la nature du Rb accumulé entre 20 et 70 cm de profondeur, il faut également analyser le K et le Rb échangeables du sol.

Enfin, l'étude pourrait être complétée par la création d'un modèle mettant en relation les différents compartiments de la biomasse et le sol sur l'exemple du cycle du calcium et du strontium sous écosystème forestier (Poszwa, 2000).

Références

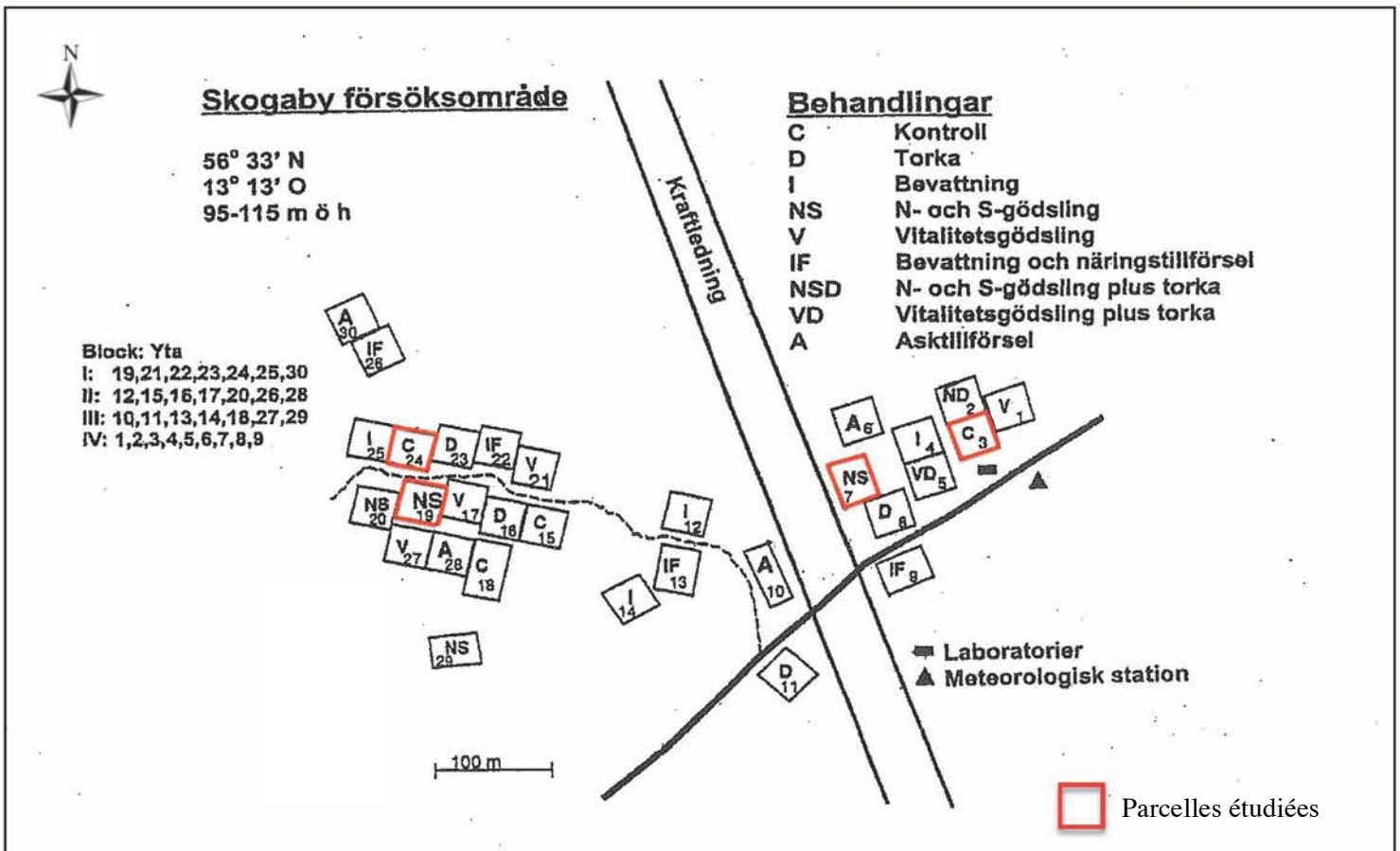
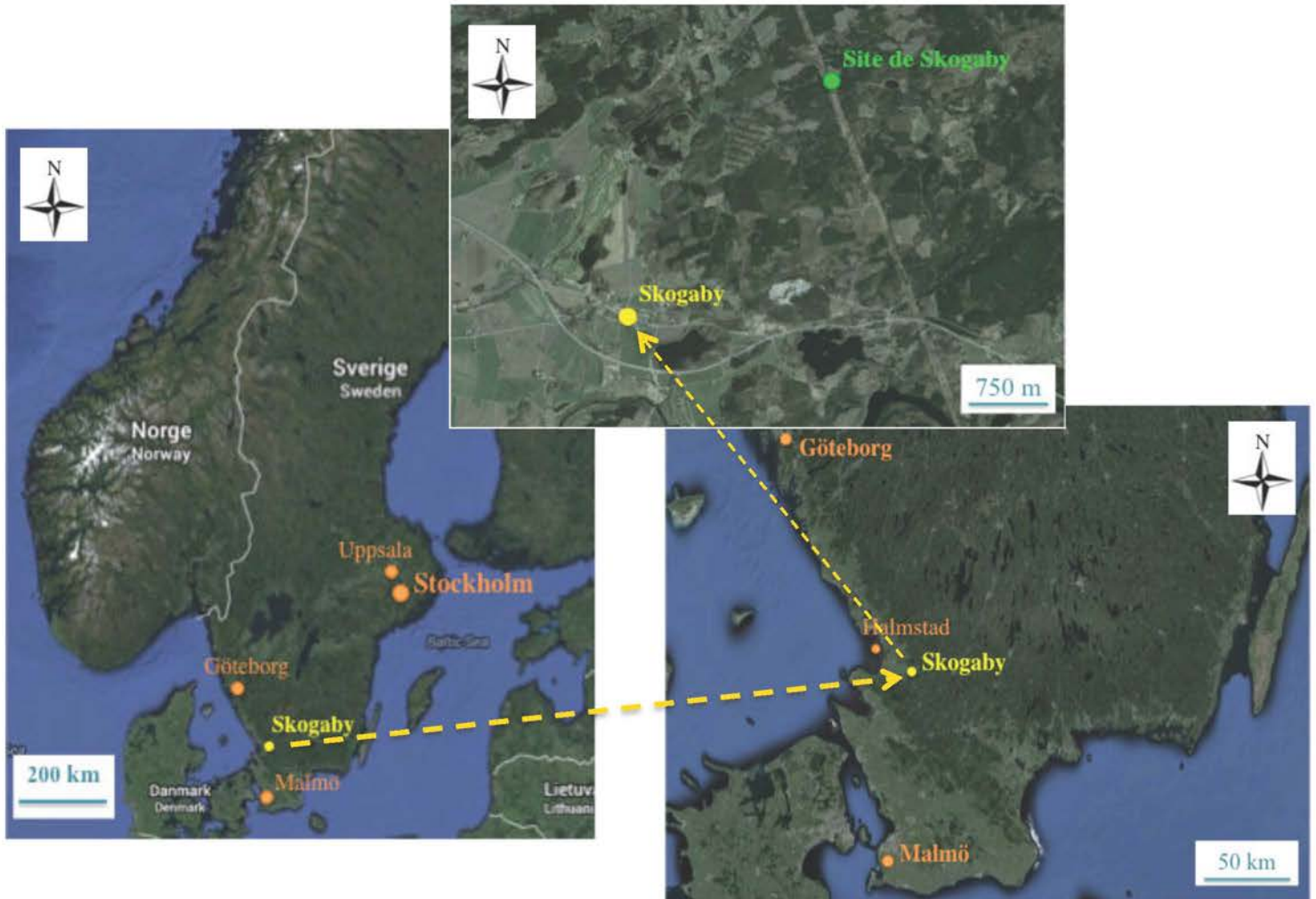
- Ahrens, L.H., 1965. *Distribution of the Elements in Our Planet*. McGraw-Hill Book Company, New York. pp.110.
- Andrist-Rangel, Y., Simonsson, M., Öborn, I., & Hillier, S., 2013. Acid-extractable potassium in agricultural soils: Source minerals assessed by differential and quantitative X-ray diffraction. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176(3), 407–419.
- Baize, Girard, and AFES, 2008. *Référentiel Pédologique 2008*.
- Bergholm, J., Jansson, P-E., Johansson, U., Majdi, H., Nilsson, L-O., Persson, H., Rosengren-Brink, U. and Wiklund, K., 1995. Air pollution, Tree Vitality and Forest Production – The Skogaby Project – General Description of a Field Experiment with Norway Spruce in South Sweden. L-O Nilsson, R. F. Hüttl, U. Johansson and P. Mathy (eds), *Nutrient Uptake and Cycling in Forest Ecosystems*, European Commission. *Ecosystems Research Report 21*, pp. 69.
- Bergholm, J., Berggren, D. and Alavi, G., 2003. Soil acidification induced by ammonium sulphate addition in a Norway spruce forest in southwest Sweden. *Water, Air and Soil Pollution* 148, pp. 87-109.
- Bouat, M., 1969. Application of potassium 40 and potassium 42 in agronomic research. *Potash Review*, Subject 28, 12th suite, pp. 1-14.
- Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London, pp. 33–107.
- Burr, G. O. and Tanimoto, T., 1955. Absorption and distribution of nutrients in sugar cane. Part 2 : Potassium. *Hawaiian Planters Rec* 55, pp 11-13.
- Chaudhuri, S., Clauer, N., & Semhi, K., 2007. Plant decay as a major control of river dissolved potassium: A first estimate. *Chemical Geology*, 243(1-2), 178–190.
- Chaudhuri, S., Techer, I., Clauer, N., & Semhi, K., 2006. Rare Earth Elements, K/Rb, and Sr Isotope Ratios as Some Additional Clues to the Presence of Chemical Elements in Atmospheric Precipitations in a Continental Interior Location in the U.S.A. *Geophysical Research Abstracts*, Vol.8, 01302.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Chapman and Hall, London. 697 pp.
- Collander, R., 1941. Selective absorption of cations by higher plants. *Plant Physiol.* 16, pp 691-720.
- Courchesne, F. & Gobran, G. R., 1997. Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a Norway spruce stand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, pp. 1245-1249.
- Cox, A.E., Joern, B.C., Brouder, S.M. and Gao, D., 1999. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 902–911.
- Egnér, H., Riehm, H. and Domingo, W.R., 1960. *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden* 26, 199–215.
- FAO-Unesco, 1990. *Soil Map of the world*.
- Faure, G., 1986. *Principles of Isotope Geology. Wiley International Edition*. 589 pp.
- Fyfe, W.S., 1999. *Geochemistry*. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 277-279.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2004. Trace elements in river waters. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry 5, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*. Elsevier, Amsterdam, pp. 225–272.

- Hatterer, A. et Kessler, H., « POTASSIUM », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 22 juin 2014. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/potassium>
- Heier, K.S. & Billings, G.K., 1970. Rubidium. Section 37, A–N, Volume II-4. In: K.H. Wedepohl (Ed.), *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Hem, J.D., 1992. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. United States Geological Survey Water Supply Paper 2254, Third Edition, pp. 263.
- Kabata-Pendias A., 2001. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 413.
- Kuhlman, H., 1990. Importance of the subsoil for the K nutrition of crops. *Plant and Soil* 127, pp 129-136.
- Kuhlman, H., Claassen, N., Wehrmann, J., 1985. A method for determining the K-uptake from subsoil by plants. *Plant and Soil* 83, pp 449-452.
- Läuchli, A. and Epstein, E., 1970. Transport of Potassium and Rubidium in plants roots. *Plant Physiol.* 45, pp. 639-641.
- Livingstone, D.A., 1963. Chemical composition of rivers and lakes. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 440 G, 1–64.
- Maas, E. V. and Legett, J. E., 1968. Uptake of ⁸⁶Rb and K by excised maize roots. *Plant Physiol.* 43, pp. 2054-2056.
- Marschner H., 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London, 635 pp.
- Martin, J.M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7, pp. 173–206.
- McLennan, S.M. & Murray, R.W., 1999. Geochemistry of sediments. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, pp. 282-292.
- Menzel, R. G. and Heald, W. R., 1955. Distribution of potassium, rubidium, cesium, calcium and strontium within plants grown in nutrient solutions. *Soil Sci.* 80, pp. 287-293.
- Mielke, J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: F. R. Siegel (Ed.), *Review of research on modern problems in geochemistry*. International Association for Geochemistry and Cosmochemistry. Earth Science Series No. 16. UNESCO Report SC/GEO/544/3, Paris, pp. 13-37.
- Mortland, M. M. and Ellis, Boyd G, 1959. Release of fixed potassium as a diffusion controlled process. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 23 , pp. 363-364.
- Paul, A. D., Gibson, J. A., 1959. Qualitative Test for Potassium Using Sodium Tetraphenylboron. *Journal of Chemical Education* 36 n. 8, pp. 380-381.
- Persson, T., Bergholm, J., Nilsson, L-O., Majdi, H., 2001. Kolförrådet ovan och under mark i Skogaby. In Persson, T and Nilsson, L-O (Eds). Swedish Environmental Protection Agency, Report 5173, pp. 78-84.
- Persson, T. and Karlsson, P., 2001. Kolmineralisering i färsk granbarrföna från Skogaby – en laboratoriestude. In Persson, T and Nilsson, L-O (Eds). Swedish Environmental Protection Agency, Report 5173, pp. 91-95.
- Poszwa, A., 2000. Utilisation des isotopes du strontium pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical. *Thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy 1*, pp. 245.

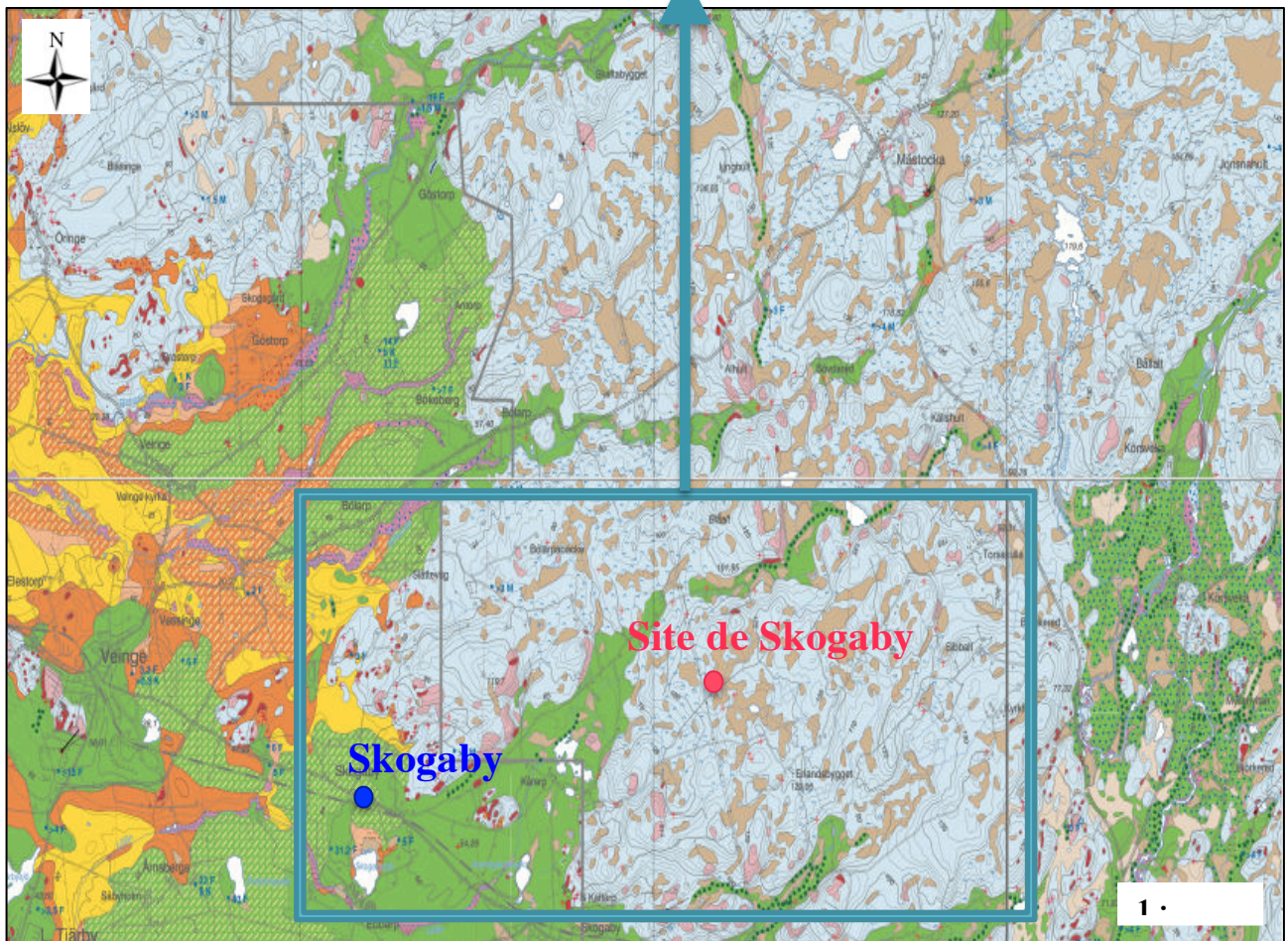
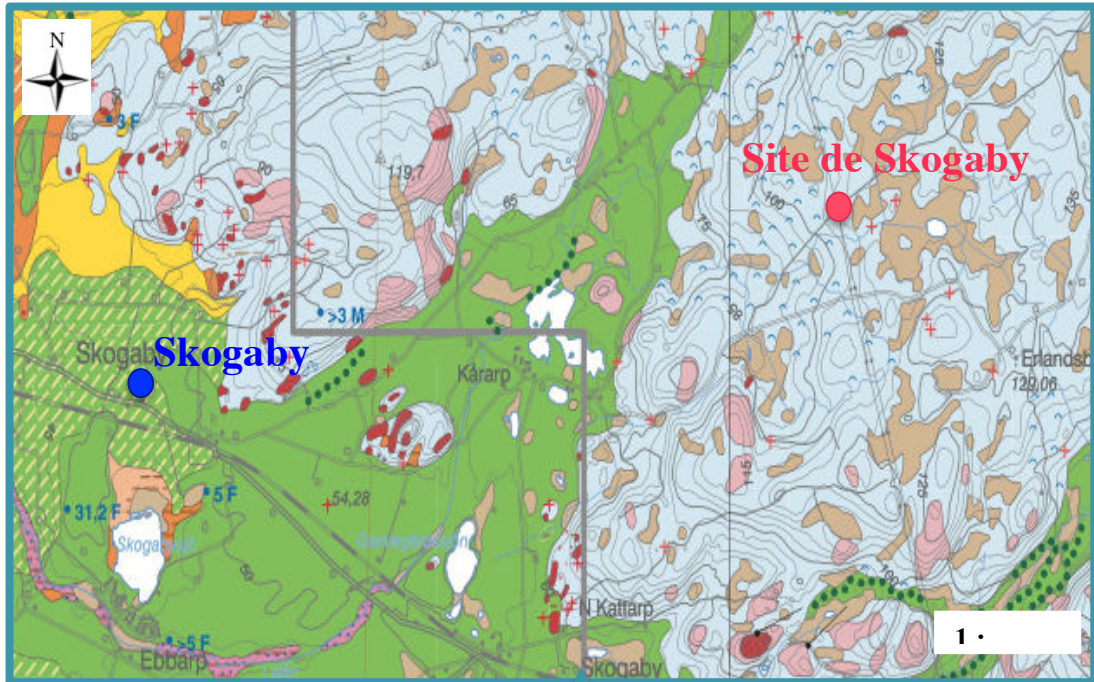
- Ranger, Colin-Belgrand, and Nys, 1994, Le cycle bigéochimique des éléments majeurs dans les écosystèmes forestiers, Importance dans le fonctionnement des sols: Communication AFES, pp. 119-134.
- Reed and Scott, 1962. Kinetics of Potassium Release from Biotite and Muscovite in Sodium Tetraphenylboron Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26 n.5 , pp. 437-440.
- Ross, G.J., 1971. Relation of potassium exchange and fixation to degree of weathering and organic matter content in micaceous clays of podzol soils. *Clays Clay Miner.* 19, pp. 167–174.
- Salminen, R. (Ed.), 2005. *Geochemical Atlas of Europe*. ISBN 951-690-913-2 (version électronique). Chapitre sur le rubidium dans les sols disponible à l'adresse : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Rb.pdf>
- Sawhney, B. L., 1964. Sorption and fixation of micro- quantities of Cs by clay minerals: effect of saturating cations: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28, pp. 183-186.
- Shaw, D.M., 1968. A review of the K-Rb fractionation trends by co-variance analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32, pp. 573-601.
- Vakhmistrov, D. B. and Zakharin A. A., 1968. Localization of the receptor in the self-regulation system of potassium accumulation by sunflower plants in connection with the hypothesis of cell carriers. *Soviet Plant Physiol* 15, pp. 495-500.
- Wallace, A. 1968. Retranslocation of Rb^{86} , Cs^{137} , and K to new leaf growth in bush beans. *Plant Soil* 29, pp. 184-188.
- Wedepohl, H., 1969. *Handbook of Geochemistry II-2 and II-4*. Springer-Verlag, Berlin.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Bullen, T.D. and Fitzpatrick, J., 2012. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, pp. 62–85.
- Witter, E. and Johansson, J., 2001. Potassium Uptake from the Subsoil by Green Manure Crops. *Biological Agriculture & Horticulture: An International Journal for Sustainable Production Systems* 19 n.2, pp. 127-141.

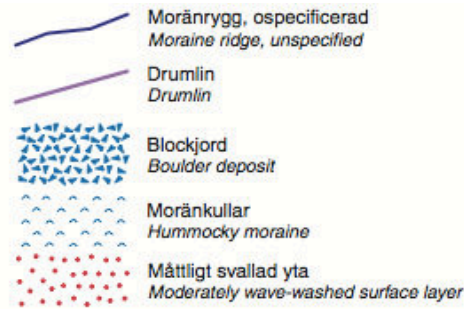
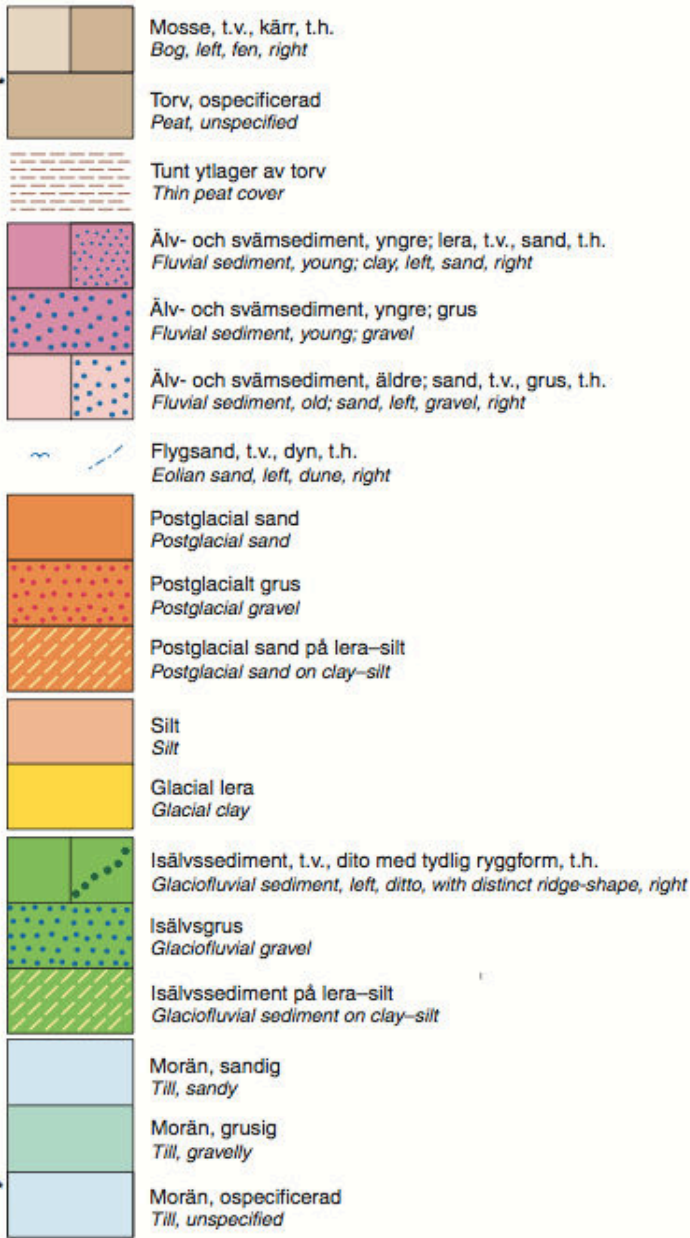
ANNEXES

Annexe 1 : Localisation du site expérimental

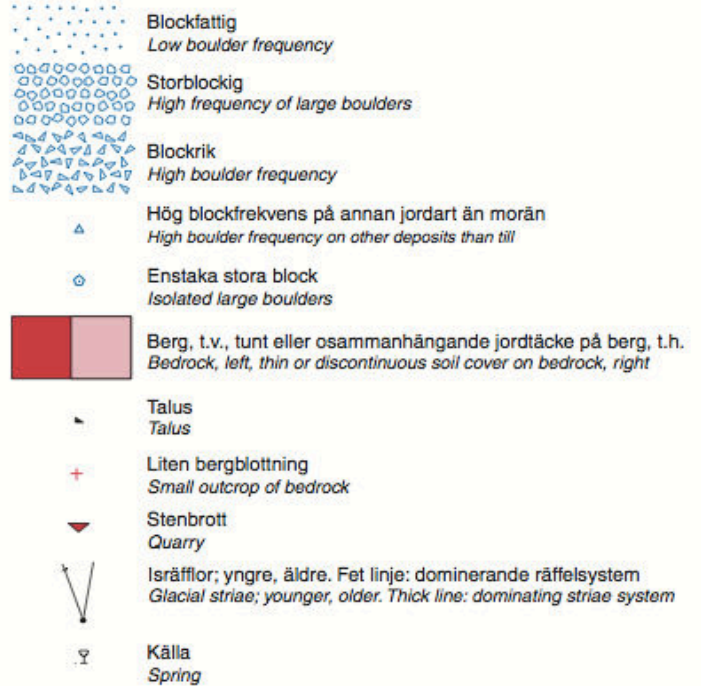


Annexe 2 : Géologie du site expérimental



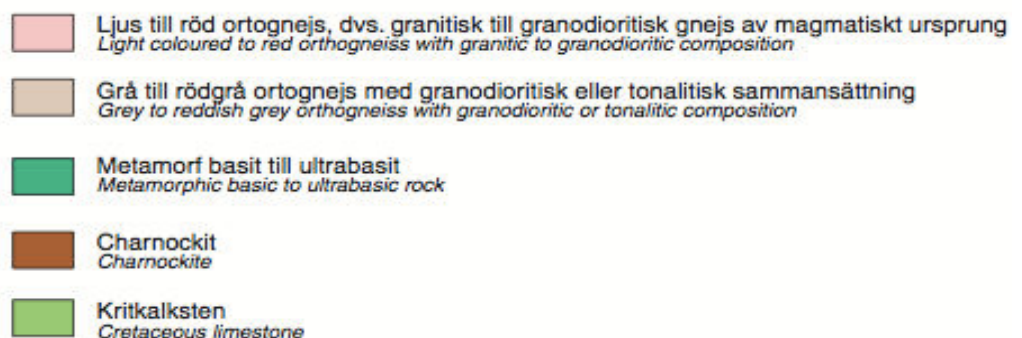
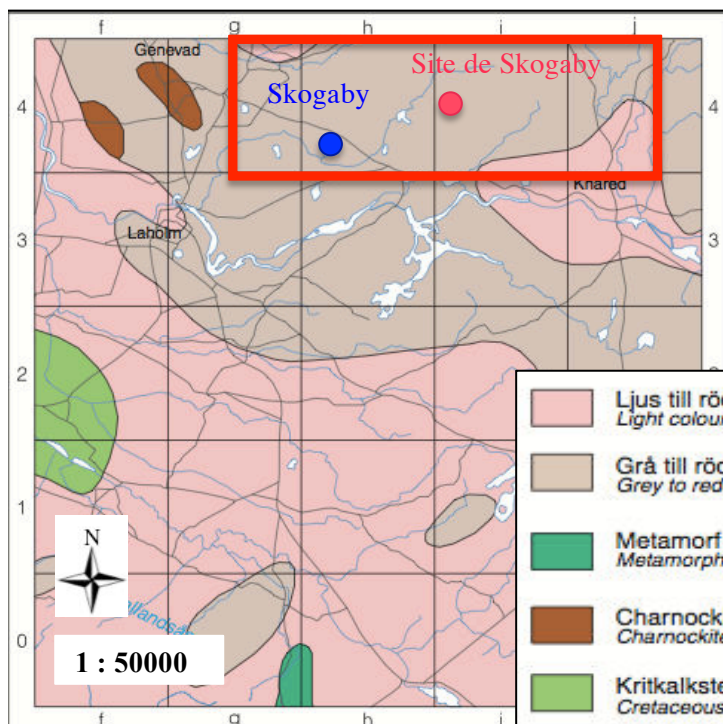
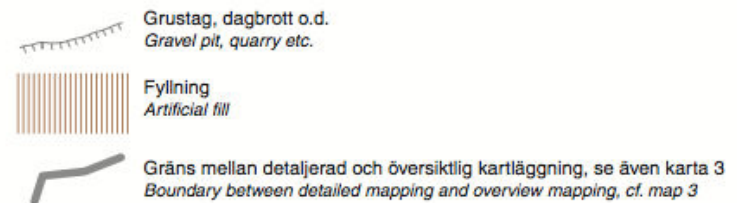


Moränens blockhalt i ytan *The boulder frequency of the till surface*

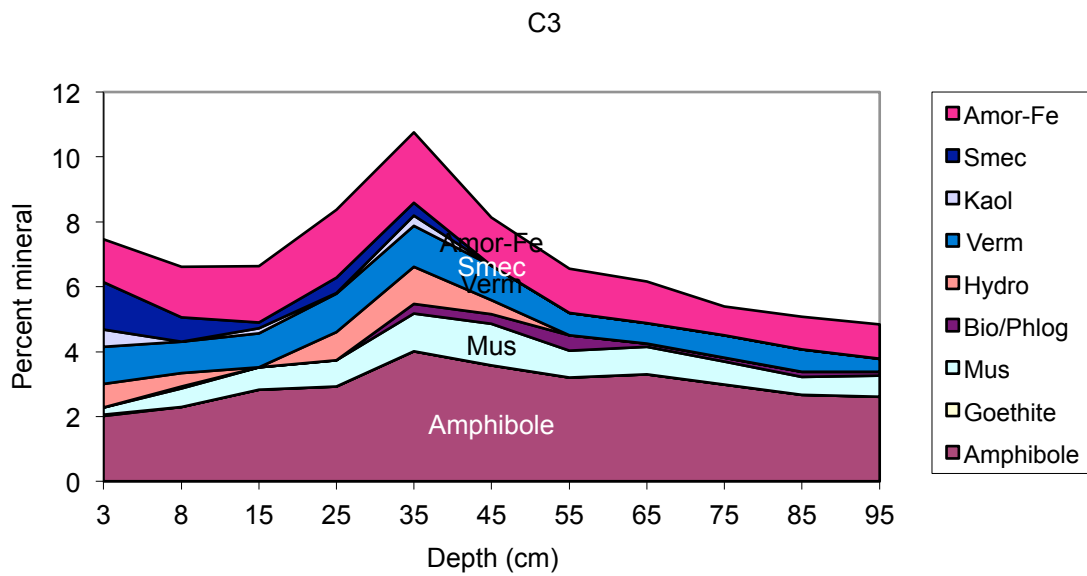
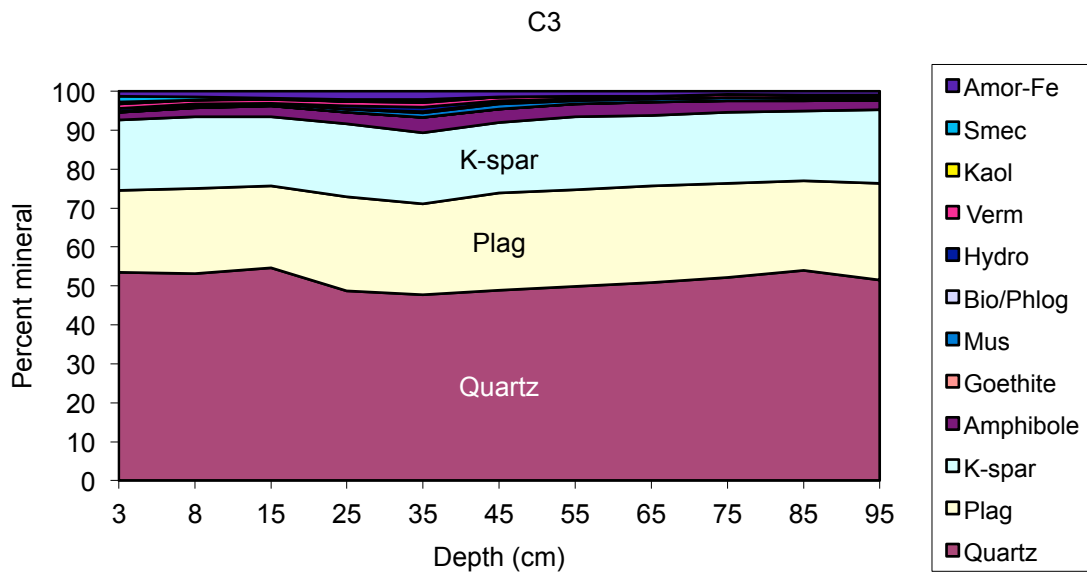


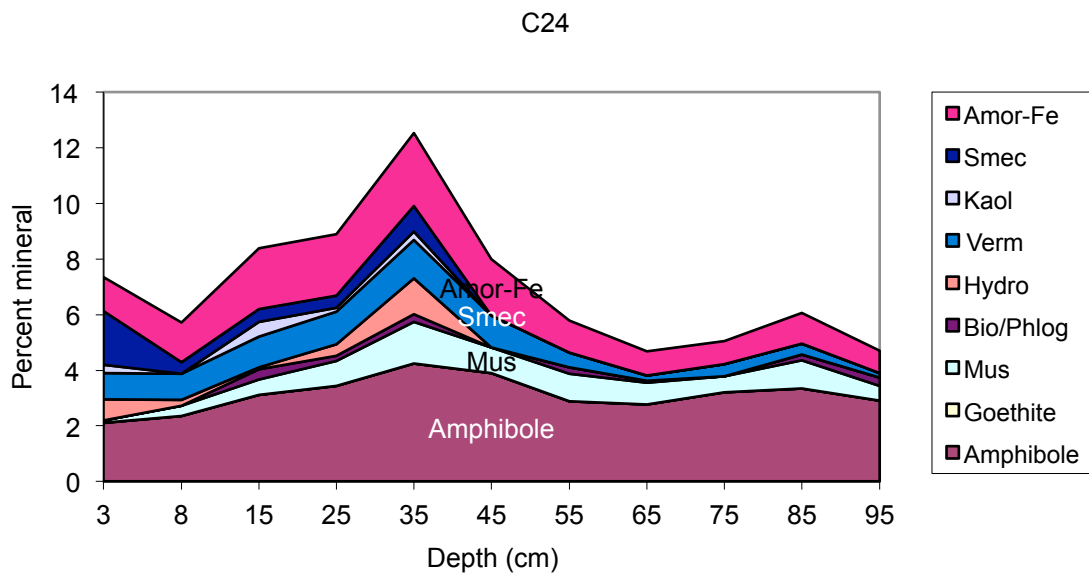
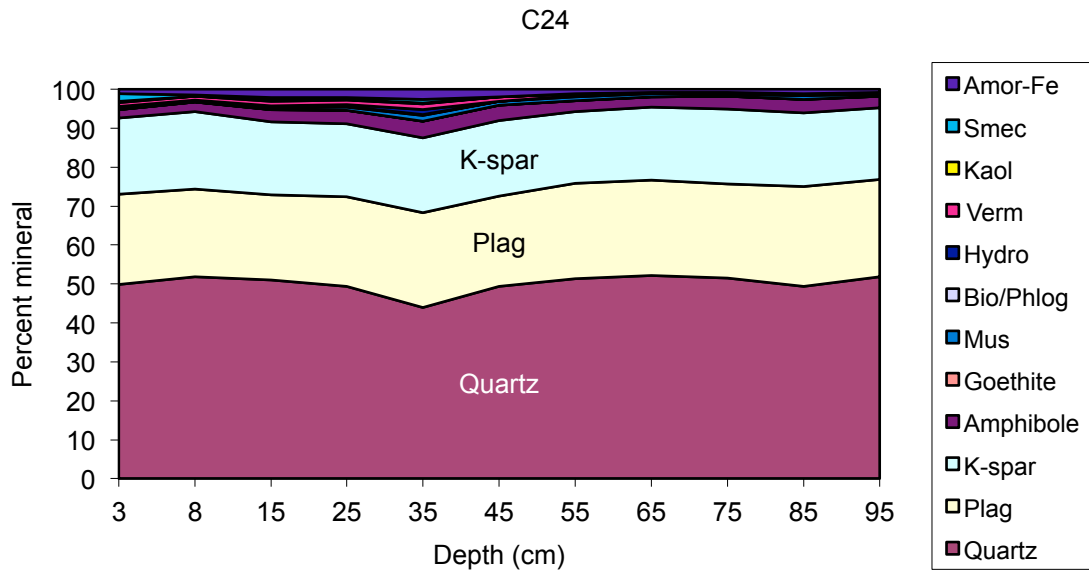
Mäktighetsuppgifter i meter *Thickness in metres of Quaternary deposits*

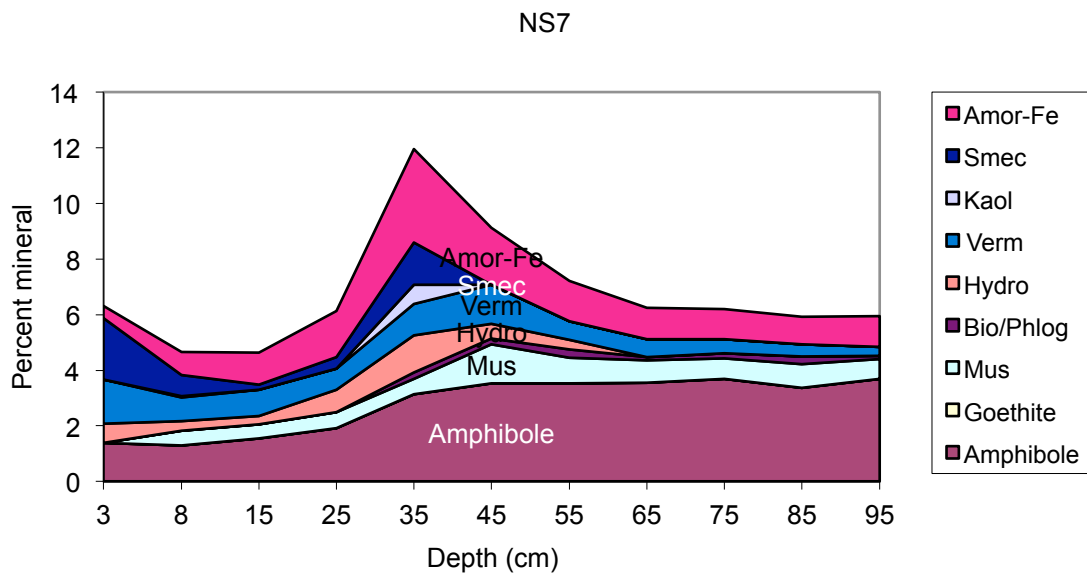
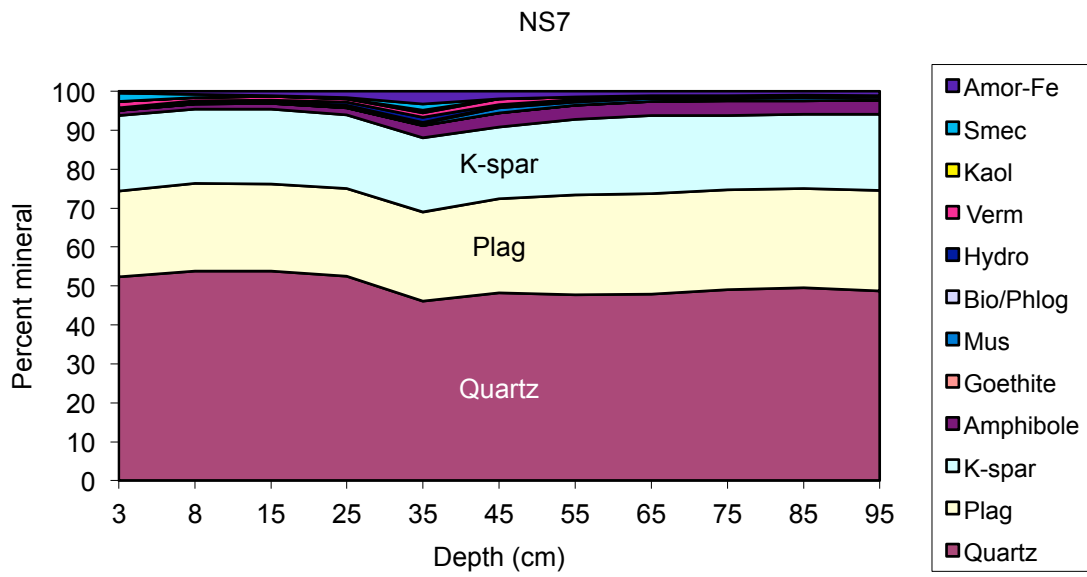
- 4 K Kohesionsjordarter (lera, silt och gyttja)
Cohesive sediment (clay, silt, and gyttja)
- 2 F Friktionsjordarter (sand och grus)
Non-cohesive sediment (sand and gravel)
- 2 M Morän
Till
- 2 M Understruken uppgift innebär att borrhningen nått berggrunden
Underlining means that the boring has reached the bedrock

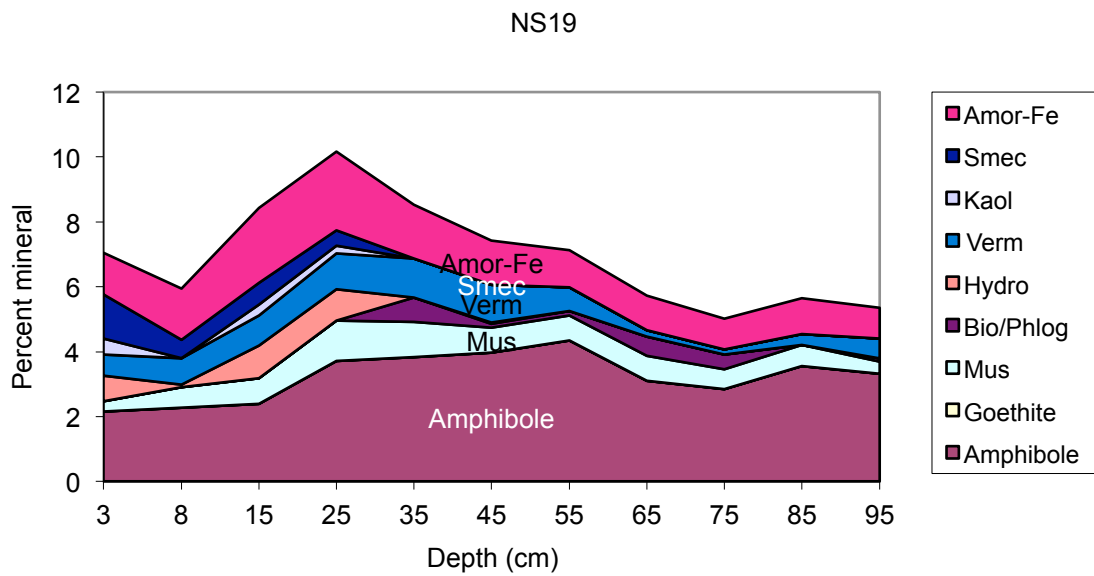
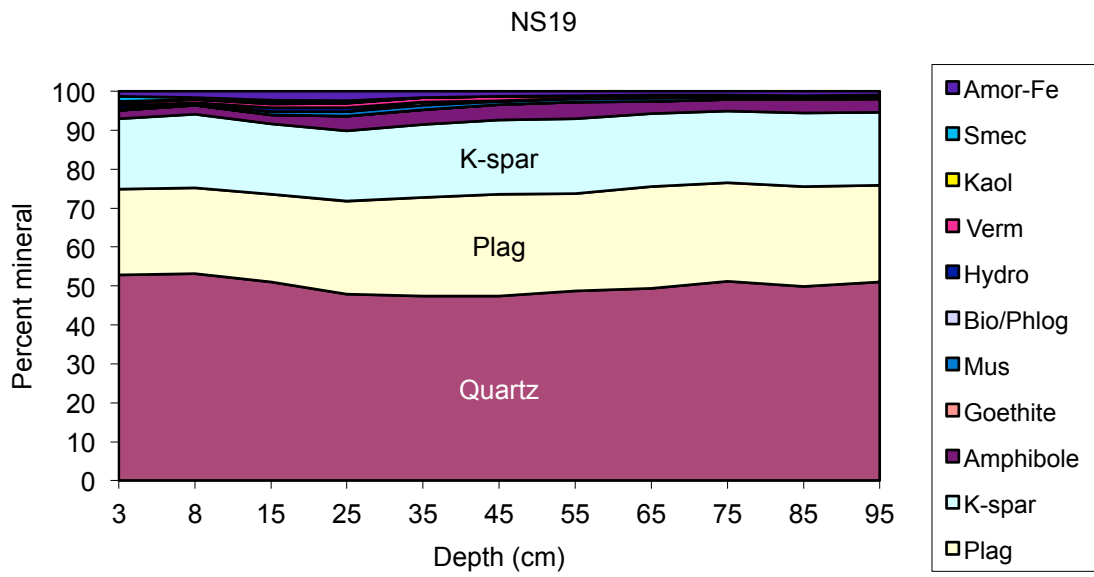


Annexe 3 : Minéralogie des sols sur les quatre parcelles étudiées



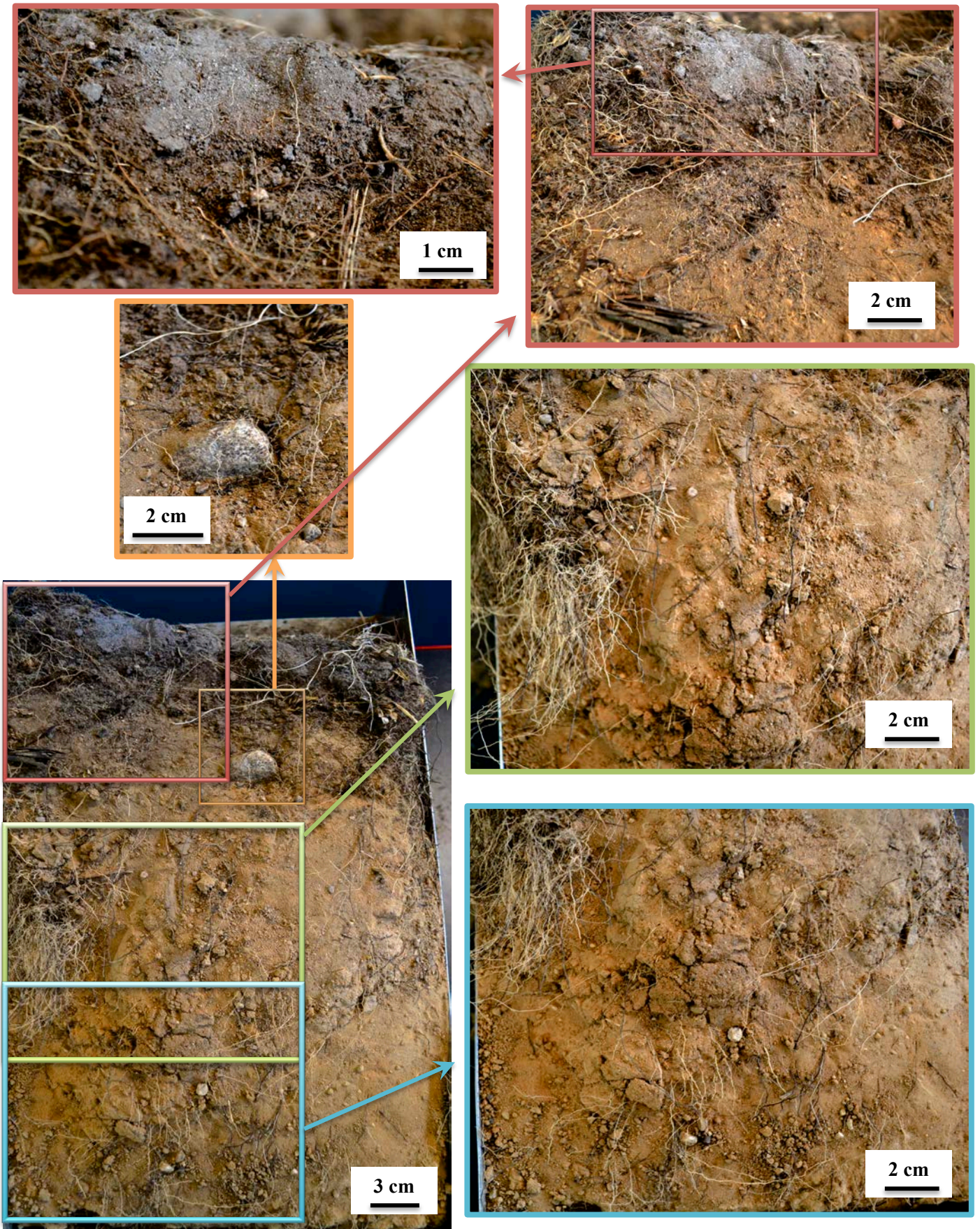




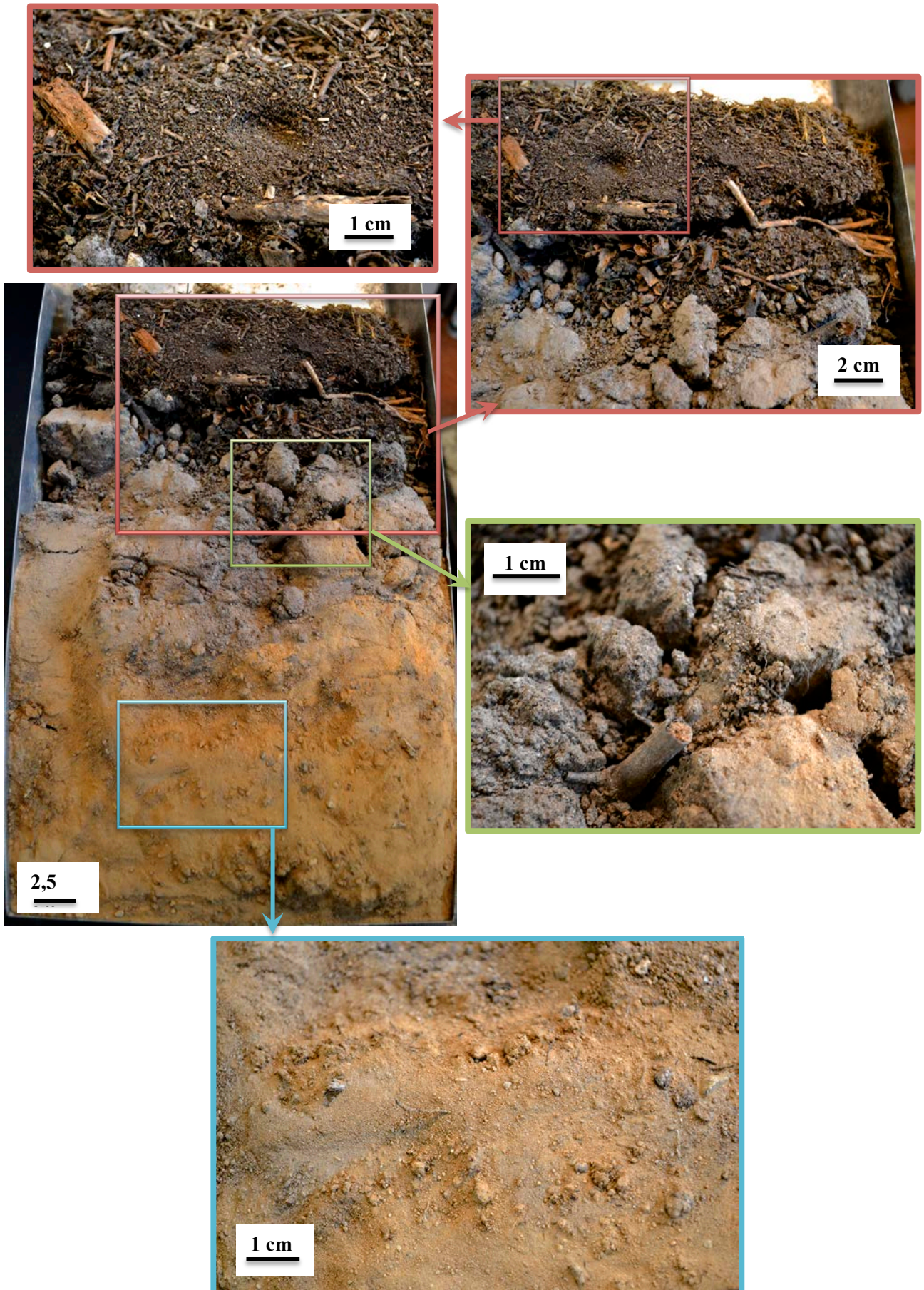


Annexe 4 : Profils de sol du site de Skogaby

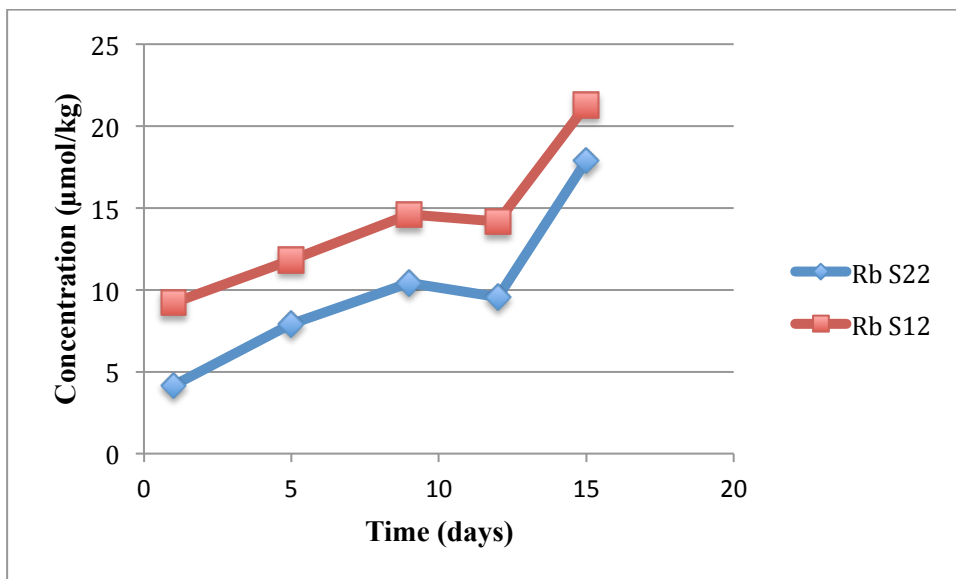
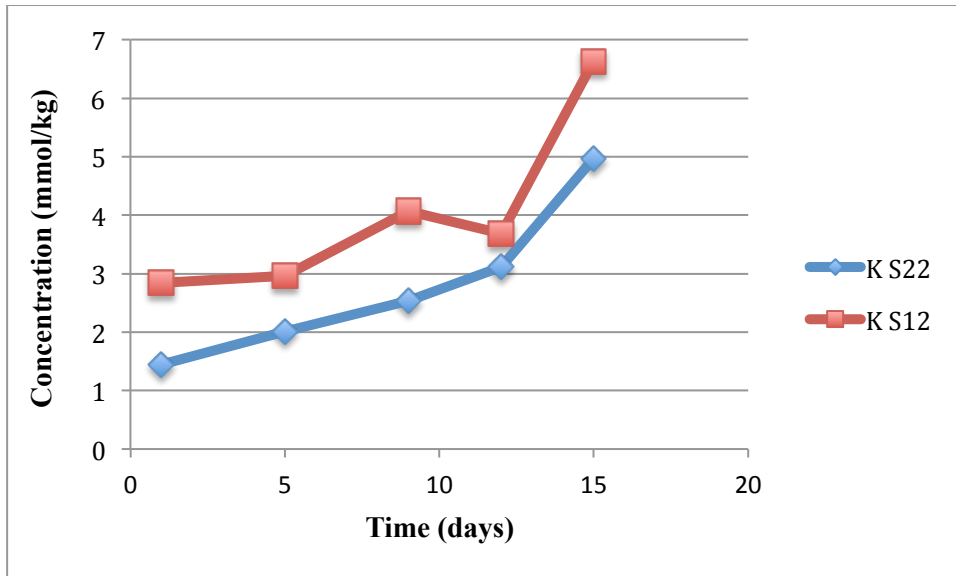
Profile 1



Profile 2

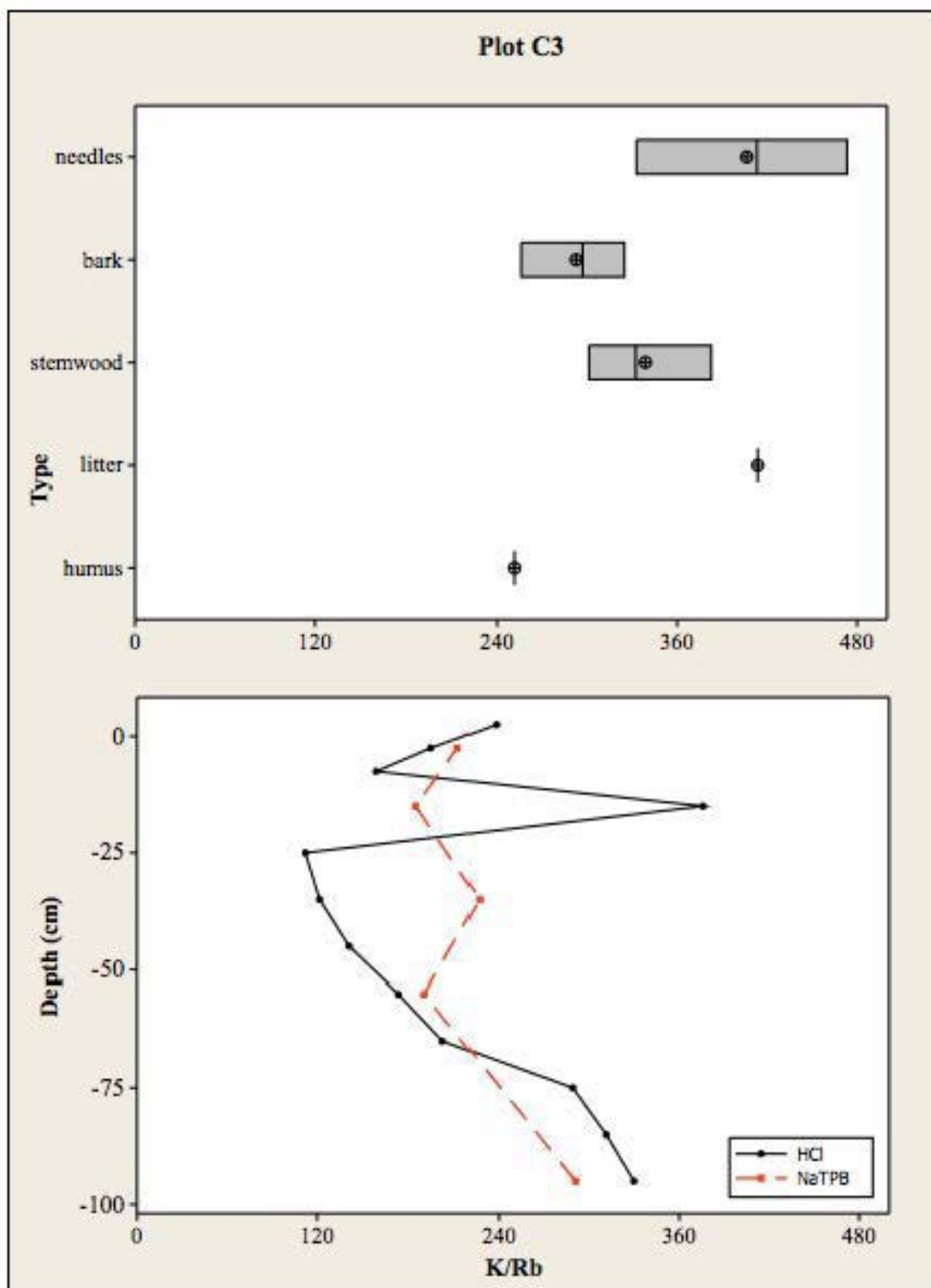


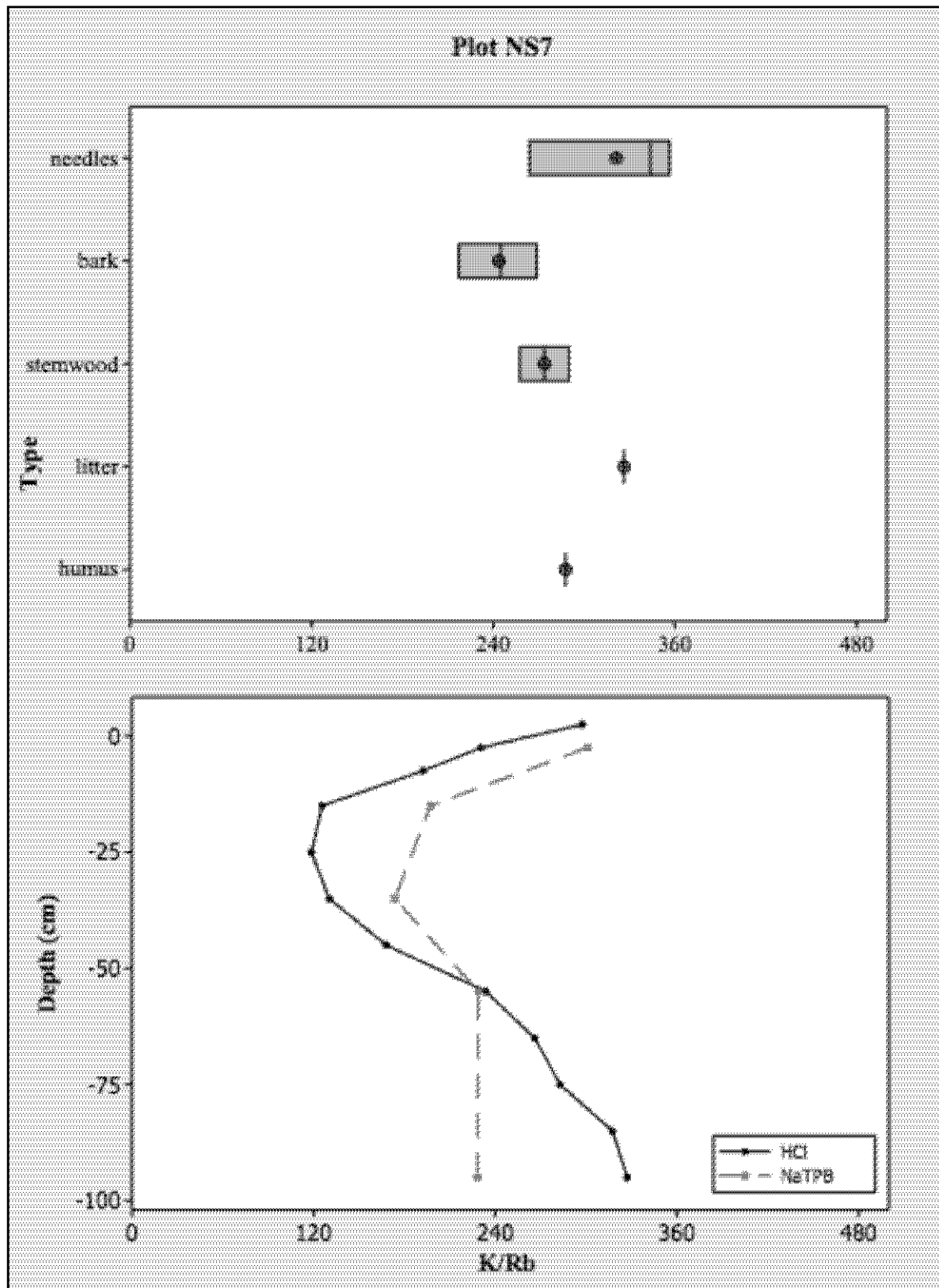
Annexe 5 : Concentrations en K et Rb, extraits par NaTPB, en fonction du temps (jours) pour les échantillons de sol des horizons 0-5 (S12) et 90-100 (S22) de la parcelle C24

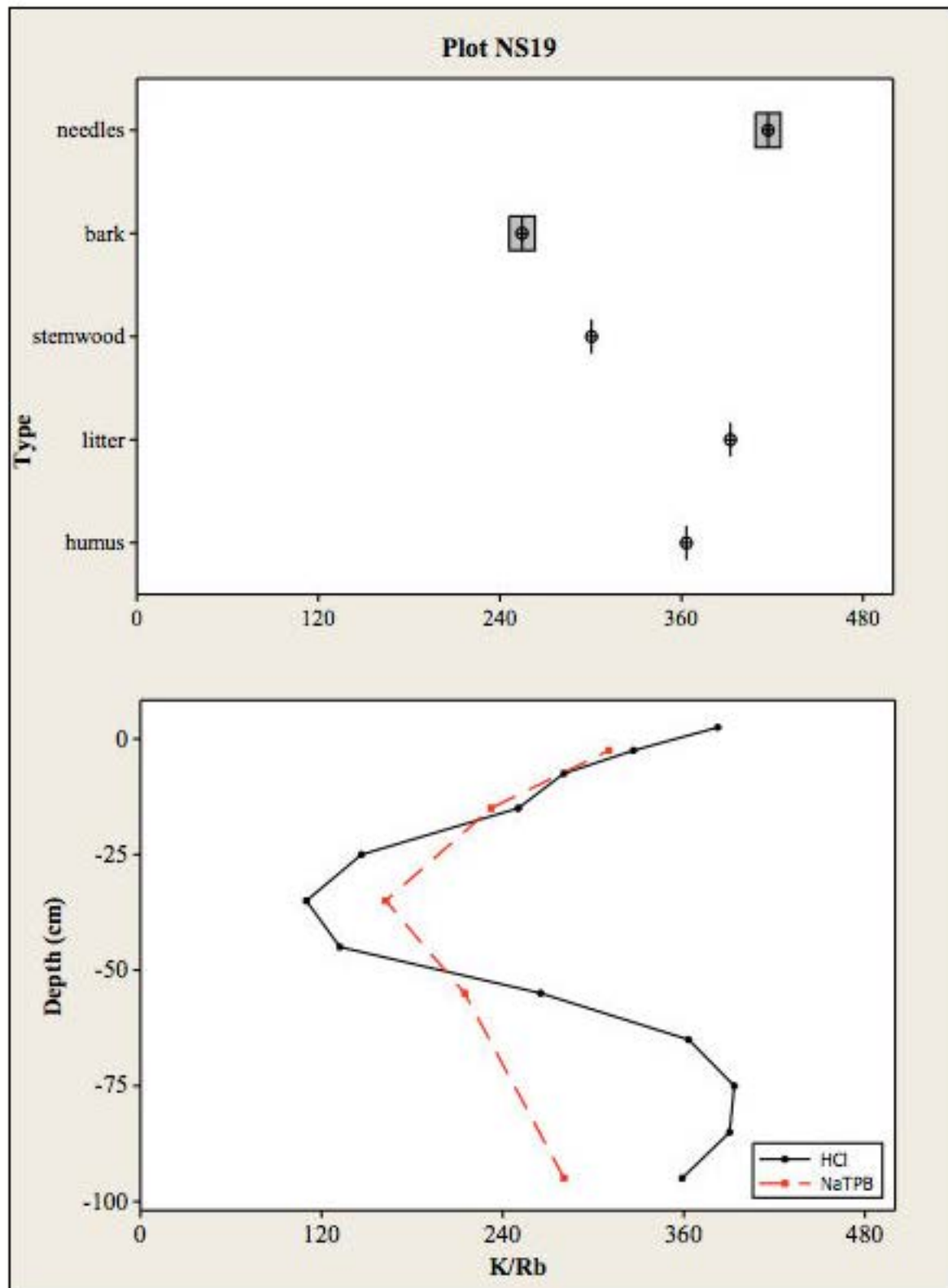


Annexe 6 : Variations des rapports K/Rb molaires dans les sols (HCl et NaTPB) en fonction de la profondeur et dans différents compartiments de la biomasse sur les parcelles C3, NS7 et NS19 du site de Skogaby.

Les croix cerclées noires représentent les valeurs moyennes de l'ensemble des données d'un compartiment. Les traits verticaux représentent les premiers quartiles, les médianes et les troisièmes quartiles. Le rapport K/Rb obtenu par géochimie totale est compris entre 700 et 820.







Résumé

Les Conférences ministérielles de Rio (1992) et Helsinki (1993) ont permis la création de la notion de gestion forestière durable. Comme les sols forestiers sont souvent acides et pauvres en cations basiques, et que l'exportation de rémanents engendre un appauvrissement des sols en éléments nutritifs, la capacité de la végétation à augmenter l'altération chimique dans les sols est à prendre en compte pour prédire la viabilité sur le long terme du bon fonctionnement de l'écosystème.

Ce travail prend part au projet *Quantifying Weathering for Sustainable Forest Management (QWARTS)*. Plus précisément, le cycle du potassium, sur le site forestier expérimental de Skogaby, a été étudié en utilisant les rapports K/Rb des minéraux argileux et de la biomasse. Une approche par géochimie totale et des extractions HCl, NaTPB (tétraphénylborate de sodium) et HNO₃ + HClO₄ ont été réalisées sur des échantillons de sols, humus, litières, aiguilles, bois et d'écorces.

Les extractions par HCl montrent un gradient K/Rb vertical indiquant une influence du cycle biogéochimique dans le sol jusqu'à une profondeur de 70 cm. Un comportement contrasté du K et du Rb dans les sols est mis en évidence par une accumulation en Rb (2 à 7 kg/ha) entre 20 et 70 cm de profondeur.

Une quantité de K réactif, retenu par les minéraux argileux, ayant circulé à travers la biomasse sur le long terme est estimée entre 700 et 2100 kg/ha. Par ailleurs, des concentrations plus importantes en K et Rb sont trouvées dans les échantillons de biomasse ayant subi le traitement avec ajout de sulfate d'ammonium (100 kg de N et 114 kg de S par hectare et par an) montrant ainsi que ce traitement, par rapport au traitement contrôle, augmente la circulation du K à travers le cycle biogéochimique. Enfin, les techniques d'extractions HCl et NaTPB montrent des variations similaires du rapport K/Rb avec la profondeur et semblent donc, toutes deux, adaptées à l'étude du K non-échangeable des minéraux argileux du sol.

Mots clefs : potassium, rubidium, cycles biogéochimiques, écosystème forestier, altération, minéraux argileux

Abstract

The ministerial conferences of Rio (1992) and Helsinki (1993) resulted in the concept of sustainable forest management. Because forests soils are often acidic and low in base cations, and because export of biomass materials may deplete soil nutrients, the ability of the vegetation to increase the chemical weathering in soils must be taken into account to predict the long-term sustainability of ecosystem functioning.

This work is a contribution to the project *Quantifying Weathering for Sustainable Forest Management (QWARTS)*. Specifically, the cycling of K, on the Skogaby experimental forest site, was investigated by using K/Rb ratios of clay minerals and biomass. An approach by total geochemistry and extractions of samples of soils, humus, litters, needles, stemwood and bark with HCl, NaTPB (Na tetraphenyl borate) and HNO₃ + HClO₄ was used.

The HCl extractions of the soil showed a vertical K/Rb gradient in the profiles, indicating an influence by biogeochemical cycling in the soil to a depth of 70 cm. A contrasting behavior of K and Rb in the soil was highlighted by an accumulation of Rb (2 to 7 kg/ha) between 20 and 70 cm of depth.

The amount of reactive K, held by clay minerals, and previously circulated through the biomass in a long-term, was estimated at between 700 and 2100 kg/ha. Furthermore, higher K and Rb concentrations were found in biomass samples from an ammonium sulphate treatment (100 kg of N and 114 kg of S per ha annually, showing that this treatment increased the biogeochemical cycling of K compared to the control. Finally, HCl and NaTPB extractions showed similar variations of the K/Rb ratio with depth and, therefore, both seem adapted to the study of non-exchangeable K in soil clay minerals.

Keywords : potassium, rubidium, biogeochemical cycles, forest ecosystem, weathering, clay minerals
