

## Incidence des cycles de l'azote et du soufre sur le bilan de protons d'un écosystème forestier déclinant. Relation avec la toxicité aluminique

Thierry BECQUER, Jean-Pierre BOUDOT, Denis MERLET et James ROUILLER

**Résumé** — Les flux de protons correspondant aux transformations des anions et des cations ont été établis pendant 2 ans dans une sapinière déclinante des Vosges. On observe une phase d'acidification en automne-hiver, qui se trouve être en majeure partie compensée, à l'échelle annuelle, par l'existence d'une phase d'alkalinisation correspondant à la période d'activité de la végétation. Ces fluctuations sont essentiellement attribuables aux variations affectant les flux de nitrates. L'analyse des eaux gravitaires du sol montre que la phase d'acidification entraîne l'apparition d'un contexte de grande pauvreté en calcium et de toxicité aluminique en hiver, qui pourrait participer au dépérissement du peuplement. Cet épisode défavorable disparaît lors de la reprise d'activité de la végétation.

### Influence of N and S cycles on the proton balance in a declining fir forest. Relation with aluminium toxicity

**Abstract** — The flux of both anions and cations and the corresponding proton balances were assessed for 2 years in a declining fir forest in the Vosges mountains (eastern France). Strong seasonal variations occurred, which were mainly related to changes in nitrate flux. An acidification phase was observed during autumn and winter, which was more or less balanced by an alkalization step taking place during spring and summer. Soil solution analysis evidenced both calcium sub-deficiency and aluminium toxicity during autumn and winter. This may be involved in forest decline.

**Abridged English Version** — Atmospheric acid and acidifying pollutants, originating mainly from human activities, have often been put forward to account for forest decline throughout Europe and North America. They are considered to be able to lead both to the deterioration of the nutrient status of many acid soils and to the simultaneous appearance of soluble forms of aluminium ([1] to [4]). Some of the latter are toxic to plants. Additionally, important soil biological cycles such as nitrification were found temporarily to increase soil acidity and enhance aluminium solubilization ([4], [7], [8]). Accordingly, annual proton-flux calculations cannot correctly account for any acidification dynamic [9]. The present paper reports seasonally measured or estimated anion and cation flux as well as total related proton balance in a declining fir forest in the Vosges mountains (eastern France). Simultaneously, calcium deficiency and aluminium toxicity were assessed.

**MATERIALS AND METHODS.** — The anion and cation inputs and outputs were calculated from the chemical composition of both throughfalls and soil leaching water, the latter obtained at 60 cm depth with zero-tension plate lysimeters. Nitrate and sulphate flux were measured by the method of Raison *et al.* ([10], [11], [13]) and the corresponding proton fluxes were derived. Cation fluxes under were assessed of conditions detailed elsewhere [13]. Risks of both Al toxicity and Ca deficiency were estimated from the lysimetric waters, taking into account: (i) the degenerative effect of the most probable toxic and toxic-forming Al species, (ii) the beneficial influence of both  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ([14] to [18]). Calculations of the various monomeric Al species were performed by the ALCHEMI computer program [19]. The presence or the absence of polymeric Al was checked by considering the Al supersaturation or undersaturation of soil water with respect to gibbsite [20].  $^{27}\text{Al}$  RMN was used as an additional tool to assess the  $\text{Al}_{13}$  polymers whenever possible ( $[\text{Al}] > 50 \text{ mg/l}$ ). The following toxicity index was, then, calculated:

$$I_{\text{tox}} = [2 \{ \text{Ca}^{2+} \} + 2 \{ \text{Mg}^{2+} \}] / [3 \{ \text{Al}^{3+} \} + 2 \{ \text{Al}(\text{OH})^{2+} \} + \{ \text{Al}(\text{OH})_2^+ \} + 27 \{ \text{Al}_{13}^+ \} + 27 \{ \text{Al}(\text{OH})_4^- \}].$$

Note présentée par Georges PÉDRO.

0764-4450/92/03140527 \$ 2.00 © Académie des Sciences

15 AVR. 1993

ORSTOM Fonds Documentaire

N° : 37 561 ex 1

Cote : B

Its seasonal variations were followed throughout the study together with those of the  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$  ratio, the latter being considered as an index for  $\text{Ca}^{2+}$  deficiency [21]. In both cases low values were considered as indicative of Al toxicity ( $I_{\text{tox}} < 1$ ), Ca sub-deficiency ( $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ < 1$ ) and true Ca deficiency ( $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ < 0.1$ ) ([4], [14], [21]).

**RESULTS AND DISCUSSION.** — The proton balance derived from  $\text{NO}_3^-$  flux was subjected to strong seasonal variations (Table). During the growing period, the vegetation was able to take up all the  $\text{NO}_3^-$  ions [10]. As a part of the initial acidity of those  $\text{NO}_3^-$  ions that originated from atmospheric pollution had been neutralized by foliar recretion processes (*i.e.* extraction of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  from needles by acid rain waters), this total uptake led to the appearance of an alkalization phase. During autumn and winter, conversely, the persistence of a rather high nitrification rate often combined with higher atmospheric  $\text{NO}_3^-$  input and low  $\text{NO}_3^-$  uptake led to the appearance of an acidification step.  $\text{SO}_4^{2-}$  flux derived  $\text{H}^+$  balance evidenced a similar seasonal trend but the amplitude of the observed fluctuations remained much lower. Cation flux exerted a lower influence than the anion flux on total soil  $\text{H}^+$  balance. The latter was subjected to strong seasonal variations, an acidification phase taking place during autumn and winter, an alkalization one during the growing season (*Fig.*). Correlatively, a context of both Al toxicity and Ca sub-deficiency appeared during autumn and winter and disappeared during the growing period of the vegetation (*Fig.*). Thus, biological cycles and related proton flux should be considered of primary importance with regard to this seasonal occurrence of both Al toxicity and nutrient deficiency. The possibility remains that such Al toxicity may favour forest decline by suppressing the normal winter development of active mycorrhized roots [23].

**CONCLUSION.** — In the declining fir forest studied, seasonal proton balances were subjected to a noteworthy alternance of acidification and alkalization phases. The former was found to induce, the latter to reduce, Al toxicity and Ca sub-deficiency. Biological cycles, particularly nitrification, were mostly responsible for these seasonal variations. The significance of such winter Al toxicity with respect to forest decline remains to be elucidated by improving our current knowledge about the normal winter root dynamic in a number of tree species.

---

**INTRODUCTION.** — Les pollutions atmosphériques d'origine anthropique sont susceptibles d'accélérer l'acidification des sols, d'entraîner la diminution de leurs réserves nutritives et de conduire à l'apparition d'aluminium soluble, dont certaines formes sont toxiques pour la végétation ([1] à [3]). Cette évolution est supposée jouer un rôle important dans le dépérissement des forêts, qui s'observe depuis quelques décennies à travers le monde [4]. Sur la base de bilans annuels, l'essentiel de l'acidification paraît devoir être attribué aux apports externes ([5], [6]). Certains processus biologiques internes au sol comme la nitrification sont toutefois générateurs d'acidité et peuvent entraîner une baisse de pH suffisante du sol pour pouvoir être accompagnés d'une certaine solubilisation d'aluminium ([4], [7], [8]). Des bilans annuels risquent donc de sous-estimer gravement l'influence des cycles biologiques naturels et ne sauraient rendre compte de manière satisfaisante de la dynamique de l'acidification d'un écosystème [9].

Nous avons donc été amenés, (i) à établir un bilan saisonnier des flux de cations et d'anions, (ii) à calculer les bilans de protons correspondants, (iii) à établir les relations pouvant exister entre ces bilans, les risques de carence en nutriments et les risques de toxicité aluminique pour la végétation.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — L'étude a été menée pendant 2 ans dans une sapinière à hêtre fortement dépérissante des Basses-Vosges (coordonnées : E 6°51'-N 48°17'), située sur sol brun acide à mull fortement désaturé (pH 4,1-4,2). Les caractéristiques de ce sol ont été publiées par ailleurs [10].

Les entrées et les sorties de cations et d'anions ont été déterminées à partir de l'analyse des pluviollessivats et des eaux gravitaires obtenues au moyen de plaques lysimétriques sans tension placées à 60 cm de profondeur. Les flux de  $\text{NO}_3^-$  opérant dans le sol (production, consommation par la végétation, drainage par lixiviation) ont été mesurés *in situ* par la méthode de Raison et coll. [11]. Deux séries de colonnes de sol non perturbées contenues dans des tubes de PVC (6 répétitions pour chacune), les unes soustraites aux précipitations et au drainage grâce à un large couvercle surélevé ( $T_1$ ), les autres soumises aux apports pluviométriques et au drainage ( $T_2$ ), sont mises à incuber *in situ* selon un pas de temps compris entre 1 et 2 mois. La connaissance des teneurs en  $\text{NO}_3^-$  (extraction KCl 0,01 N) présentes dans chaque série de colonnes après incubation ( $T_{1f}$  et  $T_{2f}$ ), dans le sol environnant avant ( $T_{3i}$ ) et après ( $T_{3f}$ ) incubation, et dans les pluviollessivats tout au long de l'incubation, permet de calculer les flux de nitrates dans l'écosystème pour le pas de temps considéré : Nitrification =  $T_{1f} - T_{3i}$ ; Prélèvements =  $T_{2f} - T_{3i}$ ; Drainage =  $T_{1f} - T_{2f} + \text{NO}_3^-$  des pluviollessivats.

Le bilan de protons correspondant à ces différents flux de nitrates a été calculé en tenant compte du fait des processus de récrétion, qui neutralisent une partie de l'acidité initiale des apports d'origine atmosphérique. L'utilisation d'une démarche similaire pour les sulfates est plus complexe du fait, tant de la néoformation possible de minéraux secondaires que de la possibilité de phénomènes d'adsorption et de désorption. Si l'on considère que les sulfates extraits conjointement aux nitrates par KCl 0,01 N constituent une bonne approximation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  susceptibles d'être entraînés en profondeur par lixiviation [12], on obtient néanmoins les 2 équations suivantes : Prélèvement =  $T_{2f} - T_{3f}$  et  $T_{2f} - T_{3i} - \text{SO}_4^{2-}$  des pluviollessivats + drainage = (Minéralisation du soufre organique + désorption de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) - (adsorption de  $\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$  des minéraux néoformés).

Dès lors que les apports et les exportations de  $\text{SO}_4^{2-}$  sont connus par l'analyse des pluviollessivats et des eaux lysimétriques, la seconde de ces équations permet de calculer le bilan de protons résultant de l'équilibre production/immobilisation physico-chimique des sulfates. Une évaluation du bilan total de protons a ensuite été tentée en estimant les flux de cations, moyennant certaines hypothèses détaillées par ailleurs [13].

Dans les écosystèmes forestiers, la toxicité liée à l'aluminium est traditionnellement évaluée par le rapport Ca/Al des eaux du sol ([4], [14]). Si toutefois l'on tient compte des données les plus récentes de façon, (i) à ne prendre en compte que les formes les plus probablement toxiques de l'aluminium [ $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (qui se transforme en  $\text{Al}_3$  au niveau des racines) ([15] à [17]), (ii) à prendre en considération le rôle du magnésium, dont l'effet bénéfique est, à quantités égales, très voisin de celui du calcium [18], (iii) à utiliser l'activité des ions (notée { }) et non pas leur concentration [17], et (iv) à attribuer à chacune des espèces toxiques ou bénéfiques un coefficient destiné à rendre compte de l'intensité de l'effet qu'elle développe ([15], [17]), il est possible de proposer l'index de toxicité suivant :

$$I_{\text{tox}} = [2 \{ \text{Ca}^{2+} \} + 2 \{ \text{Mg}^{2+} \}] / [3 \{ \text{Al}^{3+} \} + 2 \{ \text{Al}(\text{OH})_2^+ \} + \{ \text{Al}(\text{OH})_2^+ \} + 27 \{ \text{Al}_3 \} + 27 \{ \text{Al}(\text{OH})_4^- \}].$$

La valeur très élevée du coefficient attribué aux deux derniers termes de cet index est justifiée par les données de Kinraide et Zelazny [15], qui montrent que la toxicité du polymère  $\text{Al}_3$  est sensiblement 9 fois plus forte que celle de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ .

Cet index a été calculé à l'aide du programme ALCHEMI [19] à partir de la composition des eaux gravitaires du sol, recueillies à l'aide de plaques lysimétriques situées à 15, 30 et 60 cm de profondeur. La présence ou l'absence de polymères Al a été déduite du degré de sur-saturation en Al des solutions du sol par rapport à la gibbsite [20]. Un contrôle de l' $\text{Al}_3$  en RMN de  $^{27}\text{Al}$  a été effectué à chaque fois que cela était possible ( $[\text{Al}] > 50 \text{ mg/l}$ ). Les concentrations en calcium ont été jugées insuffisantes à chaque fois que le rapport molaire  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$  était inférieur à 0,1 (résineux) ou à 1 (hêtre) [21]. La toxicité aluminique a été jugée réelle pour les valeurs de  $I_{\text{tox}}$  inférieures à 1 ou 2 ([4], [14]).

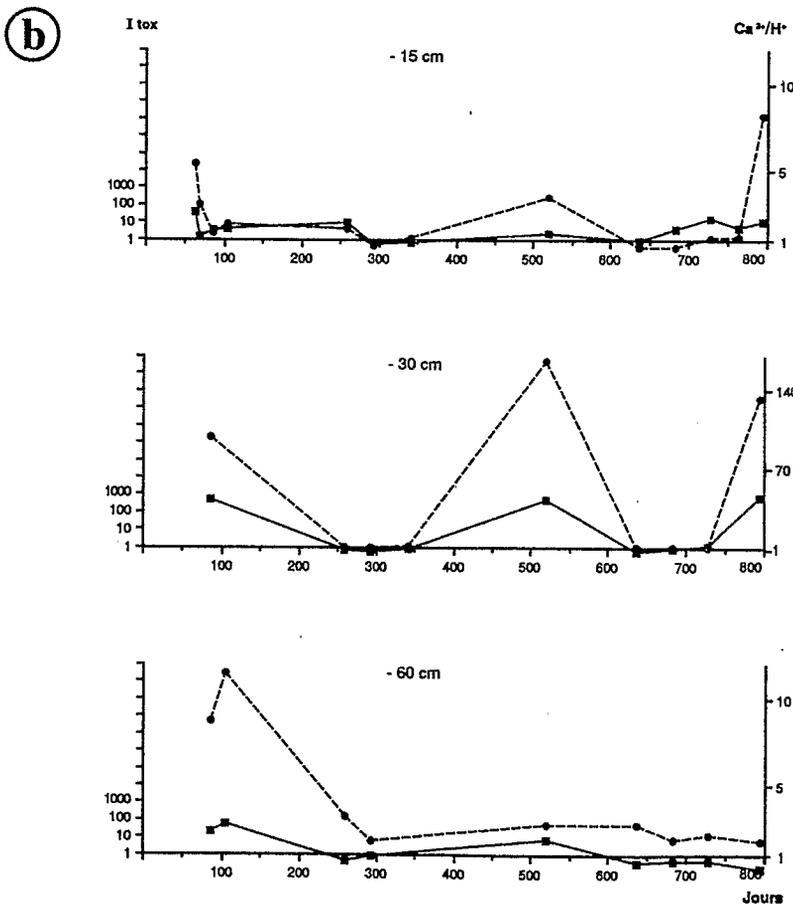
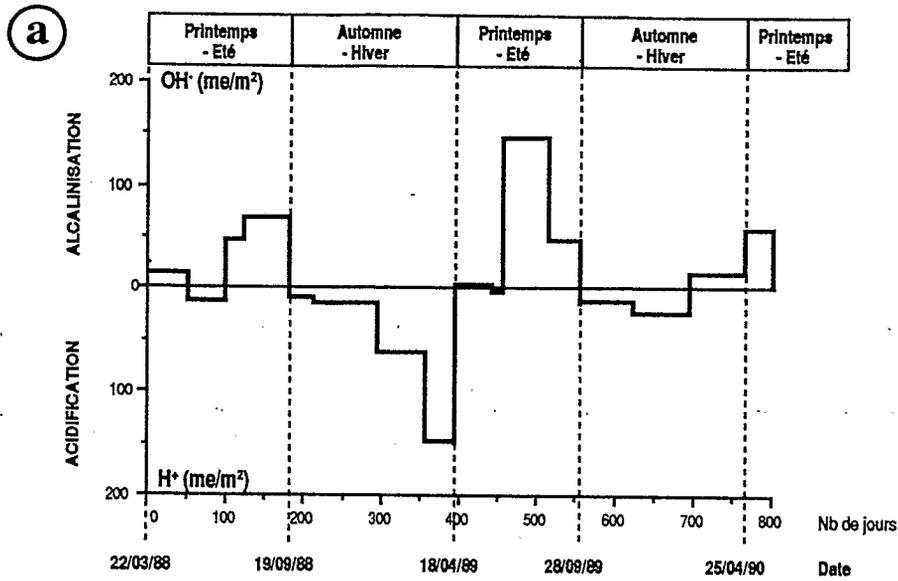
RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les données obtenues (tableau) indiquent que les apports acidifiants d'origine atmosphérique sont réels, même s'ils n'atteignent que la moitié environ de ceux qui sont mesurés dans des régions d'Europe très polluées [22]. Les bilans de protons liés aux flux de  $\text{NO}_3^-$ , qui paraissent conduire à l'échelle annuelle à une faible alcalinisation du sol, sont soumis à des fluctuations saisonnières contrastées. Durant la période d'activité de la végétation, la totalité des ions  $\text{NO}_3^-$  présents dans le sol est consommée [10]. Une partie de l'acidité initiale de ceux de ces ions qui proviennent des apports externes ( $\text{NO}_3^-$  des pluviollessivats) ayant déjà été neutralisée, ceci détermine, au niveau du sol, l'apparition d'une phase d'alcalinisation, d'intensité variable. En automne

TABLEAU

Évaluation des différents flux de protons ( $\text{me}/\text{m}^2$ ) : bilans saisonniers et annuels.*Seasonal and annual proton balances ( $\text{me}/\text{m}^2$ ).*

	Printemps- été	Automne- hiver	Année
Apports de $\text{H}^+$ par les pluiolessivats. ....	16	49	64
— dus à $\text{NO}_3^-$ . ....	5	12	16
— dus à $\text{SO}_4^{2-}$ . ....	4	16	20
— dus à $\text{Cl}^-$ . ....	3	11	13
— Autres. ....	5	11	15
Bilans de $\text{H}^+$ résultant des flux de $\text{NO}_3^-$ , apports et sorties exclus. .	-184	124	-44
Bilans de $\text{H}^+$ résultant des flux de $\text{SO}_4^{2-}$ , apports et sorties exclus.	-41	15	-6
Bilans de $\text{H}^+$ résultant des flux de cations, apports et sorties exclus.	35	-27	8
Exportations de $\text{H}^+$ par lixiviation. ....	1	21	21
Bilans. ....	-175	140	-35

et en hiver par contre, le maintien de la nitrification à un niveau non négligeable et l'existence d'apport plus importants conduisent, du fait de prélèvements réduits, à une phase d'acidification nette. En ce qui concerne le cycle du soufre, on notera tout d'abord que les eaux gravitaires restent sous-saturées par rapport à la jurbanite. On admettra donc que la néoformation de minéraux secondaires incorporant des sulfates est nulle ou négligeable et que les flux de  $\text{SO}_4^{2-}$  se réduisent aux apports et aux processus de minéralisation, de consommation par la végétation, d'adsorption et de désorption. On constate que les bilans de protons qui en dérivent présentent des tendances similaires à celles observées pour les nitrates, malgré une amplitude de variation beaucoup plus faible. Enfin, en terme de bilan d'acidité, les différents flux de cations exercent une influence contraire à celle imposée par les flux d'anions correspondants. L'estimation effectuée indique que leur action reste très modérée si on la compare à celle des nitrates. L'intégration de ces différents bilans partiels permet d'obtenir un bilan global de protons (*fig.*). Bien qu'étant apparemment caractérisé à l'échelle annuelle par une légère alcalinisation, ce bilan est marqué par l'existence de phases d'alcalinisation, plutôt estivales, et de phases d'acidification, plutôt hivernales. Ces fluctuations sont en très grande partie déterminées par les variations affectant les flux de  $\text{NO}_3^-$  au cours de l'année, qui revêtent à cet égard une importance primordiale. En ce qui concerne l'index de toxicité aluminique utilisé, on soulignera tout d'abord que les eaux du sol sont toujours dépourvues d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Elles restent également toujours sous-saturées par rapport à la gibbsite et sont donc dépourvues de polymères alumineux [20]. Les quelques données acquises en RMN de  $^{27}\text{Al}$  confirment l'absence d' $\text{Al}_{13}$ . Dans le cas présent, ces deux formes d'Al n'interviennent donc pas dans le calcul de  $I_{\text{tox}}$ . On observe par ailleurs une bonne correspondance entre les variations saisonnières des bilans de protons et les fluctuations des index  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$  et  $I_{\text{tox}}$ . Aux phases d'alcalinisation correspondent des valeurs élevées de ces index, aux phases d'acidification des valeurs très basses et souvent inférieures à 1 (jusqu'à 0,3 pour  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ , 0,15 pour  $I_{\text{tox}}$ ). Ces résultats traduisent l'existence d'un épisode hivernal favorable à l'apparition de carences calciques et à l'instauration d'une certaine toxicité aluminique, en étroite relation avec les bilans de protons. Les cycles biologiques, et notamment celui de l'azote, semblent bien avoir un rôle déterminant dans l'ensemble de ces phénomènes. Il n'est pas impossible que la toxicité Al hivernale observée puisse



Variations saisonnières du bilan de protons (a),  
de l'index  $I_{ox}$  (b : —) et du rapport  $Ca^{2+}/H^+$  (b : ---).  
Seasonal variations of the proton balance (a),  $I_{ox}$  (b : —) and  $Ca^{2+}/H^+$  (b : ---).

intervenir dans le dépérissement forestier, par exemple en inhibant le développement des racines mycorhizées actives, qui s'effectue principalement en hiver chez certains conifères [23]. Une meilleure connaissance de la dynamique racinaire sous stress et hors stress des essences européennes concernées par le dépérissement forestier est à cet égard nécessaire.

CONCLUSION. — Au niveau de l'écosystème étudié, les bilans saisonniers de protons font apparaître une alternance remarquable de phases hivernales d'acidification et de phases estivales d'alcalinisation. Bien qu'étant compensées à l'échelle annuelle par les secondes, les premières n'en sont pas moins importantes à considérer car elles induisent un épisode d'appauvrissement du sol et de toxicité aluminique susceptible d'être impliqué dans le dépérissement forestier. Ces phénomènes sont en grande partie contrôlés par les cycles biologiques, et notamment par les flux de nitrates, les apports externes dérivés des pollutions atmosphériques n'intervenant que de manière secondaire.

Note remise le 16 décembre 1991, acceptée après révision le 23 janvier 1992.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. HALLBÄCKEN et C. O. TAMM, *Scand. J. For. Res.*, 1, 1986, p. 219-232.
- [2] A. RONSE, L. DE TEMMERMAN, M. GUNS et R. DE BORGER, *Soil Sci.*, 146, 1988, p. 453-460.
- [3] M. F. BILLET, F. PARKER-JERVIS, E. A. FITZPATRICK et M. S. KRESSER, *J. Soil Sci.*, 41, 1990, p. 133-145.
- [4] A. HÜTTERMANN et B. ULRICH, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, B 305, 1984, p. 353-368.
- [5] N. VAN BREEMEN, J. MULDER et C. T. DRISCOLL, *Plant and Soil*, 75, 1983, p. 283-308.
- [6] M. BREDEMEIER, E. MATZNER et B. ULRICH, *J. Environ. Qual.*, 19, 1990, p. 469-477.
- [7] J. MULDER, J. J. M. VAN GRINSVEN et VAN BREEMEN, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1987, p. 1640-1646.
- [8] M. BONNEAU, *Les recherches en France sur le dépérissement forestier*, rapport DEFORPA, ENGREF Nancy, 1987, p. 64-70.
- [9] M. BONNEAU, E. DAMBRINE, C. NYS et J. RANGER, *Science du sol*, 29, 1991, p. 125-145.
- [10] T. BECQUER, D. MERLET, J.-P. BOUDOT, J. ROUILLER et F. GRAS, *Plant and Soil*, 125, 1990, p. 95-107.
- [11] R. J. RAISON, M. J. CONNELL et P. K. KHANNA, *Soil Biol. Biochem.*, 19, 1987, p. 521-530.
- [12] D. CURTIN et J. K. SYERS, *J. Soil Sci.*, 41, 1990, p. 305-312.
- [13] T. BECQUER, *Thèse*, Université de Nanc-I, 1991, 131 p.
- [14] K. ROST-SIEBERT, *Allg. Forstzchr.*, 38, 1983, p. 686-689.
- [15] T. B. KINRAIDE et L. W. ZELAZNY, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1989, p. 789-796.
- [16] T. B. KINRAIDE, *Plant Physiol.*, 94, 1990, p. 1620-1625.
- [17] A. D. NOBLE, M. V. FEY et M. E. SUMMER, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1988, p. 1651-1656.
- [18] C. HECHT-BUCHHOLZ, C. A. JORNS et P. KEIL, *J. Plant Nutr.*, 10, 1987, p. 1103-1110.
- [19] W. D. SCHECHER et C. T. DRISCOLL, *Water Resources Research*, 23, 1987, p. 525-534.
- [20] T. B. KINRAIDE et D. R. PARKER, *Plant, Cell Env.*, 12, 1989, p. 479-487.
- [21] B. ULRICH, K. J. MEIWES, N. KÖNIG et P. K. KHANNA, in F. ANDERSON et J. M. KELLY, *Aluminium toxicity in trees*, Swedish Univ. Agric. Sci., Uppsala, 1984, p. 69-70.
- [22] B. ULRICH, R. MAYER et P. K. KHANNA, *Soil Sci.*, 130, 1980, p. 193-199.
- [23] K. A. VOGT, R. L. EDMONDS, C. C. GRIER et S. R. PIER, *Can. J. For. Res.*, 10, 1980, p. 523-529.

Centre de Pédologie biologique, U.P.R. 6831 du C.N.R.S. associée à l'Université de Nancy-I,  
17, rue Notre-Dame-des-Pauvres, B.P. n° 5, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.