

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

J-P Boudot, T Becquer*, D Merlet and J Rouiller

CNRS , Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 associée à l'Université de Nancy I, 17 rue Notre-Dame des Pauvres, BP 5, F-54501 – Vandœuvre-les-Nancy, France

* Actuellement ORSTOM, Laboratoire d'Agro-Pédologie, BP A5, Nouméa Cédex, Nouvelle-Calédonie

Qu'est ce que la toxicité de l'Al dans les sols ?

Dans les solutions du sol, l'Al est présent sous forme de nombreuses espèces chimiques, dont seules certaines sont toxiques (tableau 1).

Tableau 1 - Toxicité vis à vis des plantes et constantes de formation (extrapolées à force ionique nulle si nécessaire) des principales espèces solubles d'aluminium dans les solutions des sols (adapté de Boudot *et al.*, 1994).

| Espèces | Toxicité | LogK | Référence |
|--|---------------|-------|-------------------------|
| Al ³⁺ | + | | |
| Al(OH) ²⁺ | + | -5 | Nordstrom & May (1989) |
| Al(OH) ₂ ⁺ | + | -10,1 | " " " " |
| Al(OH) ₃ ⁻ | - | -16,8 | " " " " |
| Al(OH) ₄ ⁻ | + (indirecte) | -22,7 | " " " " |
| AlSO ₄ ⁺ | + | 3,5 | " " " " |
| Al(SO ₄) ₂ ⁻ | - | 5 | " " " " |
| * Al(SO ₄) _{2,7} ^{2,4-} | - | ? | Alva & al. (1991) |
| AlF ²⁺ | - | 7 | Nordstrom & May (1989) |
| AlF ₂ ⁺ | - | 12,7 | " " " " |
| AlF ₃ ⁻ | - | 16,8 | " " " " |
| AlF ₄ ⁻ | - | 19,4 | " " " " |
| AlF ₅ ²⁻ | - | 20,6 | " " " " |
| AlPO ₄ ⁻ | | 16,76 | Duffield & al. (1991) |
| AlHPO ₄ ⁺ | ? | 19,1 | " " " " |
| AlH ₂ PO ₄ ²⁺ | ? | 21,83 | " " " " |
| Al ₂ PO ₄ ³⁺ | - | 18,87 | " " " " |
| Al ₂ (OH) ₂ PO ₄ ⁺ | - | 13,85 | " " " " |
| Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ | ? | -7,7 | " " " " |
| Polymères Al ₁₃ | + | -131 | Bottero & al. (1982) |
| Autres polymères | - | - | |
| AlOSi(OH) ₃ ²⁺ | - ? | -1,07 | Browne & Driscoll, 1992 |
| Al ₂ (OH) ₂ OSi(OH) ₃ ³⁺ | - ? | -5,11 | " " " " |
| Al ₂ (OH) ₂ (OSi(OH) ₃) ₂ ²⁺ | - ? | -6,72 | " " " " |
| AlFulvate ⁺ | - | 6,48 | Schecher (1989) |
| AlOHFulvate ⁻ | - | 1,745 | " " |
| AlHPO ₄ Fulvate ⁻ | - | 27,69 | Arp and Meyer, 1985 |

La toxicité exercée par l'Al réside davantage dans l'inhibition de la croissance racinaire et de la nutrition en Ca, Mg et H₂O par l'Al soluble, que dans un effet de l'Al accumulé dans les tissus végétaux. Les racines sont courtes et boursoufflées, parfois coralloïdes, peu ramifiées, et finissent par être nécrosées. Le feuillage est jaunissant ou brunissant (carences en Mg ou Ca), ou se flétrit par inhibition des prélèvements d'eau.

Le tableau 1 montre que la matière organique, le fluor, les phosphates et de fortes quantités de sulfates constituent des anions qui combattent la toxicité de l'Al, car ils forment des espèces non toxiques avec cet élément. Il faut y ajouter Ca²⁺ et Mg²⁺ (et dans une moindre mesure K⁺ et Na⁺), qui entrent en compétition avec Al au niveau des sites d'adsorption des méristèmes.

L'évaluation de la toxicité de l'Al implique donc la connaissance de la spéciation de l'aluminium et de la composition des eaux du sol. En particulier, il est clair que le classique rapport Ca/Al est largement insuffisant. On peut le remplacer par un Index de Toxicité qui ne prend en compte que les espèces toxiques de l'aluminium, intègre la totalité des cations améliorants et pondère chaque espèce en fonction de l'intensité de leur effet toxique ou bénéfique propre (Boudot *et al.*, 1993, 1994) :

$$ATI = \frac{[4\{Ca^{2+}\} + 4\{Mg^{2+}\} + 0.02\{K^+\} + 0.02\{Na^+\}]}{[9\{Al^{3+}\} + 4\{AlOH^{2+}\} + \{Al(OH)_2^+\} + \{AlSO_4^+\} + 1110\{Al_{13}\} + 85\{Al(OH)_4^-\}]}$$

Le seuil de toxicité est compris entre 1 et 2 pour le hêtre et l'épicéa, voisin de 0,1 - 0,2 pour divers pins, de 0,006 pour le bouleau, > 4 ou 10 pour diverses céréales.

Procédures de spéciation de l'Al

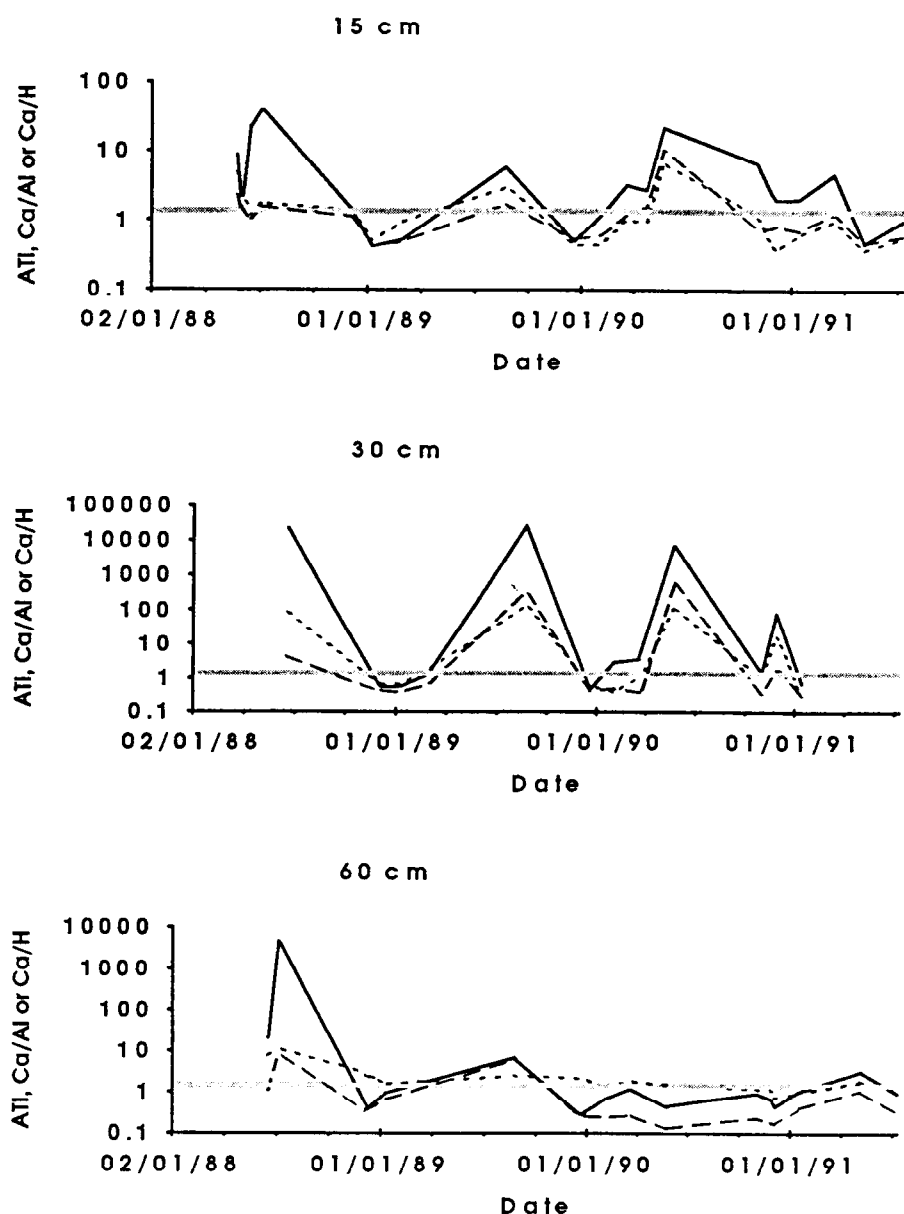
Quelques méthodes de spéciation peuvent être brièvement indiquées, bien que leurs défauts respectifs ne permettent pas de considérer que l'une d'entre elles puisse être universelle :

- Méthode Driscoll (1984) : cette méthode est très utilisée, mais il se produit une décomplexation partielle très variable de l'Al organique (0 - 34 %) dès que le rapport Al/mat. org. devient > 500 µM Al / g. mat. org., c'est à dire en clair dès que l'on s'adresse à d'autres sols que les sols podzolisés (dans les sols bruns acides ce rapport est de 3000 - 12000 !).
- Extractions de l'Al monomérique inorganique par la 8-OH-quinoléine selon le protocole de Clarke *et al.* (1992) : prometteur en l'absence de Cu dans les eaux.
- Utilisation de l'électrode spécifique au fluor : méthode non satisfaisante dans les eaux dont le pH est > 4,5 et dans les eaux pauvres en fluor.
- Utilisation de la chromatographie ionique : encore insuffisamment développée en ce qui concerne les eaux naturelles.
- Calcul par des programmes d'équilibre chimiques : MINEQL⁺ est sans doute l'un des plus utiles car il est aisé de mettre sa base de donnée à jour, y compris en ajoutant de nouvelles espèces.

Application au cas d'une sapinière dépérissante des Vosges

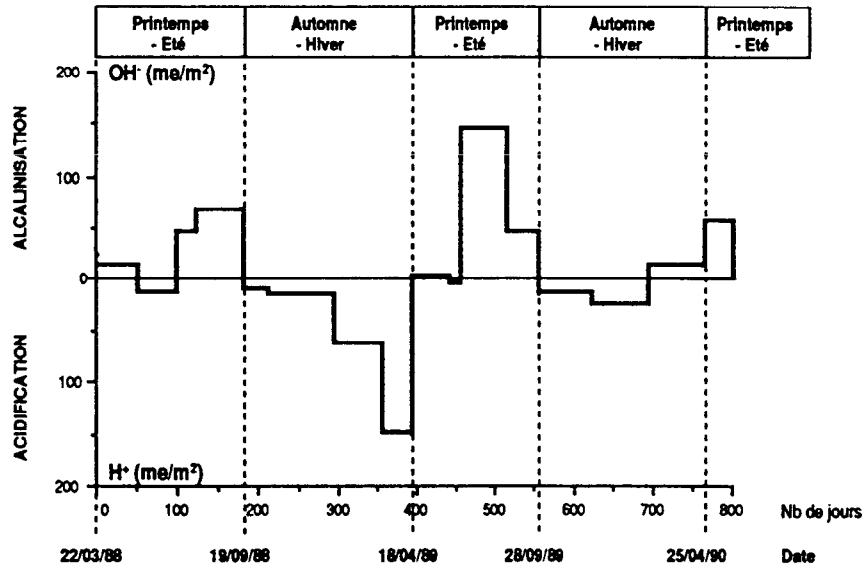
Les considérations précédentes ont été appliquées à l'étude du dépérissement d'une sapinière vosgienne. On a en particulier cherché à savoir si le jaunissement du feuillage était dû à de trop faibles réserves en magnésium dans l'absolu, ou s'il était dû à des carences liées à une mauvaise alimentation en Mg du fait de phénomènes de toxicité aluminique. La figure 1 montre tout d'abord que le rapport Ca/H est toujours supérieur à 0,1, ce qui permet de penser qu'il n'existe pas de carences en calcium dans l'absolu (Ulrich *et al.*, 1984). ATI est affecté de fortes variations saisonnières et révèle l'existence d'une phase au moins potentielle de toxicité aluminique en hiver. Le rapport Ca/Al surestime la toxicité de Al et est un moins bon indicateur que ATI.

Figure 1 - Variations saisonnières de l'index de toxicité aluminique (ATI) (—), du rapport Ca/Al (---) et du rapport Ca/H (----) dans les eaux gravitaires récoltées à 15, 30 et 60 cm de profondeur. La ligne grise horizontale indique le seuil de toxicité (In : Boudot *et al.*, 1994).



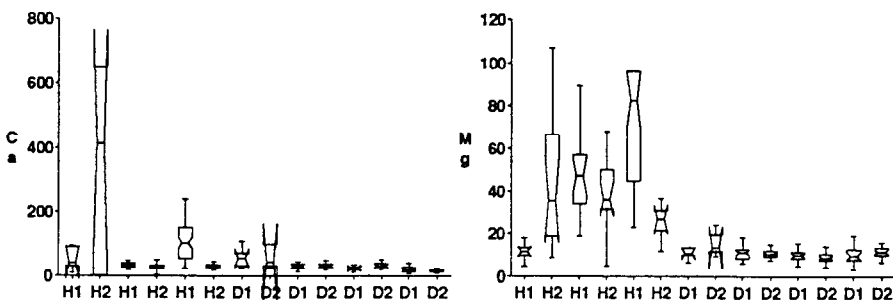
Le calcul des bilans de protons montre que les phases de toxicité aluminique correspondent à des phases d'acidification (figure 2), qui se produisent en hiver du fait : 1) de la poursuite de la nitrification, 2) de l'absence de prélèvements de la part de la végétation, 3) d'apports en sulfates plus importants en hiver qu'en été (Becquer *et al.*, 1992).

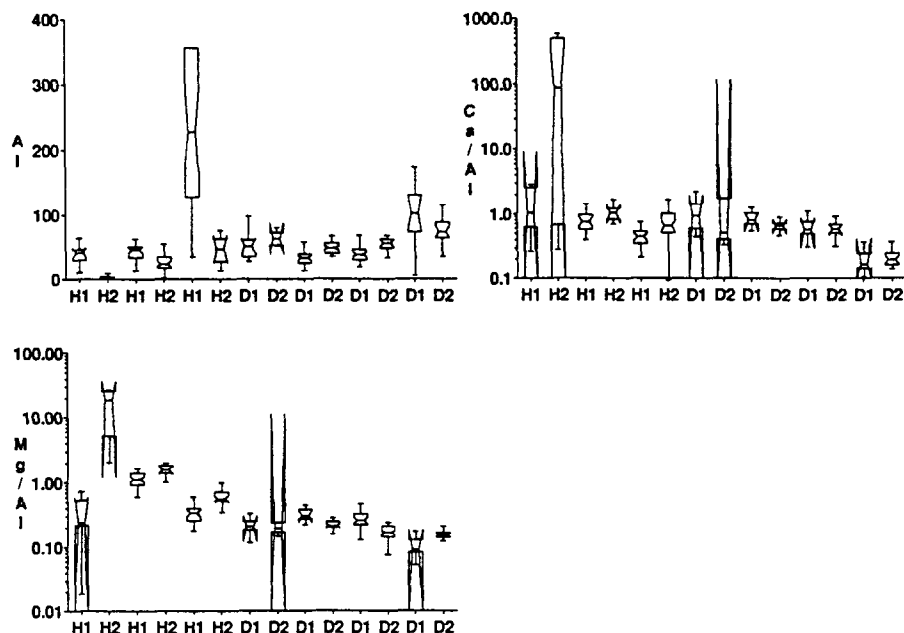
Figure 2 - Bilans saisonniers de protons (*In* : Becquer *et al.*, 1992).



N'existant que pendant la phase de repos de la végétation, durant laquelle la consommation de nutriments par la végétation est au plus bas, il est peu probable que cette toxicité hivernale soit responsable de l'état déperissant du peuplement forestier étudié. La figure 3 montre par contre que la forte désaturation du sol en Mg apparaît plutôt être la cause du jaunissement du feuillage observé :

Figure 3 - Relation existant entre l'état de divers peuplements forestiers des Vosges et divers paramètres mesurés au niveau des eaux gravitaires [médianes annuelles des concentrations en Al, Ca and Mg ($\mu\text{M}\cdot\text{l}^{-1}$), valeur des rapports Ca/Al et Mg/Al] (H = peuplements sains; D = peuplements déperissants; 1 = 15 cm de profondeur; 2 = 30 cm de profondeur. La hauteur des étranglements est l'intervalle de confiance de la médiane (*In* : Boudot *et al.*, 1993).





Références

- Becquer T, Boudot J-P, Merlet D et Rouiller J, 1992 - Incidence des cycles de l'azote et du soufre sur le bilan de protons d'un écosystème forestier dépérissant. Relation avec la toxicité aluminique. *C R Acad Sci, Paris, Série II*, 314 (5): 527-532.
- Boudot J-P, Becquer T, Merlet D, Rouiller J, Ranger J, Dambrine E et Mohamed Ahmed D, 1993 - Aluminium toxicity and nutrients deficiency as related to forest decline: Case studies in the Vosges mountains (France). In: G Landmann and M Bonneau (eds), *Forest Decline and Air Pollution Effects in the French Mountains*, chap 4-E. Springer Verlag, Medicine and Life Sciences coll., 17 pp (sous presse).
- Boudot J-P, Becquer T, Merlet D et Rouiller J, 1994 - Aluminium toxicity in declining forests : a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). *Ann Sci For*, 1 (sous presse)
- Clarke N, Danielsson LG et Sparén A (1992) The determination of quickly reacting aluminium in natural waters by kinetic discrimination in a flow system. *Intern J Environ Anal Chem* 48: 77-100.
- Driscoll CT (1984) A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Intern J Environ Anal Chem* 16: 267-283
- Ulrich B, Meiwes KJ, König N et Khanna PK (1984) Criteria proposed for the evaluation of risks caused by soil acidity. In: *Aluminium toxicity in trees* (F Anderson and JM Kelly, eds). Swedish Univ Agric Sciences, Uppsala, Sweden, 69-70