



**HAL**  
open science

# Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux des sols

Alexandre Voinot

► **To cite this version:**

Alexandre Voinot. Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux des sols. Géochimie. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAH008 . tel-00873615

**HAL Id: tel-00873615**

**<https://theses.hal.science/tel-00873615>**

Submitted on 16 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE  
L'ENVIRONNEMENT**

**UMR 7517 (LHyGéS, Strasbourg) – UR 1138 (BEF, INRA Nancy)**

# THÈSE

présentée par :

**Alexandre VOINOT**

soutenance le : 28 Novembre 2012

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

Discipline/ Spécialité : **Géochimie – Chimie de l'Environnement**

**Contribution des isotopes du bore à l'étude des  
mécanismes et bilans de l'altération des  
minéraux des sols**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme TURPAULT Marie-Pierre**  
**M. CHABAUX François**  
**M. LEMARCHAND Damien**

Directrice de recherche, INRA Nancy  
Professeur, Université de Strasbourg  
Maître de conférences, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. MEUNIER Jean-Dominique**  
**M. VIERS Jérôme**  
**M. FRITZ Bertrand**

Directeur de recherche, CEREGE Marseille  
Professeur, GET Toulouse  
Directeur de recherche, Université de Strasbourg

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. CHAUSSIDON Marc**  
**M. NEGREL Philippe**

Directeur de recherche, CRPG Nancy  
Responsable d'unité, BRGM Orléans



# Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux des sols

## Résumé

L'objectif de cette thèse est d'estimer la capacité du bore et de ses isotopes à évaluer les mécanismes et bilans de l'altération des minéraux dans les sols. Pour ce faire, trois axes ont été développés :

1) une approche expérimentale, durant laquelle un minéral-test (la biotite) est soumis à l'action de différents agents altérants représentatifs de ceux trouvés dans les sols.

2) une approche *in-situ* dans un sol forestier acide, menée sur des minéraux séparés (biotite, muscovite, feldspath potassique et albite), au cours de leur altération à différentes profondeurs (site de Breuil-Chenue, France). L'objectif de cette étude est de déterminer la sensibilité du bore aux processus de la formation des sols.

3) une seconde approche *in-situ* sur le même site expérimental, menée cette fois-ci sur les horizons superficiels (horizon A et horizon d'accumulation des oxy-hydroxydes d'aluminium), dont le but est de déterminer la sensibilité du bore et de ses isotopes aux processus liés à la proximité de la végétation (variations saisonnières, proximité des racines).

Le bore permet, grâce à sa très grande réactivité durant les mécanismes d'altération par rapport aux éléments majeurs constitutifs du réseau cristallin (observable aussi bien en conditions expérimentales qu'en milieu naturel), de tracer avec une grande sensibilité les mécanismes de dissolution ou de transformation des différents minéraux primaires, et ouvre de nouvelles perspectives quant à la compréhension et la modélisation des sols.

**Mots clés :** mécanismes d'altération, sol, minéraux, isotopes, bore, minéralogie quantitative, Breuil-Chenue, rhizosphère, saison.

## Abstract

The objective of this thesis is to estimate the ability of boron and its isotopes to evaluate mineral weathering budgets and mechanisms in soils. In this goal, 3 different approaches were conducted:

1) an experimental approach during which a test-mineral (biotite) undergoes the action of different weathering agents, representative of those found in soils.

2) an *in-situ* approach in an acid soil profile led on different minerals (biotite, muscovite, K-feldspar and albite) handpicked at various depths and weathering state (Breuil-Chenue forest experimental site, France). The objective of this study is to determine the sensitivity of boron to soil formation processes.

3) an second *in-situ* approach conducted on the same study site but this time on sub-surface horizons (horizon A and Al-oxi-hydroxides accumulation horizon), which aim is to evaluate the sensitivity of boron and its isotopes to mechanisms in close vicinity to vegetation (seasonal variations, vicinity of the roots).

B and its isotopes able, thanks to its high reactivity during weathering mechanisms in comparison to major elements that constitute the crystallographic network (observed in experimental as well as in *in-situ* approaches), to trace with a great sensitivity primary minerals dissolution or transformation mechanisms, and opens new insights for the comprehension of soils.

**Keywords:** weathering mechanisms, soil, minerals, isotopes, boron, quantitative mineralogy, Breuil-Chenue, rhizosphere, season.



**CHAPITRE I**

## INTRODUCTION ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE

<b>1. LES MECANISMES ET BILANS DE L'ALTERATION .....</b>	<b>15</b>
1.1. CONTEXTE ET ROLE DE L'ALTERATION DES MINERAUX.....	15
1.1.1. Morphologie des paysages et formation des sols.....	15
1.1.2. Développement et nutrition des écosystèmes terrestres.....	16
1.1.3. Composition chimique des eaux de surface.....	16
1.1.4. L'altération des silicates et le cycle du CO <sub>2</sub> atmosphérique.....	17
1.2. FACTEURS ABIOTIQUES ET BIOTIQUES INTERVENANTS SUR L'ALTERATION .....	18
1.2.1. Facteurs abiotiques.....	19
1.2.1.1. Facteurs minéralogiques.....	19
1.2.1.2. Facteurs physiques.....	20
1.2.1.3. Facteurs chimiques et hydrologiques .....	20
1.2.2. Facteurs biotiques .....	21
1.3. ETUDE DE L'ALTERATION A L'ECHELLE REGIONALE OU CONTINENTALE.....	22
1.3.1. Bilan de l'altération à l'échelle régionale .....	22
1.3.2. Influence de la végétation sur les bilans d'altération .....	23
1.3.3. Rôle des sous-systèmes d'altération : la rhizosphère.....	26
1.4. ETUDE A L'ECHELLE DES ECOSYSTEMES TERRESTRES : LES ECOSYSTEMES FORESTIERS.....	27
1.4.1. Modèle conceptuel.....	28
1.4.2. Mesure des flux d'altération.....	29
1.4.2.1. Approches expérimentales <i>in-situ</i> à l'aide de minéraux-test.....	30
1.4.2.2. Approches iso-quartz et iso-chimiques .....	30
1.4.2.3. Approches par bilan des entrées/sorties .....	31
1.4.2.4. Approches de modélisation géochimique .....	32
1.4.2.5. Apport de la géochimie isotopique.....	33
<b>2. LE BORE ET SES ISOTOPES COMME TRACEURS POTENTIELS DES MECANISMES ET BILAN D'ALTERATION .....</b>	<b>35</b>
2.1. LE BORE.....	36
2.2. COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DU BORE EN SOLUTION .....	38
2.3. ADSORPTION DU BORE SUR LES SURFACES MINERALES ET ORGANIQUES .....	40
2.4. SPECIATION DU BORE DANS LES MINERAUX .....	42
2.5. CYCLE GEOCHIMIQUE DU BORE.....	44
2.6. ROLE DU BORE DANS LA PHYSIOLOGIE DES VEGETAUX.....	46
<b>3. LES OBJECTIFS DE CETTE THESE .....</b>	<b>47</b>
<b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>50</b>

**CHAPITRE II**

## MATERIEL ET METHODES ANALYTIQUES

<b>1. PRESENTATION DU SITE D'ETUDE .....</b>	<b>63</b>
<b>2. MATERIEL ETUDE.....</b>	<b>67</b>
2.1. ALTERATION DE BIOTITE PAR DIFFERENTS AGENTS : APPROCHE EXPERIMENTALE.....	67
2.2. EVOLUTION DES HABITUS DE MINERAUX TRIES DANS UN SOL.....	69
2.3. EFFET DE LA PROXIMITE DE LA RACINE ET DES VARIABILITES SAISONNIERES .....	70
<b>3. METHODES D'ANALYSES .....</b>	<b>71</b>
3.1. ANALYSES MINERALOGIQUES.....	71
3.1.1. Observations au microscope électronique à balayage (MEB) .....	72
3.1.2. Diffraction de rayons X.....	72
3.1.3. Analyse thermique différentielle .....	72
3.1.4. Concentrations en éléments majeurs et traces.....	73
3.1.5. Analyse minéralogique quantitative .....	74

3.2. ANALYSES DES CONCENTRATIONS ET DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU BORE.....	74
3.2.1. Séparation du bore des phases minérales .....	74
3.2.2. Concentration en bore .....	76
3.2.3. Mesures de compositions isotopiques du bore .....	80
3.2.3.1. Mesure par thermo-ionisation positive (P-TIMS).....	81
3.2.3.2. Mesure par spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS).....	86
3.2.3.3. Comparaison des deux techniques analytiques.....	91
<b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>93</b>

## CHAPITRE III

### DISSOLUTION VS TRANSFORMATION D'UN MICA EN CONDITIONS ACIDES

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>106</b>
<b>2. EXPERIMENTAL SETUP.....</b>	<b>109</b>
2.1. MINERAL SAMPLES AND PREPARATION .....	109
2.2. CHARACTERIZATION OF BORON IN BIOTITE .....	109
2.2.1. Surface adsorbed boron.....	109
2.2.2. Interlayer and structure bonded B .....	110
2.3. CONTINUOUS-FLOW WEATHERING EXPERIMENTS.....	111
<b>3. ANALYTICAL METHODS.....</b>	<b>112</b>
3.1. MINERALOGY.....	112
3.2. CONCENTRATIONS IN LEACHATES.....	113
3.3. BORON ISOTOPES.....	113
<b>4. RESULTS.....</b>	<b>115</b>
4.1. B DESORPTION EXPERIMENTS .....	115
4.2. B CHARACTERIZATION IN THE BIOTITE.....	117
4.3. CONTINUOUS-FLOW WEATHERING REACTIONS.....	119
4.3.1. Mineralogy .....	119
4.3.2. Major elements .....	120
4.3.3. Boron isotopes .....	122
<b>5. DISCUSSION .....</b>	<b>124</b>
5.1. ADSORBED-B.....	124
5.2. INTERLAYER-B.....	125
5.3. LABILE-B .....	126
5.4. DISSOLUTION VS. TRANSFORMATION OF BIOTITE IN CONTINUOUS-FLOW REACTORS.....	127
5.4.1. Elemental ratios.....	127
5.4.2. B isotopes .....	131
5.4.3. Effect of chemical agents on the biotite weathering .....	135
5.5. IMPLICATION FOR FOREST SOILS.....	137
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>138</b>
<b>7. REFERENCES .....</b>	<b>140</b>
<b>8. ANNEXES.....</b>	<b>144</b>
8.1. ANNEX A .....	144
8.2. ANNEX B.....	145
8.2. DATABASE.....	146
<b>9. SYNTHÈSE .....</b>	<b>148</b>

**CHAPITRE IV**

## COMPORTEMENT DU BORE LORS DE L'ALTERATION DES SILICATES DANS UN SOL

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>158</b>
<b>2. SITE AND SAMPLING .....</b>	<b>159</b>
2.1. SITE AND SOIL .....	159
2.2. SEPARATED MINERALS .....	161
2.3. SOIL SOLUTION EXTRACTION .....	163
<b>3. ANALYTICAL METHODS .....</b>	<b>163</b>
3.1. DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSES .....	163
3.2. X-RAY DIFFRACTION.....	164
3.3. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY.....	164
3.4. MAJOR AND TRACES ELEMENTS CONCENTRATIONS.....	165
3.5. QUANTITATIVE MINERALOGY .....	165
3.6. B CONCENTRATIONS AND ISOTOPIC COMPOSITIONS .....	166
<b>4. RESULTS.....</b>	<b>167</b>
4.1. K-FELDSPAR .....	169
4.2. MUSCOVITE.....	170
4.3. BIOTITE .....	170
4.4. ALBITE.....	171
4.5. SOIL SOLUTIONS.....	172
<b>5. DISCUSSION .....</b>	<b>173</b>
5.1. B ISOTOPES IN PRIMARY AND WEATHERED MINERALS.....	173
5.2. B: A PROXY OF WEATHERING PATHWAYS? .....	175
5.3. POSSIBLE MECHANISMS OF B RELEASE DURING SILICATE WEATHERING .....	178
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>179</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHICAL REFERENCES .....</b>	<b>181</b>
<b>8. ANNEXES .....</b>	<b>184</b>
<b>9. SYNTHESE .....</b>	<b>188</b>

**CHAPITRE V**

## COMPORTEMENT DU BORE LORS DE LA PEDOGENESE ACTUELLE

<b>1. DIFFERENCES ENTRE LES ESSENCES SUR L'ALTERATION DES SOLS.....</b>	<b>195</b>
<b>2. EFFET ESSENCE, RHIZOSPHERE ET SAISON : LE SITE DE LA FORET DE BREUIL-CHENUE .....</b>	<b>196</b>
2.1. DIFFERENCES ENTRE LES ESSENCES SUR L'ALTERATION DES SOLS .....	196
2.2. ROLE DE LA RHIZOSPHERE DANS LA NUTRITION MINERALE DES ARBRES FORESTIERS.....	198
2.3. VARIABILITES SAISONNIERES DES OXY-HYDROXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM.....	202
2.3.1. Variations entre hiver et printemps dans l'horizon superficiel (0-3cm).....	204
2.3.2. Variations entre hiver et printemps dans l'horizon d'accumulation (10-23cm) .....	205
2.4. LES APPROCHES DE LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE.....	206
<b>3. MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>207</b>
3.1. PRESENTATION DES ECHANTILLONS .....	207
3.2. METHODES ANALYTIQUES.....	208
<b>4. RESULTATS.....</b>	<b>210</b>
4.1. EFFET ESSENCE .....	210
4.2. EFFET PROFONDEUR.....	213
4.3. EFFET RHIZOSPHERE/EFFET SAISON.....	215
4.3.1. Epicéas.....	215
4.3.2. Hêtres.....	216
<b>5. DISCUSSION .....</b>	<b>218</b>
5.1. LE ROLE DE LA VEGETATION DANS LE CYCLE DU BORE.....	218
5.1.1. Relation avec la matière organique .....	218

5.1.2.	Impact de la reprise de l'activité de la végétation sur le cycle du bore .....	219
5.2.	MOBILITE DU BORE LORS DE LA PEDOGENESE ACTUELLE .....	220
5.2.1.	Bilans des transferts de bore entre les compartiments du sol .....	220
5.2.2.	Flux entre les différents compartiments étudiés .....	221
5.2.3.	Les sources de bore à l'origine des flux observés .....	222
5.2.4.	Mécanismes de transport du bore entre les horizons .....	223
5.2.4.1.	Transport du bore par les solutions de sol .....	223
5.2.4.2.	Transport du bore en phase solide .....	223
5.2.5.	Répartition du bore sur les phases minérales .....	224
5.2.5.1.	Relation avec la dynamique des oxy-hydroxydes d'aluminium .....	224
5.2.5.2.	Adsorption sur les surfaces des oxy-hydroxydes .....	226
6.	CONCLUSION .....	227
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	228
8.	SYNTHESE .....	232

## CHAPITRE VI

### DISCUSSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1.	LES DIFFERENTES SOURCES DE BORE DANS LES MINERAUX SILICATES .....	238
1.1.	LE BORE ADSORBE SUR LES SURFACES .....	238
1.2.	LE CAS DU BORE SITUE DANS LES ESPACES INTERFOLIAIRES DES PHYLLOSILICATES (MICAS) .....	239
1.3.	COMPOSITION ISOTOPIQUE DES DIFFERENTS MINERAUX AU SEIN D'UNE MEME ROCHE .....	240
2.	REACTIVITE ET BILANS DU BORE LORS DE DIFFERENTS MECANISMES D'ALTERATION .....	241
2.1.	L'ALTERATION DES PHYLLOSILICATES : DISSOLUTION VS TRANSFORMATION .....	241
2.2.	LE PARADOXE DES FELDSPATHS (TECTOSILICATES) .....	244
2.3.	MECANISMES REGISSANT LA MOBILITE DU BORE DANS LES MINERAUX .....	244
2.4.	LE ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR LE CYCLE DU BORE .....	246
3.	BILAN DES FLUX DE BORE DANS LES SOLS .....	247
4.	PERSPECTIVES DE RECHERCHE ET APPLICATIONS .....	250
4.1.	PERSPECTIVES .....	250
4.2.	APPLICATIONS .....	251
5.	REFERENCES .....	253





J'ai eu la chance durant ces trois années de rencontrer tout un tas de personnes qui ont contribué de près ou de loin à faire de mon expérience de thèse une aventure très enrichissante, que ce soit scientifiquement mais également personnellement. Ces quelques mots sont pour vous tous...

En premier lieu, je tiens à remercier mes encadrants de thèse, Marie-Pierre Turpault et Damien Lemarchand, qui ont su me guider dans mon travail et me transmettre leurs connaissances et une réelle passion pour la géochimie. Merci à tous les deux pour votre disponibilité, votre investissement, et tout ce que vous m'avez apporté durant ces trois années. Merci aussi à François Chabaux pour toutes les discussions constructives sur mes travaux.

Je tenais à remercier les membres de l'équipe GICE et du LHyGeS en général pour les discussions (scientifiques ou non !) et pour l'aide qu'ils m'ont apporté tout au long de ma thèse : Anne-Désirée, Marie-Claire, Sophie(s) (G et R), René, Eric, Mathieu, Sylvain, Thierry, Peter, Damien D., Francine et tous les autres.

Un merci tout particulier aux compagnons de fortune (de Milano ?) du 3<sup>e</sup> étage (mais aussi 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup>). Cette thèse a été l'occasion pour moi de lier de vraies et franches amitiés, ce qui rend mon départ du labo encore plus difficile... A vous tous : Florence, Damien C, Thiébaud (presque 9 années de vie commune, tu te rends compte ? On t'aimera toujours comme tu es !), Adrien I et II (en espérant qu'il n'y aura jamais un 3<sup>e</sup>, le niveau a déjà plus que sérieusement chuté avec le n°2), Anne-So, Izabella, Marie-Laure, Philippe (J. J., le petit fiston qui reprend le flambeau), Caroline, Estelle et Clio.

Un mot également pour toutes les personnes du laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers : Christelle (tu as apporté une sacrée contribution à mon travail de thèse), Noémie et Jean-Seb (pour le fromage à la truffe et la conduite de la R4...), Emeline, Carine, Pascale, Christophe, PJ, ...

Finalement, un très grand merci à mes proches (et surtout à toi Ju), qui ont su me soutenir (qui a dit supporter ?) tout au long de ma vie. Je crois que sans eux je n'en serais pas là aujourd'hui, et je leur dois beaucoup !



# Chapitre I

## Introduction et contexte scientifique



---

## 1. Les mécanismes et bilans de l'altération

### 1.1. Contexte et rôle de l'altération des minéraux

L'étude des sols est un enjeu majeur pour la communauté scientifique et la société. La compréhension des processus d'altération chimique et physique des minéraux qui ont lieu dans les sols est primordiale dans de nombreuses disciplines (géologie, pédologie, mais également écologie et agronomie). En effet, les réactions d'altération chimique des minéraux des sols jouent un rôle important dans l'évolution de la surface de la Terre, que ce soit sur la morphologie des paysages et la formation des sols, le développement et la durabilité des écosystèmes, la production végétale (agriculture), la régulation des cycles des éléments chimiques ou encore le piégeage du dioxyde de carbone atmosphérique.

Ces réactions jouent également un rôle important dans la conservation à long terme des matériaux de construction et des monuments historiques (Illston et Domone, 1993), ainsi que dans le stockage des déchets nucléaires en agissant directement sur la stabilité des contenants minéralogiques (Barker *et al.*, 1997).

#### 1.1.1. Morphologie des paysages et formation des sols

La morphologie des paysages est principalement régie par les mécanismes d'érosion physique (Carson et Kirkby, 1972). Toutefois, les réactions d'altération chimique des minéraux jouent également un rôle important dans la fragilisation des roches facilitant, par la suite, leur division par les agents physiques, notamment sur les plateformes océaniques (Trenhaile, 2001) ou sous les glaciers (Allen *et al.*, 2001). Mais la réciproque est également vraie, l'érosion physique augmentant potentiellement les flux d'altération chimique des minéraux en exposant des minéraux frais à des solutions sous-saturées (Gaillardet *et al.*, 1995 ; White et Brantley, 1995b ; Kump *et al.*, 2000 ; Millot *et al.*, 2002 ; Drever, 2005 ; Gabet, 2007 ; Maher *et al.*, 2009).

Les processus d'altération chimique et physique conduisent également à la formation des sols (pédogénèse), formant ainsi l'interface entre la biosphère et la lithosphère (les sols étant classés selon leur processus de formation (Bockheim et Gennadiyev, 2000)). La pédogénèse progresse (augmentation de l'épaisseur du sol) ou régresse (diminution de celle-ci) en fonction de l'évolution de certains mécanismes dans les différents horizons qui constituent le sol tels la dissolution de certains minéraux, la précipitation de certaines phases (phases secondaires, oxy-hydroxydes...) ou l'exportation de particules (Brimhall et Dietrich, 1987 ; Johnson et Watson-Stegner, 1987 ; Yoo *et al.*, 2009 ainsi que les références contenues).

### **1.1.2. Développement et nutrition des écosystèmes terrestres**

L'altération chimique des minéraux régit les transferts de nombreux éléments chimiques dans le système eau/sol/plante et constitue l'apport principal de nutriments tels que le calcium, le magnésium, le potassium, le phosphore, le sodium, le silicium et le fer à la végétation dans les sols sans intrants anthropiques (amendement, fertilisation) (Likens *et al.*, 1977 ; Robert et Berthelin, 1986 ; Vitousek, 1995 ; Wallander et Wickman, 1999 ; Turpault *et al.*, 2005).

L'altération des minéraux est également amplifiée par l'acidification des sols, liée aux entrées atmosphériques (pluies acides, notamment dans les régions fortement industrialisées), mais surtout aux processus de prélèvements racinaires (Nilsson *et al.*, 1982), et à l'augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> dans la porosité du sol en présence de végétation (Andrews et Schlesinger, 2001).

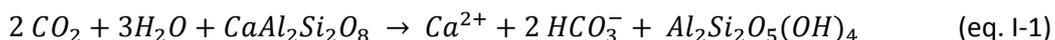
### **1.1.3. Composition chimique des eaux de surface**

La composition chimique des eaux de surface (rivières, fleuves, lacs et océans) ainsi que des eaux souterraines est déterminée par les réactions d'altération chimique des minéraux (Garrels et Mackenzie, 1967).

En contrepartie, les bilans intégrés des compositions chimiques des eaux de surface à l'échelle de bassins versants permettent d'estimer les principales réactions minéralogiques ainsi que leurs cinétiques (Garrels, *et al.*, 1967 ; Benedetti *et al.*, 1994 ; Clow *et al.*, 1996), l'intensité de la dénudation (Meybeck, 1987 ; Gaillardet *et al.*, 1999 ; Moquet *et al.*, 2011), et ont également été utilisés pour déterminer l'évolution des flux d'altération au cours de l'histoire terrestre (Dupré *et al.*, 2003 ainsi que les références contenues).

#### 1.1.4. L'altération des silicates et le cycle du CO<sub>2</sub> atmosphérique

Les roches silicatées représentent plus de 90% des roches à la surface de la Terre (Garrels et Mackenzie, 1971). Leur altération est reconnue comme ayant un rôle majeur dans la régulation du dioxyde de carbone atmosphérique. Ce processus, gouverné par le taux des réactions de dissolution des minéraux par l'acide carbonique, a été pressenti en 1845 par Ebelmen (Ebelmen, 1845), et reste encore de nos jours au cœur des recherches et des modèles numériques de l'évolution climatique (Berner, 1992 ; Chadwick *et al.*, 1994 ; Goddérès *et al.*, 2006 ; Roelandt *et al.*, 2010 ; Beaulieu *et al.*, 2012). Ainsi, en présence d'acide carbonique, la réaction d'altération de l'anorthite en kaolinite s'écrit :



Les réactions actuelles d'altération des minéraux dans les sols consomment du carbone atmosphérique à hauteur de 0.3 Gt/an à l'échelle du globe (la masse totale de CO<sub>2</sub> atmosphérique étant évaluée à ce jour à 3000 Gt) (Gaillardet, *et al.*, 1999).

Les réactions d'altération des minéraux jouent donc un rôle de tampon des variations climatiques à l'échelle des temps géologiques et exercent un rétrocontrôle négatif sur celles-ci (Walker *et al.*, 1981 ; Berner *et al.*, 1983 ; Kasting, 1987). Elles contribuent également à la neutralisation de l'acidité des eaux de surface en augmentant leur alcalinité (Schnoor et Stumm, 1986).

## 1.2. Facteurs abiotiques et biotiques intervenants sur l'altération

L'altération chimique des minéraux est un terme utilisé pour la première fois par Hartt en 1853 qui la définit alors comme étant la capacité de l'eau contenant de l'acide carbonique à promouvoir la décomposition des roches ignées. C'est environ cinquante ans plus tard que sont décrits pour la première fois les paramètres contrôlant l'altération chimique des minéraux qui conduisent à la formation des sols (Merrill, 1906) via deux types de réactions : la dissolution et la transformation de certains phyllosilicates (micas, phyllosilicates 2:1 hydratés).

L'étude et la compréhension de ces paramètres ont été affinées au cours du XX<sup>e</sup> siècle ; il est aujourd'hui convenu que ceux-ci sont de trois natures différentes :

- la lithologie, qui détermine le type de minéraux, mais aussi leur disponibilité aux fluides (porosité, perméabilité) et leur réactivité (surface réactive) (Bluth et Kump, 1994). Ainsi, les roches mafiques, telles que les basaltes, sont très facilement altérables en comparaison aux roches felsiques comme les granites (Berner et Kothavala, 2001).
- L'acidité des solutions altérantes, provenant de la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique ou des acides organiques sécrétés par la végétation (Jenny, 1941a) et leur temps de contact avec les minéraux (Maher, 2010).
- Le climat (température, hydrologie,...), assure également un rôle important dans les réactions d'altération. En effet, l'eau transporte les agents altérants et exporte les éléments dissous hors du sol, tandis que la température joue le rôle de catalyseur des réactions chimiques (White et Blum, 1995a ; Dessert *et al.*, 2003a ; Turner *et al.*, 2010). Cependant, l'influence de la température peut être masquée par d'autres paramètres variant avec elle, comme par exemple l'intensité du cycle hydrologique (Kump, *et al.*, 2000). Le gel, de par son action de fragmentation mécanique des roches, est également un facteur d'augmentation de

l'altération chimique, car il expose de nouvelles surfaces à l'action de l'eau (Huh et Edmond, 1999 ; Turner, *et al.*, 2010).

### 1.2.1. Facteurs abiotiques

#### 1.2.1.1. Facteurs minéralogiques

En 1938, Goldich a établi la série d'altération des minéraux dans les sols (Fig. I-1). Cette série a depuis été avérée par de nombreuses études, que ce soit dans les milieux naturels ou en conditions expérimentales. Elle est similaire à la séquence de cristallisation de Bowen, les minéraux qui cristallisent aux conditions de température et de pression les plus élevées, s'altérant plus rapidement que ceux formés à température et pression plus faibles (Prothero et Schwab, 2003).

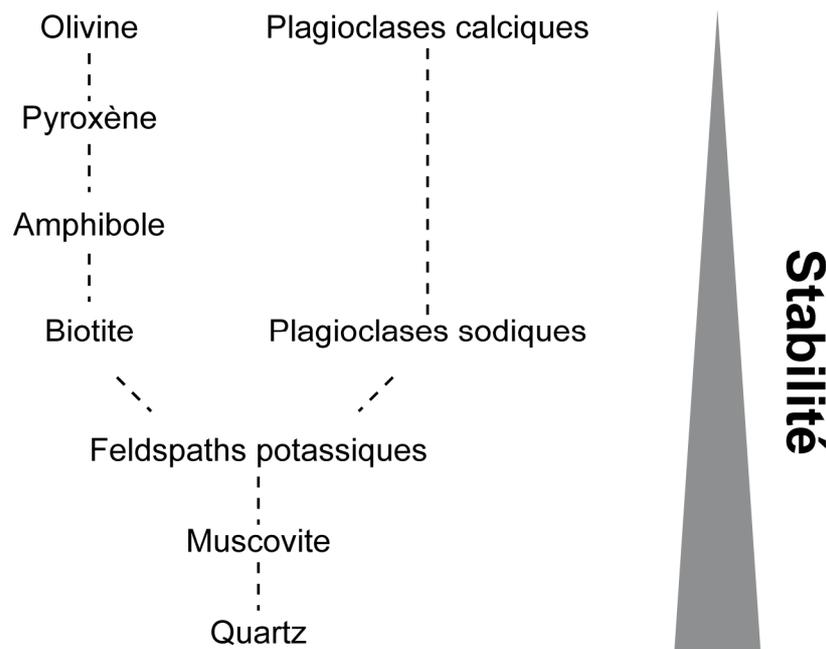


Figure I-1 : séquence d'altération des minéraux établie par Goldich (1938).

Des études ont été réalisées sur des réactions d'altération de minéraux isolés en conditions expérimentales contrôlées – feldspath potassique (Blum et Stillings, 1995), biotite (Turpault et Trotignon, 1994 ; Malmström *et al.*, 1996 ; White, 2002 ; Samson *et al.*, 2005 ), plagioclase (Burch *et al.*, 1993 ; Chen et Brantley, 1997 ; Taylor *et al.*, 2000a ), amphibole et pyroxène (Brantley et Chen,

1995) – mais également dans des sols (Taylor et Blum, 1995 ; White *et al.*, 1996 ; Stewart *et al.*, 2001 ) afin de déterminer les constantes et les mécanismes d'altération associés. Actuellement, nous disposons des constantes de dissolution ( $K$ , en  $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de la plupart des minéraux. La vitesse d'altération de ces derniers est proportionnelle à leur surface en contact ( $S$ ) avec la solution (Berner et Schott, 1982).

#### 1.2.1.2. Facteurs physiques

Des processus physiques, influencés par les conditions climatiques (vent, eau ou gel) ou par l'action combinée des racines et des micro- ou macro-organismes (champignons, lombrics,...), conduisent à la fragmentation de la roche mère en particules mono- ou multi-minérales de plus en plus petites (Aoudjit *et al.*, 1996 ; Moulton *et al.*, 2000 ; Berner *et al.*, 2003 ; Pagani *et al.*, 2009 ). Ce phénomène est appelé microdivision. Il n'intervient pas directement dans la mise en solution des éléments minéraux, mais contribue à augmenter le flux d'altération en augmentant la surface de minéraux exposée ( $S$ ) aux fluides altérants.

La vitesse d'altération des minéraux est inversement proportionnelle à leur taille (Berner, *et al.*, 1982 ; Madé, 1991 ). Cette dernière est donc un facteur important de l'altération. De même, la présence de fractures dans la roche augmente la surface de contact entre les fluides altérants et les minéraux (Brimhall, *et al.*, 1987). La température assure également un rôle significatif en augmentant les vitesses de dissolution ou de précipitation des minéraux secondaires (Zhu *et al.*, 2010).

#### 1.2.1.3. Facteurs chimiques et hydrologiques

Les réactions d'altération chimique dépendent des nombreuses caractéristiques physico-chimiques des fluides interstitiels (Lasaga *et al.*, 1994). Un pH très acide ou basique (activité ( $a$ ) de l'agent altérant  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ ) tend à accroître la vitesse de dissolution des minéraux (White, 1995). La composition chimique des fluides altérants est également un paramètre clé, les mécanismes de

dissolution et de reprécipitation des minéraux dépendant des différents degrés de saturation de ces fluides vis-à-vis des espèces minérales (White, *et al.*, 1995b ; Drever, 2005).

La vitesse de dissolution ( $v_m$  en moles/an) d'un minéral  $m$  peut ainsi être exprimée de la façon suivante (Madé, 1991) :

$$v_m = k_m \times S_m \times a_j^n \times \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad (\text{eq. I-2})$$

Avec  $k_m$  : constante de dissolution intrinsèque du minéral  $m$  (en moles.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) ;  $S_m$  : surface de contact effective entre le minéral  $m$  et un kilogramme de solution (en m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup>) ;  $a_j^n$  : activité de l'espèce aqueuse  $i$  (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>...),  $n$  étant un exposant permettant de tenir compte de la dépendance de la vitesse de dissolution du minéral  $m$  par rapport à l'espèce aqueuse  $i$  ;  $1 - \frac{Q_m}{K_m}$  : indice de saturation du minéral  $m$  en solution, ( $Q_m$  : produit ionique d'activité du minéral  $m$  ;  $K_m$  : constante d'équilibre thermodynamique du minéral  $m$  à la température et la pression fixées).

### 1.2.2. Facteurs biotiques

Les organismes vivants jouent un rôle important dans la régulation des processus d'altération chimique des minéraux. En effet, le phénomène d'altération s'intensifie en présence de végétation (Jackson et Keller, 1970a ; 1970b). Les sols constituent le lieu de vie de nombreux organismes et le support nécessaire à la production végétale (alimentation et énergie). Les plantes terrestres et la faune microbienne associée affectent directement l'altération des minéraux silicatés par sécrétion de ligands organiques, par l'acidification des sols via la production de CO<sub>2</sub> ou d'acides organiques, ou encore par la modification des paramètres physiques des sols, en modifiant par exemple la surface minérale exposée ou le temps de résidence de l'eau (Drever, 1994).

Les processus biologiques les plus fréquemment cités comme étant responsables de la modification de la vitesse d'altération sont : a) la division physique des minéraux (par l'action physique des racines et de la microfaune associée), b) la stabilisation du sol et la rétention de l'eau, c) la production

d'acides et de composés organiques (complexes, polymères), d) l'absorption de nutriments et e) l'oxydo-réduction (Barker, *et al.*, 1997).

### **1.3. Etude de l'altération à l'échelle régionale ou continentale**

Les principaux flux de sortie des éléments chimiques lors des processus d'altération dans les bassins versants ou les écosystèmes sont liés aux

circulations des éléments dissous et des matières en suspension dans les eaux de surfaces ou souterraines. L'approche globale de l'étude des réactions d'altération, consistant à quantifier les flux d'éléments transportés par les grands fleuves (Viers *et al.*, 2009), permet dès lors de déterminer les lois qui contrôlent la dénudation à l'échelle des bassins versants ou des continents (Meybeck, 1987 ; Gaillardet, *et al.*, 1999 ; Moquet, *et al.*, 2011 ) et d'évaluer l'évolution des flux d'altération au cours de l'histoire terrestre ((Dupré, *et al.*, 2003) ainsi que les références contenues).

#### **1.3.1. Bilan de l'altération à l'échelle régionale**

Divers indices chimiques ont été définis pour caractériser les mécanismes d'altération des minéraux constitutifs des différents substrats géologiques via l'étude des éléments dissous dans les rivières. Dans les régions humides, l'évolution du rapport Si/Al se révèle être un indice satisfaisant pour déterminer le degré d'altération des roches silicatées (Ruxton, 1968 ; Bouchez *et al.*, 2011 ). L'évolution de la proportion des éléments de la famille des alcalins et alcalino-terreux par rapport à l'aluminium est également utilisée comme indicateur de l'avancement de l'altération des roches granitiques (Parker, 1970 ; Nesbitt et Young, 1982 ; Harnois, 1988 ). Des indicateurs similaires, basés cette fois-ci sur l'évaluation du départ de potassium, ont été mis au point pour déterminer le degré d'altération des argiles (Roaldset, 1972 ; Fedo *et al.*, 1995).

Pour quantifier la contribution des silicates aux flux globaux d'altération mesurés dans les rivières, il est nécessaire de déduire l'apport de la dissolution des roches carbonatées et évaporitiques , de

même que les apports atmosphériques (Négrel *et al.*, 1993 ; Gaillardet, *et al.*, 1999 ), ce qui peut dans certains cas mener à de larges incertitudes (Berner, *et al.*, 1983 ; Amiotte-Suchet et Probst, 1993). Ces études permettent néanmoins de mettre en avant l'importance de l'altération chimique des basaltes, en raison de leur grande altérabilité, comme puits de dioxyde de carbone atmosphérique, et souligne une corrélation positive entre les flux d'altération et l'augmentation du ruissellement et de la température à l'échelle de la région (Dessert *et al.*, 2003b). En revanche, en présence d'un substrat granitique, aucune corrélation directe n'est observée entre ruissellement, température et intensité de l'altération, excepté dans les régions à très fort ruissellement (Oliva *et al.*, 2003). Les sols peuvent avoir un effet bouclier pour la roche mère en agissant pour l'érosion comme une barrière protectrice entre les éléments météorologiques tels que l'eau ou le vent (Stallard et Edmond, 1983).

L'importance des processus d'érosion mécanique a également été mise en exergue lors de l'étude de l'altération à l'échelle continentale (Gaillardet, *et al.*, 1999) ou régionale, c'est-à-dire à l'échelle de plus petits bassins versants (Millot, *et al.*, 2002). Le relief est également un facteur majeur dans les flux d'altération, une augmentation de ceux-ci ayant été observée au Miocène lors de l'orogénèse de chaînes telles que l'Himalaya ou les Andes (Raymo *et al.*, 1988 ; Goddérès et François, 1995 ; Rose *et al.*, 2000).

### **1.3.2. Influence de la végétation sur les bilans d'altération**

D'importants flux d'altération chimique sont constatés en présence de végétation lorsque le taux de dénudation physique est élevé (Bluth, *et al.*, 1994 ; Stallard, 2011 ). Définir les contributions respectives des réactions liées à l'activité de la végétation et aux facteurs abiotiques dans les sols constitue donc un verrou scientifique important. Sur des profils de sols suffisamment profonds, le découplage de ces deux entités est facilité par le fait qu'elles influent chacune sur des horizons différents (White *et al.*, 2005). Les flux de matière en profondeur sont contrôlés par l'altération chimique de la roche mère tandis qu'en surface la végétation se développe sur un sol mature, en

équilibre avec les eaux météoriques. Cependant, lorsque l'épaisseur du profil de sol est faible (de plusieurs dizaines de centimètres à quelques mètres), les influences biologiques sur les roches mères se distinguent plus difficilement des flux liés à l'interaction eau/roche. Cela est le cas pour les sols développés sous nos climats tempérés, notamment lorsque la morphologie du terrain est pentue (Jenny, 1941b).

L'activité végétale génère des flux de matière à des échelles de temps pouvant être très courtes (saisons) qui vont modifier les bilans des entrées/sorties (Collignon *et al.*, 2011a). Une grande partie des nutriments prélevés par les arbres au cours de l'année retourne au sol sous forme de litière, pour être ensuite recyclée par les organismes décomposeurs. Ces éléments se retrouvent de nouveau à disposition des arbres. Le reste des éléments prélevés est utilisé pour la croissance des parties pérennes des végétaux. Par ces phénomènes de recyclage des éléments, la végétation joue un rôle important notamment sur les cycles du carbone et de l'azote, qui interviennent à leur tour sur l'altération des minéraux (Berner, 1992 ; Dahlgren, 1994).

L'altération des minéraux des sols joue donc un rôle primordial dans la pérennité des écosystèmes en fournissant l'apport en nutriments nécessaire à leur croissance. Bien que les grands facteurs d'évolution des sols (lithologie, composition des solutions de sol, climat) étaient identifiés depuis longtemps (Jenny, 1941b), la communauté scientifique ne possède que depuis peu les moyens analytiques et numériques pour mieux prendre en compte l'impact du cycle biologique des végétaux sur les bilans d'altération (production d'agents altérants, prélèvement, recyclage et dégradation de la matière organique) .

Dans les études menées au courant des années 1970, les acides organiques étaient considérés comme les produits de la décomposition de la matière organique par des micro-organismes (action des bactéries et des champignons sur les parties mortes des macro-organismes vivants) (Huang et Keller, 1970 ; Schnitzer et Kodama, 1976 ; Razzaghe et Robert, 1979). La sécrétion de composés organiques par la végétation a ensuite été observée, les types de composés ainsi que leur

concentration étant variables selon les espèces (Marschner, 1986). Les effets de ces composés organiques, associés aux variations de pH induites par l'activité de la végétation, ont révélé un fort impact sur l'altération minérale (Robert, *et al.*, 1986 ; Kelly *et al.*, 1998 ; Wallander, *et al.*, 1999) ainsi que sur l'activité et le développement des communautés microbiennes associées aux végétaux (Calvaruso *et al.*, 2006 ; Uroz *et al.*, 2011). La remobilisation de certains cations (notamment calcium et potassium) ainsi qu'un fractionnement chimique lié au prélèvement par la plante ont également été mis en évidence (Kelly, *et al.*, 1998 ; Ganor *et al.*, 2009).

Un changement d'essence (résineux vs feuillus) modifie les propriétés physiques et chimiques des sols. Cela se traduit, par exemple, par une plus forte acidification des solutions de sol sous résineux que sous feuillus (Skeffington, 1983), par la diminution du potassium disponible accompagné d'une augmentation de fer, de phosphore et d'acides organiques sous épicéas par rapport aux hêtres (Nihlgard, 1971) ou par la modification des cycles biogéochimiques de l'azote, du soufre et de l'aluminium (Ranger et Nys, 1994). De plus, une plus grande quantité de nutriments inorganiques peut être disponible en présence de résineux, notamment grâce à une sécrétion plus importante d'acides organiques (Kelly, *et al.*, 1998).

De la même façon, la faune associée aux racines (bactéries, champignons) joue un rôle primordial dans la nutrition de la végétation et les bilans des flux d'altération (Uroz, *et al.*, 2011) qu'il n'est pas possible d'évaluer dans des études à grande échelle. Une analyse de ces systèmes à plus petite échelle (depuis la plante jusqu'au petit bassin versant) est donc nécessaire pour bien comprendre les mécanismes qui ont lieu lors de l'interaction entre les sols, l'eau et les plantes. Le but de telles approches est de déterminer l'influence de la biologie sur les mécanismes (échelle sol/plante) et les bilans de l'altération des minéraux (échelle de l'écosystème ou du petit bassin versant).

### 1.3.3. Rôle des sous-systèmes d'altération : la rhizosphère

Plus récemment encore, il a été montré que le sol est composé de sous-systèmes réactionnels très différents vis-à-vis de l'altération. En particulier, la rhizosphère – qui correspond au volume de sol dans le champ d'influence des racines, et qui contient les concentrations les plus élevées de bactéries et champignons altérants – avec une proportion volumique d'environ 1 % du sol global, est responsable d'environ 50 % des flux d'altération chimique observés dans les sols acides étudiés (Calvaruso *et al.*, 2007). Les champignons mycorhiziens (Wallander, 2000 ; Landeweert *et al.*, 2001 ; van Hees *et al.*, 2006) ainsi que les bactéries altérantes (Calvaruso, *et al.*, 2006) associés aux racines contribuent au développement pérenne des écosystèmes forestiers en participant à la libération d'éléments essentiels à leur croissance à l'endroit où les plantes prélèvent leurs nutriments (Uroz *et al.*, 2009).

Des études ont également démontré plus en détail l'impact des racines et des communautés microbiennes associées sur l'altération minérale, que ce soit sur la minéralisation de l'azote (Colin-belgrand *et al.*, 2003), sur l'augmentation des capacités d'échange cationique et le taux de saturation (Turpault, *et al.*, 2005 ; Turpault *et al.*, 2007) ou sur les flux d'éléments issus de l'altération des minéraux (Calvaruso *et al.*, 2009 ; Turpault *et al.*, 2009).

Il a également été montré que l'activité des micro-organismes altérants est plus importante lorsque la disponibilité en nutriments est faible (Calvaruso, *et al.*, 2006 ; Koele *et al.*, 2009). Ces organismes jouent donc un rôle essentiel dans le maintien de la pérennité des écosystèmes forestiers dans des conditions de carences (intensification des récoltes par exemple).

La rhizosphère constitue ainsi une échelle d'étude intermédiaire des interactions dans le système eau/sol/plante, entre l'approche à l'échelle des minéraux et l'approche à l'échelle du sol global. Elle constitue donc le cas d'étude idéal pour mettre au point un outil quantitatif destiné à déterminer les

mécanismes et les bilans des réactions mises en jeu lors des processus d'altération au contact de la végétation.

#### **1.4. Etude à l'échelle des écosystèmes terrestres : les écosystèmes forestiers**

Les forêts ne sont généralement pas amendées en fertilisants et sont généralement situées sur les sols les plus pauvres (les sols riches étant utilisés pour l'agriculture). Les sols forestiers, en France notamment, sont donc fréquemment caractérisés par une faible teneur en nutriments et une forte acidité (Badeau *et al.*, 1999), conduisant même à des phénomènes de toxicité aluminique. L'altération des minéraux y joue un rôle essentiel en assurant la disponibilité des éléments nutritifs dans les sols forestiers (Gobran *et al.*, 2005) et en tamponnant le pH des solutions de sol. Une bonne compréhension des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux dans ce contexte est primordiale pour pouvoir appréhender au mieux les problèmes de fertilité des sols forestiers.

Le sol est un milieu présentant de fortes hétérogénéités hydrologiques mais surtout biologiques (nombreux sous-systèmes réactionnels). L'activité de la végétation et la grande diversité des multiples organismes influencent les réactions d'altération de manière directe ou indirecte. La déconvolution des contributions des différents facteurs (biologiques ou purement chimiques) est donc complexe.

Caractériser les mécanismes et bilans de l'altération des différents minéraux au sein des sols forestiers est un réel défi. Le cortège minéralogique est large (minéraux primaires et minéraux secondaires, souvent sous forme de séries de minéraux interstratifiés, intergrades ou oxyhydroxydes), et récemment, il a été montré qu'il pouvait varier avec la saison (Collignon, 2011 ; Collignon *et al.*, 2011b). Ces minéraux ont des surfaces vieillies dont la réactivité peut être modifiée (formation de couche résiduelle d'altération par exemple). La surface minérale au contact de la solution en milieu naturel n'est pas celle mesurée en laboratoire, car les minéraux des sols sont intimement mélangés dans des agrégats, à la fois entre eux mais aussi avec la matière organique

morte du sol. Les surfaces minérales sont également recouvertes de produits secondaires comme les oxy-hydroxydes, les minéraux à organisation à faible distance (amorphe) ou des produits résiduels de l'altération tels que les couches de silice amorphe. Cela peut engendrer un réel blocage de certains sites réactifs des minéraux ou la passivation des surfaces minérales (Turpault, *et al.*, 1994 ; White et Brantley, 2003 ; Daval *et al.*, 2011).

#### **1.4.1. Modèle conceptuel**

Dans les écosystèmes forestiers composés de plantes vasculaires, les éléments sont échangés entre plusieurs compartiments : l'atmosphère, la végétation, les minéraux, la matière organique et la solution des sols. Le cycle des éléments dans un écosystème forestier est illustré dans la Fig. I-2 (Ranger et Turpault, 1999). Pour les cycles de C et N, il est nécessaire de tenir compte des flux gazeux. Pour les autres nutriments, les entrées dans les écosystèmes non fertilisés sont principalement 1) l'altération des minéraux primaires et secondaires des sols, 2) les apports atmosphériques (dissous, aérosols et poussières). Les sorties sont les éléments présents sous forme dissoute dans les eaux de drainage (D) et les éléments exportés dans la biomasse lors de l'exploitation forestière. Un bilan entrées-sorties négatif témoigne d'un écosystème qui s'appauvrit en nutriments et dont la durabilité est compromise. Par ses diverses actions (type d'essences, intensification de la récolte, éventuellement chaulage), le sylviculteur peut donc assurer la durabilité de l'écosystème forestier.

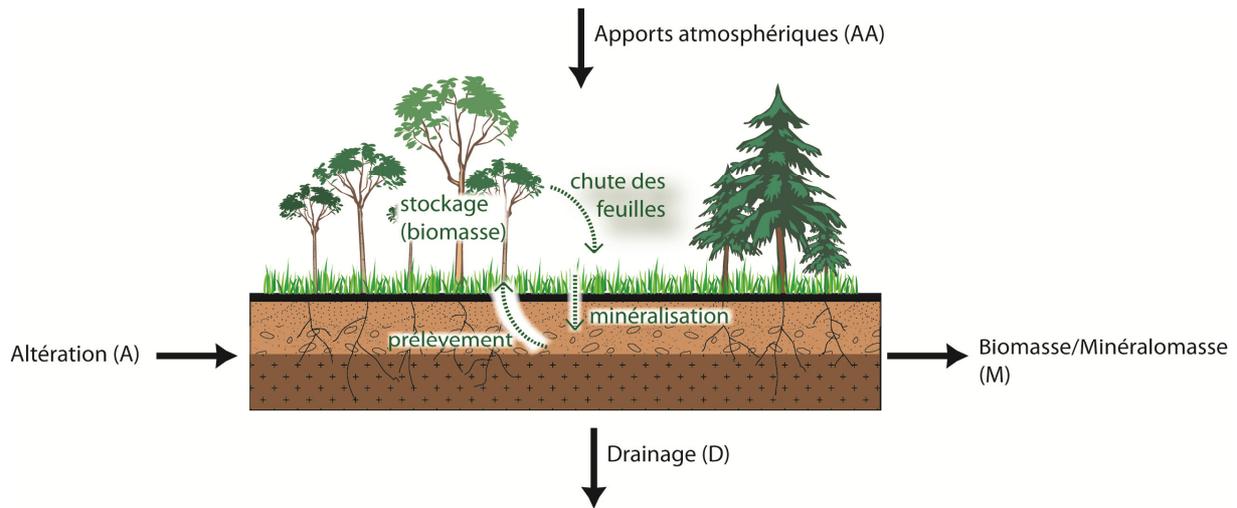


Figure I-2 : modèle du cycle biogéochimique (le cycle biologique est représenté en vert). A l'équilibre, les flux se compensent et on peut écrire :  $AA + A = D + M$ .

Les apports atmosphériques (AA) sont constitués des éléments dissous dans l'eau de pluie, les particules terrigènes (dépôts éoliens) et les dépôts secs captés par les arbres (qui jouent le rôle de filtre de la basse atmosphère). Ils ont longtemps été négligés dans les bilans géochimiques des écosystèmes forestiers. Les pluies représentent un faible apport de nutriments, leur concentration étant inversement proportionnelle à leur intensité (Attiwill, 1966 ; Probst *et al.*, 1992). Elles se chargent au contact des feuilles ou des aiguilles des arbres (pluvio-lessivats) par lessivage des dépôts atmosphériques déposés sur les feuilles ainsi que par les exsudats des feuilles. L'enrichissement en éléments nutritifs de ces pluvio-lessivats est très variable (Raat *et al.*, 1999). Les dépôts éoliens forment également un apport conséquent de nutriments, en contribuant jusqu'à près de 30% au flux d'entrée des nutriments dans les écosystèmes forestiers européens (Lequy *et al.*, 2012).

#### 1.4.2. Mesure des flux d'altération

Il n'existe pas de méthode directe pour quantifier les flux actuels d'altération dans les écosystèmes. Les éléments issus de la dissolution et transformation des minéraux se retrouvent dans la solution (mélangés à des éléments issus de différentes sources), dans les minéraux secondaires et dans les végétaux. Par ailleurs, l'altération étant assez lente, les bilans de masse sur le solide ne sont pas

assez sensibles sur des périodes courtes. Néanmoins, différentes approches ont été développées pour déterminer le potentiel d'altération des écosystèmes (méthode des minéraux-test) et les flux historiques du sol depuis sa formation (méthodes iso-quartz et iso-chimiques) ainsi que pour quantifier les flux d'altération actuels (bilan entrée-sortie, modélisation géochimique, traçage isotopique).

#### *1.4.2.1. Approches expérimentales in-situ à l'aide de minéraux-test*

Le principe de cette méthode est d'introduire des minéraux connus et calibrés dans un sol sur une période de plusieurs années et de mesurer la perte de leur masse durant l'incubation (Augusto et al, 2000 ; Turpault et al, 2009). En général, les minéraux sont placés dans des sachets poreux en nylon. Les minéraux utilisés peuvent être divers, mais en général, ceux appartenant à des familles de minéraux présents dans les sols sont privilégiés.

Le but de cette méthode est de déterminer le potentiel d'un sol ou d'une partie de celui-ci (horizon, rhizosphère) à altérer un minéral. De plus, l'utilisation de cette méthode dans un écosystème manipulé (expérimentation en forêt, essence forestière, chaulage, coupe à blanc...) peut permettre d'évaluer l'influence des différentes pratiques sylvicoles sur l'altération des minéraux.

Comme les surfaces de ces minéraux sont très différentes de celles des minéraux présents dans les sols (minéraux amorphes, films bactériens...), cette méthode ne permet pas de mesurer directement la vitesse d'altération de minéraux similaires dans le sol.

#### *1.4.2.2. Approches iso-quartz et iso-chimiques*

Le but de ces méthodes est de déterminer les flux d'altération sur l'ensemble de la durée de la formation du sol entre un horizon non altéré et un horizon altéré. Les approches dites iso-quartz normalisent les variations des concentrations en éléments chimiques ou les proportions minéralogiques au quartz, ce dernier étant considéré comme un constituant stable du sol (pas ou

extrêmement peu d'altération en zone tempérée) (Lelong et Souchier, 1970). Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs (Hetier, 1975 ; Nys, 1981 ; Baize, 1983 ), mais les résultats sont à prendre avec précaution : la quantité de quartz étant basée sur la proportion de silicium résiduelle après reconstruction quantitative des principaux minéraux des sols, un degré important d'incertitude peut se propager dans ces calculs (Sohet *et al.*, 1988).

Dans les approches iso-chimiques, les concentrations d'éléments considérés comme invariants sont utilisées comme référentiels, tels que le zirconium (Harden, 1987 ; Chadwick *et al.*, 1990 ), le titane (Johnson *et al.*, 1968 ; Jayawardena et Izawa, 1994) ou des éléments de la famille des terres rares tel que le niobium (Brimhall, *et al.*, 1987). Ces éléments ont un comportement généralement inerte durant les processus d'altération, mais montrent une mobilité dans certains systèmes, par exemple dans les saprolites (Gardner *et al.*, 1978 ; Gardner, 1980). C'est pourquoi ils sont souvent combinés entre eux pour évaluer les flux élémentaires dans les sols (White, *et al.*, 1995b).

Outre le fait que ces éléments ou minéraux puissent avoir une certaine mobilité dans les sols, cette méthode repose sur une hypothèse forte concernant la formation du sol : la couche de surface s'est altérée à partir de la couche profonde. Cette hypothèse peut être remise en cause, notamment dans le cas de sols formés à partir de roche mère hétérogène.

#### *1.4.2.3. Approches par bilan des entrées/sorties*

Les bilans d'entrée et de sortie (Fig. I-2) ont également été utilisés pour déterminer le flux actuel d'altération. En se basant sur l'hypothèse que le système est à l'équilibre, les entrées (apports atmosphériques et altération) sont égales aux sorties (drainage et exportation de biomasse). Le flux d'altération est ainsi déduit à partir de la mesure des autres flux géochimiques, à l'échelle du bassin versant (Knoepp et Swank, 1994 ; Johnson *et al.*, 2000), d'une parcelle (Warfvinge *et al.*, 1993) ou d'un profil de sol (Brimhall, *et al.*, 1987).

---

Néanmoins, ce modèle reste discutable, car de nombreux écosystèmes forestiers ne sont pas à l'équilibre (Ranger, *et al.*, 1999 ; Ranger *et al.*, 2002).

#### 1.4.2.4. *Approches de modélisation géochimique*

Des modèles thermodynamiques de transferts géochimiques ont été élaborés pour modéliser les interactions eau/roche à des échelles unidimensionnelles (par exemple KIRMAT, (Gerard *et al.*, 1998)) ou, plus récemment (avec l'évolution des méthodes de calculs), à l'échelle de petits bassins versants (par exemple WITCH, (Goddéris, *et al.*, 2006)). Ils donnent des résultats satisfaisants pour la modélisation du comportement de la plupart des éléments majeurs à l'échelle du sol, mais montrent leurs limites pour expliquer le comportement de certains éléments tels que le calcium (Goddéris, *et al.*, 2006). Plus récemment, ces modèles de transferts géochimiques ont été couplés à des modèles dynamiques de végétation à l'échelle globale (LPJ – DVGM, (Sitch *et al.*, 2003)). Ces modèles permettent des estimations correctes de l'évolution des éléments majeurs à l'échelle d'un bassin versant, et donnent des perspectives quant à la réponse de l'altération et des écosystèmes aux changements de conditions climatiques (Beaulieu, *et al.*, 2012). Même s'ils n'intègrent pas de modèle hydrologique, ces modèles couplant les processus biosphériques aux interactions eau/roche sont prometteurs, et soulignent l'importance de la minéralogie et de la thermodynamique des phases secondaires (Roelandt, *et al.*, 2010).

Le défi actuel de ces modèles, qui intègrent déjà les lois thermodynamiques, cinétiques, hydrologiques et les spéciations des espèces aqueuses, est d'intégrer au mieux la surface des minéraux au contact de la solution et leur réactivité, ainsi que de prendre en compte les sous-systèmes réactionnels du sol notamment induits par les activités biologiques (rhizosphère par exemple).

#### 1.4.2.5. Apport de la géochimie isotopique

La géochimie isotopique a également été utilisée pour caractériser les flux d'altération dans les sols (traçage des sources, fractionnement durant l'altération...). Dans ce cadre, divers systèmes isotopiques ont été étudiés. Les isotopes stables traditionnellement utilisés en géochimie (C, N, H) sont très peu présents dans les minéraux. Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène montrent un fractionnement isotopique dans les minéraux authigéniques (argiles, oxydes) et enregistrent les conditions climatiques de leur environnement lors de leur formation (John *et al.*, 2012). Ils constituent donc de bons outils pour la reconstruction de paléoclimats (Dallanave *et al.*, 2010 ; Horbe, 2011) ainsi que pour le traçage des eaux souterraines au cours de l'histoire de la Terre (Samborska et Halas, 2010). Les isotopes du carbone sont principalement utilisés pour déterminer son origine et la dynamique de la biomasse dans laquelle il se concentre. Ils sont également fractionnés par la précipitation de carbonates (Atekwana et Krishnamurthy, 1998).

Les isotopes radiogéniques – le strontium par exemple – sont sensibles aux phénomènes de mélange des solutions de sol provenant de différentes sources minérales (Capo *et al.*, 1998), ce qui permet le traçage des contributions des différentes sources de sédiments par exemple (Viers *et al.*, 2008). De la même façon, des variabilités de compositions isotopiques ont été observées au sein d'un même minéral (par exemple la phlogopite) (Clauer et Chaudhuri, 1995 ; Taylor *et al.*, 2000b), ce qui fait du strontium un traceur potentiel des mécanismes impliquant les différents sites réactifs des minéraux (dissolution ou transformation solide impliquant uniquement certains sites cristallographiques). Les isotopes du strontium ne montrent, en revanche, pas de fractionnement isotopique durant les interactions eau/roche (par exemple adsorption sur les surfaces minérales) (Capo, *et al.*, 1998).

Le silicium subit également un fractionnement isotopique durant l'altération, l'isotope léger montrant plus d'affinités pour les surfaces réactives que le lourd. Le rapport isotopique des minéraux diminue donc avec l'avancement de l'altération (Basile Doelsch, 2006 ; Cornelis *et al.*, 2010). Du fait de l'affinité de l'isotope léger ( $^{28}\text{Si}$ ) pour les surfaces, un fractionnement est également observé lors

---

de la précipitation de silice (van den Boorn *et al.*, 2010) ou de l'adsorption de silicium sur les oxydes de fer (Delstanche *et al.*, 2009 ; Opfergelt *et al.*, 2009 ). Le rapport isotopique des produits altérés diminue conjointement avec le rapport Si/Al (Si/Al = 2 : smectite, Si/Al = 1 : kaolinite, Si/Al = 0 : gibbsite). Le silicium est l'un des derniers éléments majeurs à quitter le réseau cristallographique des minéraux silicatés durant les réactions d'altération de ceux-ci en milieu acide (Turpault, *et al.*, 1994).

La concentration du silicium peut atteindre plusieurs pourcents dans la matière organique (Meunier, 2003). Les phytolithes jouent un rôle important dans le cycle biogéochimique du silicium, une grande partie de celui-ci étant recyclé par la plante lors de la décomposition de la litière (Alexandre *et al.*, 1994 ; Fraysse *et al.*, 2009 ; Cornelis *et al.*, 2011 ; Guntzer *et al.*, 2012 ).

Les isotopes du silicium, associées au rapport Ge/Si, ont été utilisés dans les écosystèmes forestiers développés sur granite en climat tempéré (site de la forêt de Breuil-Chenue) pour déterminer l'origine du silicium dissous (biogénique ou dissolution/précipitation de minéraux silicatés) dans les solutions de sol (Cornelis, *et al.*, 2010). Les signatures des solutions de sol en surface sont fortement influencées par le silicium biogénique et varient selon les différentes essences forestières : la composition isotopique des solutions sous hêtres (*Fagus sylvatica* L.) est plus basse que sous Douglas (*Pseudotsuga menziesii* Franco).

Les isotopes du calcium sont sensibles aux interactions avec la végétation (Cenki-Tok et al, 2009) et montrent un fractionnement isotopique durant le prélèvement (Cobert *et al.*, 2011 ; Stille *et al.*, 2012). De la même manière, le magnésium ne subit pas de fractionnement isotopique lors de la dissolution de minéraux silicatés (Bolou-Bi *et al.*, 2012), mais est principalement fractionné par les processus de prélèvement par la végétation, celle-ci étant enrichie en isotope lourd (Bolou-Bi *et al.*, 2010). Les isotopes du plomb dans les végétaux permettent de tracer l'origine des dépôts atmosphériques (pluies ou poussières), et ainsi d'éventuelles pollutions anthropogéniques (Freydier et Viers, 2003 ; Guéguen *et al.*, 2012).

Les isotopes des métaux de transition ont également été utilisés pour tracer les mécanismes dans le système eau/sol/plante. Dans les sols, le comportement global du cuivre est gouverné par l'adsorption sur les surfaces (minérales ou organiques) (Bigalke *et al.*, 2011). Différents fractionnements isotopiques sont observés en fonction de celles-ci : adsorption préférentielle de l'isotope léger sur les surfaces organiques (bactéries) (Mathur *et al.*, 2005 ; Pokrovsky *et al.*, 2008 ) et de l'isotope lourd sur les surfaces inorganiques (goethite et gibbsite) (Balistrieri *et al.*, 2008 ; Pokrovsky, *et al.*, 2008 ). Les isotopes du zinc ne sont pas fractionnés par les réactions d'altération des minéraux (Viers *et al.*, 2007), mais montrent en revanche un fractionnement lors du prélèvement par les végétaux, l'isotope léger étant préférentiellement retenu par ceux-ci (Weiss *et al.*, 2005 ; Viers, *et al.*, 2007 ).

Les isotopes du lithium sont principalement employés pour tracer l'altération des silicates (Lemarchand *et al.*, 2010), et montrent, à l'instar du strontium, une différence significative entre les différents sites réactifs des minéraux (par exemple dans les smectites (Williams et Hervig, 2005 ; Vigier *et al.*, 2008)). De plus, un fractionnement des isotopes du lithium a été mis en évidence lors de la précipitation de minéraux argileux qui s'enrichissent en isotope lourd par rapport aux minéraux primaires du sol (Teng *et al.*, 2004). Le lithium peut également s'adsorber sur les surfaces minérales (Brindley et Brown, 1980), mais peut s'avérer difficilement échangeable avec la solution suivant les compositions des fluides, et révéler une composition isotopique différente de celle du minéral, ce qui peut compliquer les interprétations (Decarreau *et al.*, 2012).

## **2. Le bore et ses isotopes comme traceurs potentiels des mécanismes et bilan d'altération**

L'originalité de cette étude est de coupler une approche isotopique aux approches géochimiques et minéralogiques quantitatives (Fichter *et al.*, 1998 ; Ezzaïm *et al.*, 1999) pour caractériser les mécanismes et bilans d'altération des minéraux dans les sols. Il est donc nécessaire de choisir un

traceur isotopique potentiellement sensible aux différents processus d'altération des minéraux. Pour ce faire, il doit répondre à plusieurs critères : 1) il doit être fractionné isotopiquement par les différents mécanismes d'altération des minéraux (dissolution, transformation, précipitation), afin de pouvoir les caractériser dans les sols ; 2) il doit être mobile lors de l'altération des minéraux et dans les interactions eau/roche, afin de montrer une grande sensibilité même pour des taux de réactivité faible des minéraux (et ce dès les premières circulations de fluides altérants) ; 3) il doit se montrer sensible aux processus de prélèvement par les végétaux.

## **2.1. Le bore**

Le bore, à l'instar du béryllium et du lithium, est consommé durant les réactions nucléaires ayant lieu dans le cœur des étoiles pour former des éléments plus lourds comme le carbone et l'oxygène (Burbidge *et al.*, 1957). Il se forme à proximité des Supernovæ par collision entre des rayons cosmiques enrichis en métaux, carbone et oxygène et des protons ou des particules alpha (Duncan *et al.*, 1997), ce qui en fait un élément très rare dans l'univers, appartenant au groupe des éléments en traces (Fig.1-3).

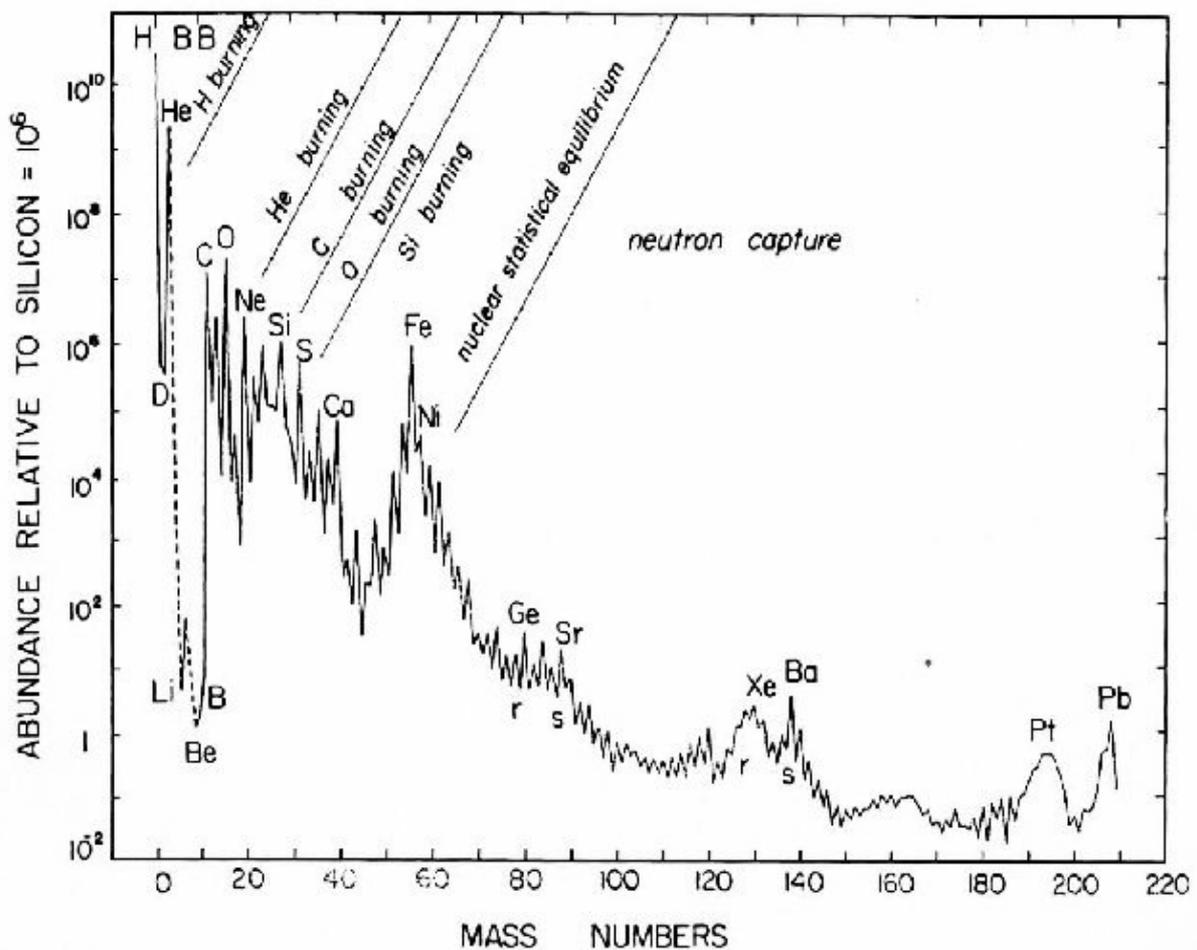


Figure I-3 : abondances relatives de tous les éléments chimiques jusqu'au plomb dans le système solaire et les étoiles à proximité et classés par ordre de protons croissants. Sur l'échelle verticale, l'abondance du Silicium est de  $10^6$  (Pagel, 1997).

Cet élément se montre d'un grand intérêt pour la communauté scientifique en raison de son comportement physico-chimique particulier montrant une diversité proche de celle du carbone (Greenwood et Earnshaw, 1984). En effet, du fait de sa taille, les électrons sont difficilement arrachés du noyau, et il se retrouve systématiquement lié à des atomes d'oxygène dans la nature (sous forme du couple acide/base  $B(OH)_3/B(OH)_4^-$  principalement en solution) et non pas sous forme cationique comme d'autres éléments chimiques (magnésium, calcium, fer...) (Power et Woods, 1997). L'étude de la chimie particulière des composés du bore a été primordiale pour la chimie organique moderne (notamment dans les domaines de la théorie des orbitales moléculaires et les méthodes de synthèse

---

organique), et a été récompensée par deux prix Nobel (W.N. Lipscomb, 1976 ; H.C. Brown et G. Wittig, 1979).

## 2.2. Comportement physico-chimique du bore en solution

Dans la nature, le bore possède deux isotopes stables,  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$ , avec des abondances respectives de 19.9 et 80.1%. La grande différence relative de masse entre les deux isotopes implique un potentiel certain à montrer un fractionnement isotopique important durant les processus chimiques. Ce fractionnement isotopique est exprimé comme l'écart relatif en pour mille à une valeur standard internationale :

$$\delta^{11}\text{B} = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{STD}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{eq. I-3})$$

Le standard utilisé est un échantillon d'acide borique préparé à partir de borax provenant de Searles Lake aux Etats-Unis (National Institute of Standards and Technology SRM 951). Cette notation sera utilisée tout au long de ce manuscrit. La variabilité de composition isotopique du bore dans la nature est très grande et atteint près de 100‰ (Fig. I-4).

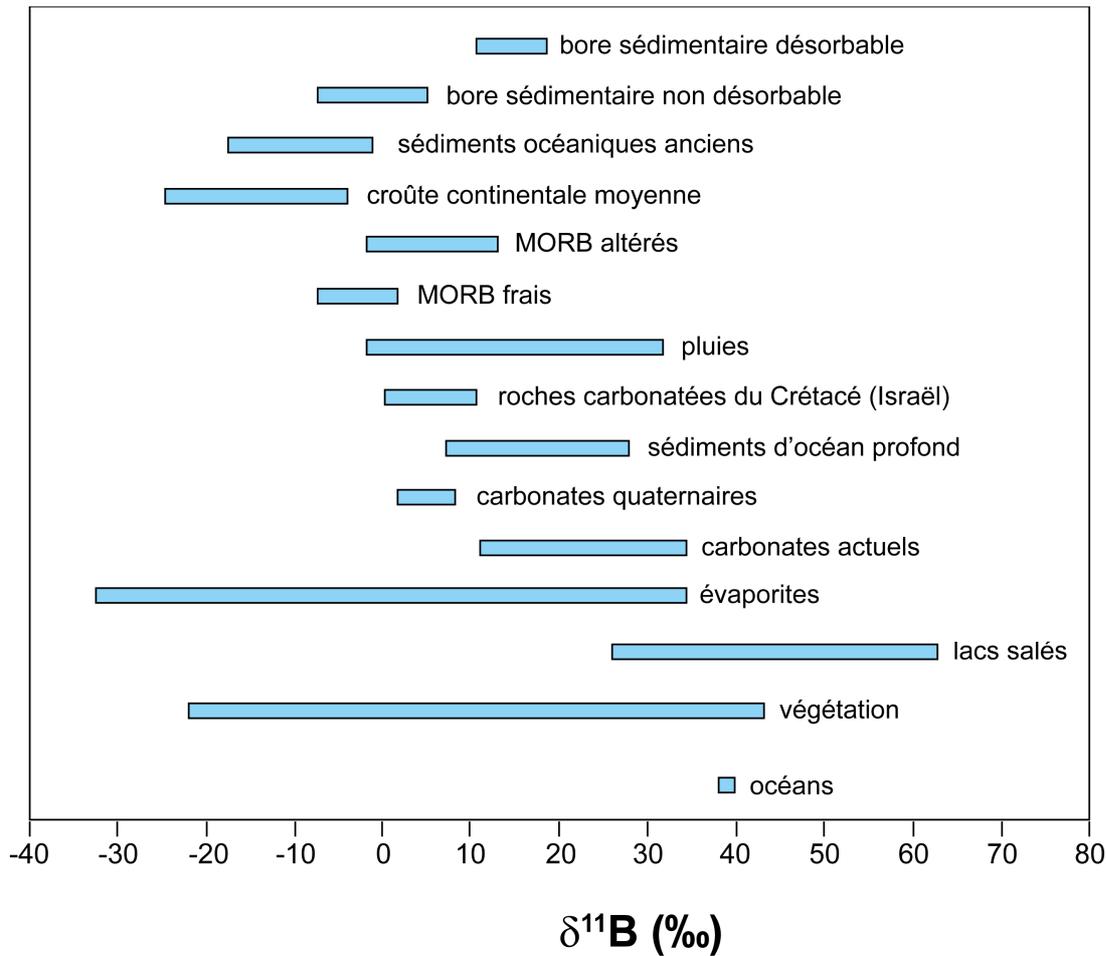


Figure I-4 : variations de compositions isotopiques du bore dans différents échantillons naturels.

Le bore est un élément très soluble. Il est présent majoritairement en solution sous la forme d'acide borique ( $B(OH)_3$ ) ou d'ion borate ( $B(OH)_4^-$ ), le couple acide/base ayant un pKa pouvant varier de 9.23 dans l'eau pure à 25°C (Billo, 1985) à 8.597 dans l'eau de mer à 25°C (Dickson, 1990). D'autres formes minoritaires peuvent également se former, notamment des polyborates, par condensation d'espèces monomères à des pH allant de 7 à 10 (Henderson *et al.*, 1973), mais ces espèces étant très minoritaires dans les eaux peu concentrées en bore, leur comportement ne sera pas discuté.

En solution, une réaction d'échange isotopique entre les espèces est observée et s'écrit de la manière suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction (notée  $\alpha_{3/4}$ ) correspond au fractionnement isotopique à l'équilibre entre l'espèce trigonale  $B(OH)_3$  et l'espèce tétraédrique  $B(OH)_4^-$ , dont la valeur est d'environ 1.0308 dans l'eau pure à 25°C (Klochko *et al.*, 2006), ce qui signifie que l'espèce  $B(OH)_3$  a une composition isotopique supérieure de 30.3 ‰ à l'espèce  $B(OH)_4^-$ .

### 2.3. Adsorption du bore sur les surfaces minérales et organiques

De par sa spéciation chimique dans l'eau, le bore est très sensible aux mécanismes d'adsorption/désorption sur les surfaces des oxydes, des minéraux, mais également de la matière organique dans les sols (Keren et Mezuman, 1981 ; Su et Suarez, 1995 ; Lemarchand *et al.*, 2005).

Ces mécanismes dépendent du pH, et peuvent être décrits de façon simplifiée par la loi suivante :

$$m_{ads}^B = m_{sol}^B \times \frac{K_d}{\omega_r} \quad (\text{eq. I-5})$$

où  $m_{ads}^B$  est la masse de bore adsorbée sur la surface,  $m_{sol}^B$  la masse de bore en solution,  $K_d$  est le coefficient de partage entre le bore adsorbé sur la surface et celui en solution et  $\omega_r$  est le rapport eau-roche. Le coefficient de partage  $K_d$  dépend du pH et de la surface (Fig. I-5). Il atteint une valeur maximale pour un pH compris entre 8 et 10 (Goldberg et Glaubig, 1985 ; Goldberg *et al.*, 1993 ; Su, *et al.*, 1995 ; Lemarchand *et al.*, 2002 ; Lemarchand, *et al.*, 2005 ; Lemarchand *et al.*, 2007 ; Goli *et al.*, 2011), et diminue fortement en dessous de 6.

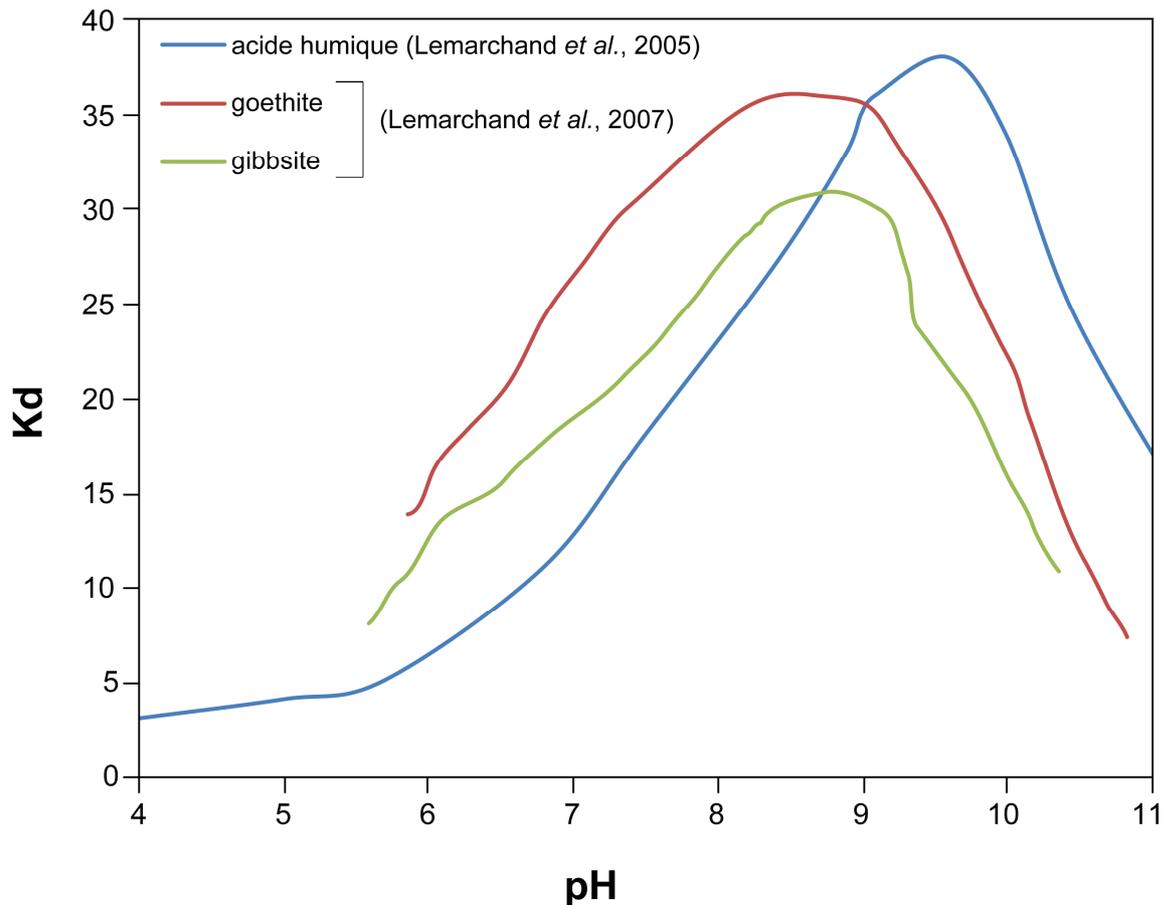


Figure I-5 : évolution du coefficient de partage (déterminé expérimentalement) entre le bore dissous et le bore adsorbé de différentes surfaces minérales (Lemarchand, et al., 2007) ou organiques (Lemarchand, et al., 2005).

Des différences de comportement entre les diverses surfaces et le bore en solution conduisent à des fractionnements isotopiques significatifs entre celles-ci et les solutions environnantes (Schwarcz et al., 1969 ; Bloesch et al., 1987 ; Palmer et al., 1987 ; Spivack et Edmond, 1987 ; Lemarchand, et al., 2002 ; Lemarchand, et al., 2005 ; Lemarchand, et al., 2007). Ce fractionnement isotopique est variable suivant les complexes formés et dépend de la géométrie des sites réactifs présents sur les surfaces (Lemarchand, et al., 2007). Il peut atteindre des valeurs de plus de 40‰ à des pH acides (Spivack, et al., 1987 ; Lemarchand, et al., 2002 ; Lemarchand, et al., 2005). L'espèce  $B(OH)_4^-$ , du fait de sa charge, montre une affinité plus grande pour les surfaces chargées positivement (formation de complexes de sphères internes). Néanmoins, une adsorption de bore sous forme de complexes trigonaux a également été mise en évidence sur certaines surfaces, la proportion entre les deux

espèces dépendant du pH (Su, *et al.*, 1995 ; Lemarchand, *et al.*, 2007). Sur d'autres surfaces minérales comme la goethite, l'adsorption du bore sous forme préférentiellement trigonale a été mise en évidence (Goli, *et al.*, 2011). Plus rarement, des complexes polymérisés de bore adsorbés sur les surfaces minérales sont observés (dimères, trimères et tétramères) (Su, *et al.*, 1995).

## 2.4. Spéciation du bore dans les minéraux

La concentration du bore dans les différents minéraux est très variable, de moins de 1 µg/g dans les basaltes ou le quartz à plusieurs pourcents en masse dans des minéraux tels que les tourmalines ou ceux formés lors des séquences ultimes d'évaporation d'eau salée. Ceci est dû à un caractère très incompatible du bore lors des processus magmatiques ainsi qu'à sa très grande solubilité dans l'eau, ce qui le fait se concentrer dans les liquides. De façon paradoxale, les minéraux argileux sont parfois plus riches en bore que les minéraux primaires qui en sont à l'origine.

Dans les structures minérales, le bore se présente soit sous la forme trigonale ( $\text{BO}_3$ ), soit sous la forme tétraédrique ( $\text{BO}_4$ ). Son comportement chimique dans la structure des minéraux présente de nombreuses similitudes avec celle du silicium, notamment sa tendance à former des polymères à l'état solide pouvant engendrer des structures complexes dans les minéraux (Hawthorne *et al.*, 1996). Dans les minéraux silicatés, le bore est principalement localisé dans les sites tétraédriques en substitution du silicium dans les phyllosilicates (Williams, *et al.*, 2005 ; Hålenius *et al.*, 2010) ou piégé dans les sites interfoliaires sous forme de complexes adsorbés sur les surfaces (Williams *et al.*, 2001). On le retrouve également sous forme trigonale en remplacement de l'aluminium dans la structure des plagioclases (Geisinger *et al.*, 1988 ; Martens et Müller-Warmuth, 2000 ; Icenhower *et al.*, 2008).

Cela se traduit à l'échelle des minéraux par des différences potentielles de composition isotopique entre les divers sites réactifs. Ce fractionnement isotopique est fonction de la température et diminue avec l'augmentation de celle-ci (Tonarini *et al.*, 2003 ; Marschall *et al.*, 2009). Cela induit

une différence potentielle de composition isotopique entre les sites trigonaux (B3) et tétraédriques (B4) au sein des minéraux, qui est susceptible de diminuer avec l'augmentation de la température (Fig. I-6). La pression a une influence négligeable dans cet équilibre isotopique (Sanchez-Valle *et al.*, 2005).

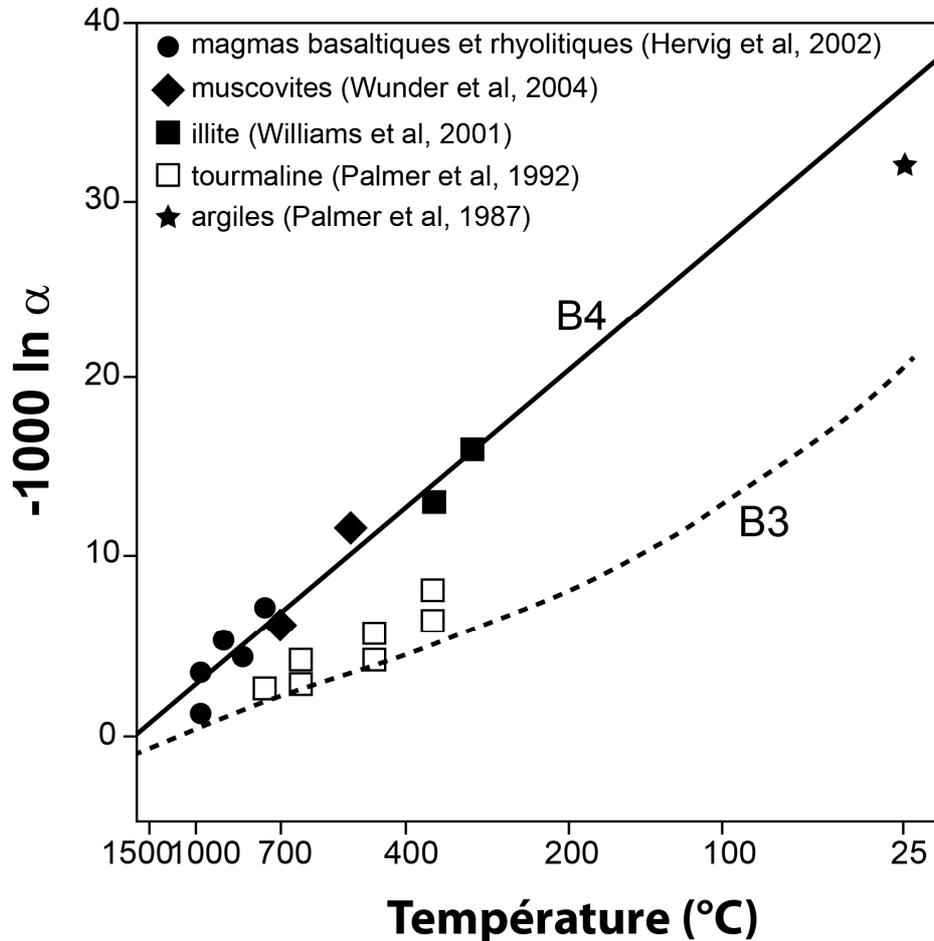


Figure I-6 : évolution du coefficient de fractionnement isotopique ( $\alpha$ ) entre les fluides et différentes phases minérales cristallisées à partir de ceux-ci (Sanchez-Valle, *et al.*, 2005) : argiles à température ambiante (Palmer, *et al.*, 1987), tourmalines (Palmer *et al.*, 1992), magmas basaltiques et rhyolitiques (Hervig *et al.*, 2002) et illites (Williams, *et al.*, 2001 ; Wunder *et al.*, 2005). Les lignes théoriques d'équilibre entre le fluide et le bore trigonal (B3) ou tétraédrique (B4) ont été calculées à partir des valeurs expérimentales (Sanchez-Valle, *et al.*, 2005).

Des différences de compositions isotopiques ont été observées expérimentalement lors de l'illitisation de la smectite à haute température : les sites interfoliaires de ces phyllosilicates ont des compositions isotopiques variant de -4 à +34‰ (Williams et Hervig, 2002) toujours strictement

supérieures à celles des sites cristallins associés, avec des différences de compositions isotopiques pouvant dépasser 40‰ (Williams *et al.*, 2007).

Des études ont montré la mobilité du bore dans les matrices minérales, que ce soit à haute température dans les matrices silicatées solides (Jain *et al.*, 2002 ; Mirabella *et al.*, 2003), mais également lors de l'altération à température ambiante de palygorskite, d'illite et de chlorite, le bore se dissolvant plus rapidement que d'autres éléments chimiques (silice ou magnésium) à différentes conditions de pH (Su et Suarez, 2004). Les processus d'adsorption/désorption sur les surfaces minérales des sols jouent également un rôle important dans la mobilisation du bore dans les sols, notamment en zones arides (Goldberg et Suarez, 2011). De plus, l'étude de la concentration et la composition isotopique du bore dans les rivières montre que le bore dissous est contrôlé par la dissolution d'évaporites mais également par l'altération des silicates (Rose, *et al.*, 2000). Les concentrations et compositions isotopiques du bore dans les eaux des fleuves (échelle du bassin versant) permettent de retracer l'évolution des régimes d'altération (Lemarchand et Gaillardet, 2006).

## **2.5. Cycle géochimique du bore**

Le bore est un élément très incompatible dans les processus magmatiques (fusion partielle et cristallisation fractionnée), et va donc se concentrer préférentiellement dans les fluides. Les derniers fluides lors de la cristallisation des granites sont de ce fait riches en bore. Ces fluides peuvent ensuite déstabiliser certains minéraux (par exemple plagioclases en micas blancs ou biotites en chlorites), mais également précipiter dans des filons pegmatitiques (parfois riches en tourmaline) et conduire ainsi à la formation de minéraux très riches en bore (les tourmalines peuvent contenir jusqu'à plusieurs pourcents en poids d'oxyde de bore).

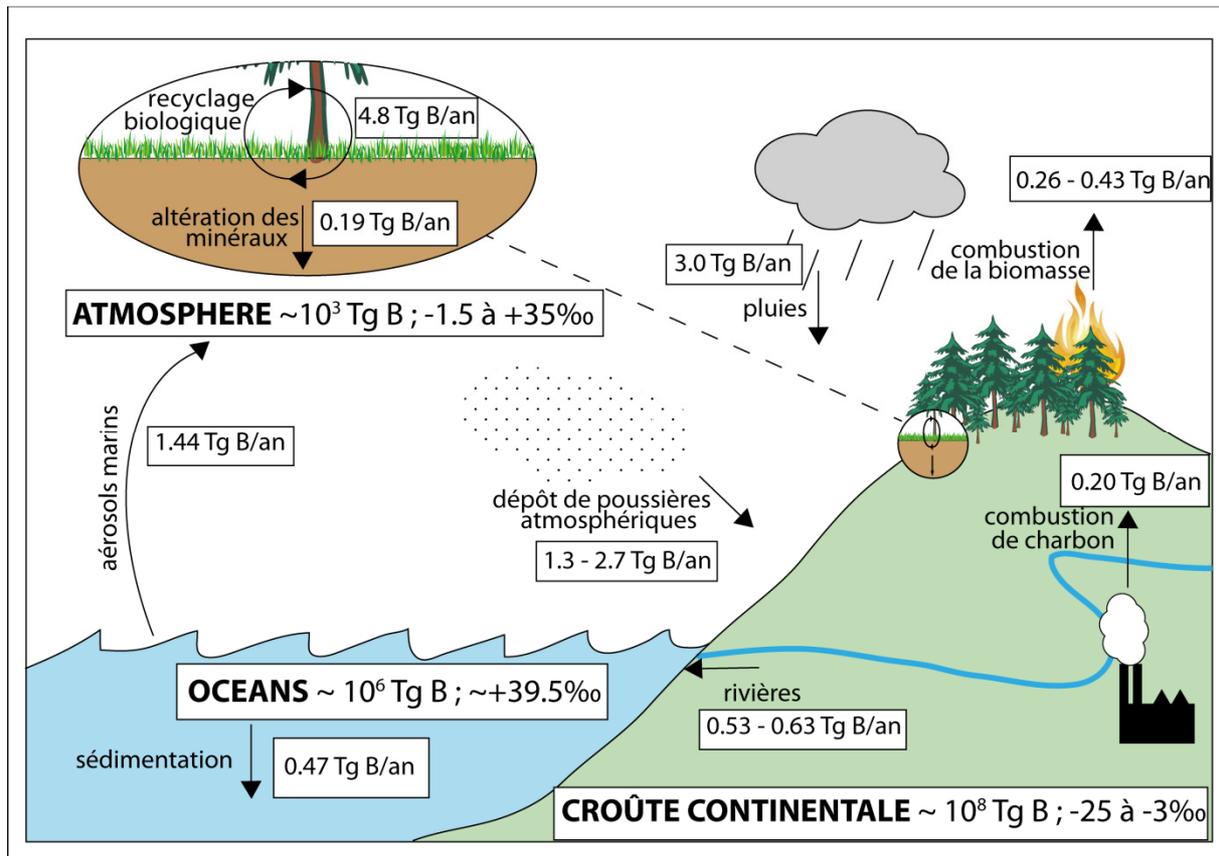


Figure I-7 : cycle biogéochimique du bore à la surface de la Terre avec les flux estimés entre les différents compartiments (Park et Schlesinger, 2002). Les masses de bore des différents réservoirs ont été calculés d'après les concentrations moyennes ((Leeman et Sisson, 1996), excepté pour l'atmosphère (Fogg et al., 1983)).

En raison de son caractère incompatible lors des processus magmatiques, le bore est donc très peu concentré dans le manteau terrestre (environ  $0.1 \mu\text{g B.g}^{-1}$ , ce qui représente environ 12% du bore total (Chaussidon et Marty, 1995)), et on le retrouve principalement impliqué dans des processus à la surface de la Terre (Argust, 1998), les principaux réservoirs de bore étant :

- la croûte continentale avec près de 70% du bore total (concentration moyenne d'environ  $10 \mu\text{g B.g}^{-1}$  (Harder, 1974)),
- les basaltes océaniques (MORB et OIB) totalisant environ 15% du bore total (concentration de  $0.21$  à  $8.5 \mu\text{g B.g}^{-1}$  (Palmer et Slack, 1989 ; Ryan et Langmuir, 1993 ; Chaussidon, *et al.*, 1995)),
- les océans avec 2% du bore total ( $4.5 \mu\text{g B.mL}^{-1}$  dans l'eau de mer).

Ces réservoirs se situent très loin devant l'atmosphère (1.4 à 223 ng B.m<sup>-3</sup>) (Fogg, *et al.*, 1983 ; Fogg et Duce, 1985 ; Leeman, *et al.*, 1996) et les précipitations (avec une concentration de 0.3 à 65 ng B.mL<sup>-1</sup>), qui représentent moins de 1% du bore total. Ces différents réservoirs, leurs gammes de compositions isotopiques ainsi que les flux ayant lieu entre chacun d'entre eux sont illustrés dans la Fig. I-7 (Rose, 1999 ; Park, *et al.*, 2002 ).

Les flux de bore liés à l'altération des minéraux des sols constituent le principal intrant du cycle biogéochimique, une grande partie du bore contenu dans la végétation étant également recyclé par la décomposition de la litière (Fig. I-7) (Park, *et al.*, 2002).

## **2.6. Rôle du bore dans la physiologie des végétaux**

Le bore est le micronutriment dont la fenêtre entre carence et toxicité est la plus limitée (Su, *et al.*, 2004 ; Camacho-cristóbal *et al.*, 2008 ). Des niveaux toxiques de bore dans les sols ont été mis en évidence dans de nombreuses régions arides et semi-arides de par le monde. De la même façon, d'importantes carences en bore ont été reportées dans des zones montrant de fortes précipitations (Yan *et al.*, 2006).

Le bore joue un rôle important dans la stabilisation de molécules contenant des groupements cis-diol (Bolaños *et al.*, 2004). Des études récentes ont montré le rôle du bore dans la stabilisation de la ribose, constituant essentiel de l'ARN, ce qui a pu jouer un rôle déterminant dans les premiers instants de la vie sur Terre (Ricardo *et al.*, 2004). Le bore est également un constituant essentiel des parois cellulaires (Nable et Paull, 1990 ; Power, *et al.*, 1997 ; Cividini *et al.*, 2010) et assure la cohésion de celles-ci en reliant entre elles les molécules de pectine (O'Neill *et al.*, 2001).

De nombreuses études ont été réalisées sur les processus de prélèvement du bore par les végétaux par voie membranaire passive, c'est-à-dire sans mécanisme de transport spécifique (Dannel *et al.*, 1998 ; Pfeffer *et al.*, 2001). Il est ensuite mobilisé dans les différents compartiments des végétaux via

les canaux phloémiens (tissus au sein du végétal assurant le transport de nutriments organiques) par complexation sur des polyols (mannitol, sorbitol, fructose) (Brown et Shelp, 1997), de la même façon que le phosphore (Poirier *et al.*, 1991) et le potassium (Gaymard *et al.*, 1998).

La composition isotopique du bore dans la végétation est très variable, avec des valeurs allant de -20 ‰ dans le chou à plus de +40 ‰ dans les pêches (Wieser *et al.*, 2001 ; Rosner *et al.*, 2011) (voir Fig. I-4). Néanmoins, une différence significative entre la composition isotopique de la végétation et celle du sol sur lequel elle se développe peut être observée : la composition isotopique globale de la végétation reste néanmoins proche de celle des solutions de sol, compatible avec la thèse d'un prélèvement passif du bore par les végétaux (Cividini, *et al.*, 2010). Un prélèvement actif du bore sur des surfaces réactives telles que des acides organiques (acide humique par exemple) serait sujet à un fractionnement isotopique (Lemarchand, *et al.*, 2005).

### **3. Les objectifs de cette thèse**

L'objectif de ce travail de thèse est d'évaluer la capacité du bore à caractériser les sources, les mécanismes et les bilans des réactions d'altération des minéraux dans les sols. Cette étude propose donc d'évaluer le comportement du bore et de ses isotopes durant les différents mécanismes ayant lieu dans les sols (dissolution, transformation solide, précipitation). La grande réactivité du bore dans les interactions eau/roche ainsi que les fractionnements isotopiques importants observés dans la nature en font un candidat idéal. Mais avant de pouvoir utiliser le bore comme traceur de ces réactions dans des milieux naturels, il est important de préciser son comportement au cours des processus d'altération et de répondre à certaines questions : les isotopes du bore sont-ils fractionnés par les différentes réactions d'altération (dissolution, transformation, précipitation) ? Quelle est la mobilité du bore par rapport aux autres éléments ? Les différents sites réactifs des minéraux dans les sols ont-ils des compositions isotopiques particulières ?

Pour y répondre, une approche originale couplant une étude minéralogique précise (minéralogie quantitative) à l'approche isotopique sera utilisée (Fig. I-8). Le détail des différents moyens analytiques employés est présenté dans le chapitre 2.

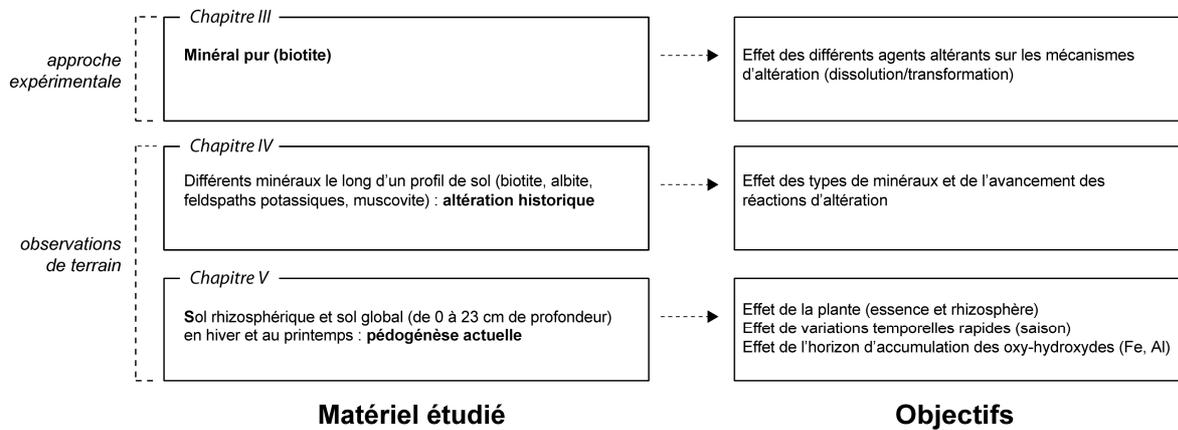


Figure I-8 : schéma de la stratégie menée durant cette thèse.

Le premier objectif de cette thèse, détaillé dans le chapitre 3, est d'évaluer le comportement du bore et de ses isotopes lors de l'altération expérimentale de la biotite, choisi comme minéral-test et représentant les phyllosilicates, par différents agents altérants (dans des conditions de pH similaires à celles des sols acides : pH 3 et 4.5) : l'acide chlorhydrique (protons), l'acide citrique (acides organiques) et la deferoxamine mesylate (sidérophores). Ces agents altérants ont été choisis, car ils sont représentatifs des différents agents retrouvés dans les sols et de leurs effets sur les phases minérales. Le comportement du bore lors des réactions de dissolution ou de transformation solide sera discuté.

L'approche suivante, exposée dans le chapitre 4, est menée sur des habitus de minéraux triés (évolution de la minéralogie dans le volume du minéral initial avec la dissolution de celui-ci et la précipitation des phases secondaires associées) prélevés à différentes profondeurs dans un profil de sol forestier, depuis la roche mère jusqu'à 20 cm de profondeur. Le sol sélectionné est un Alocrisol (AFES, 1995) développé sur un granite à deux micas du site de Breuil-Chenué (SOERE F-ORE-T). Ce sol brun acide présente une légère tendance de dégradation podzolique. Deux processus d'altération

des minéraux sont ainsi distingués : l'altération dans les horizons de sols profonds (formation de kaolinite et de gibbsite) et celui en surface (formation de phyllosilicates 2:1 expansibles à partir des micas). Quatre minéraux sont sélectionnés : biotite, muscovite, albite et feldspath potassique. L'objectif, ici, est d'évaluer la sensibilité du bore durant ces différentes réactions d'altération en comparaison avec l'évolution minéralogique.

En surface, l'altération des minéraux est considérablement plus rapide, et des variabilités sont observées à l'échelle des saisons sur certaines phases comme les minéraux d'aluminium et de fer à organisation à courte distance, les oxy-hydroxydes d'aluminium et de fer ou les phyllosilicates (Collignon, *et al.*, 2011a ; Collignon *et al.*, 2012). La sensibilité du bore lors de cette pédogenèse actuelle est évaluée dans le chapitre 5, en comparant l'évolution des isotopes du bore dans les sols (< 200  $\mu\text{m}$ ) échantillonnés sur deux saisons successives, dans deux types de sol (sol rhizosphérique et sol global), sous deux essences forestières (épicéa et hêtre) et à deux profondeurs (0-3 cm et 10-23 cm), dans le même site de Breuil-Chenué (SOERE FORE-T). Le but est d'échantillonner le sol étudié précédemment (chapitre 4) soumis, cette fois-ci, à des évolutions spatio-temporelles plus fines (variations saisonnières), témoins de la pédogenèse actuelle (Collignon, 2011). Des contextes similaires mais présentant de forts gradients d'altération seront comparés (sol global vs. sol rhizosphérique). L'objectif de cette approche consiste donc à évaluer les mécanismes qui contrôlent la réactivité du bore lors de variations spatio-temporelles fines. L'importance de la matière organique et de la proximité de la végétation sera également discutée.

## 4. Références bibliographiques

- Alexandre, A.; F. Colin and J.D. Meunier.** 1994. "Les Phytolithes, Indicateurs Du Cycle Biogéochimique Du Silicium En Forêt Équatoriale." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris.Série 2a : Sciences de la Terre et des Planètes*, 319, 453-58.
- Allen, C.E.; R.G. Darmody; C.E. Thorn; J.C. Dixon and P. Schlyter.** 2001. "Clay Mineralogy, Chemical Weathering and Landscape Evolution in Arctic–Alpine Sweden." *Geoderma*, 99(3–4), 277-94.
- Amiotte-Suchet, P. and J.L. Probst.** 1993. "Modeling of Atmospheric Co<sub>2</sub> Consumption by Chemical-Weathering of Rocks - Application to the Garonne, Congo and Amazon Basins." *Chemical Geology*, 107(3-4), 205-10.
- Andrews, J.A. and W.H. Schlesinger.** 2001. "Soil Co<sub>2</sub> Dynamics, Acidification, and Chemical Weathering in a Temperate Forest with Experimental Co<sub>2</sub> Enrichment." *Global Biogeochem. Cycles*, 15(1), 149-62.
- Aoudjit, H.; F. Elsass; D. Righi and M. Robert.** 1996. "Mica Weathering in Acidic Soils by Analytical Electron Microscopy." *Clay Minerals*, 31, 319-32.
- Argust, P.** 1998. "Distribution of Boron in the Environment." *Biological Trace Element Research*, 66(1), 131-43.
- Atekwana, E.A. and R.V. Krishnamurthy.** 1998. *Seasonal Variations of Dissolved Inorganic Carbon and D13c of Surface Waters : Application of a Modified Gas Evolution Technique*. Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier.
- Attiwill, P.M.** 1966. "The Chemical Composition of Rainwater in Relation to Cycling of Nutrients in Mature Eucalyptus Forest." *Plant and Soil*, 24(3), 390-406.
- Badeau, V.; E. Dambrine and C. Walter.** 1999. "Propriétés Des Sols Français : Résultats Du Premier Inventaire Systématique." *Etude et Gestion des Sols*, 6, 165-80.
- Baize, D.** 1983. "Les Planosols De Champagne Humide. Pédogénèse Et Fonctionnement." *Thèse de l'université de Nancy I et Services d'Etude des Sols et de la Carte Pédologique de France*, 286.
- Balistrieri, L.S.; D.M. Borrok; R.B. Wanty and W.I. Ridley.** 2008. "Fractionation of Cu and Zn Isotopes During Adsorption onto Amorphous Fe(III) Oxyhydroxide: Experimental Mixing of Acid Rock Drainage and Ambient River Water." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 311-28.
- Barker, W.W.; S.A. Welch and J.F. Banfield.** 1997. "Biogeochemical Wethering of Silicate Minerals." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 35, 391-428.
- Basile Doelsch, I.** 2006. "Si Stable Isotopes in the Earth's Surface : A Review." *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3 Special), 252-56.
- Beaulieu, E.; Y. Godderis; Y. Donnadiou; D. Labat and C. Roelandt.** 2012. "High Sensitivity of the Continental-Weathering Carbon Dioxide Sink to Future Climate Change." *Nature Clim. Change*, 2(5), 346-49.
- Benedetti, M.F.; O. Menard; Y. Noack; A. Carvalho and D. Nahon.** 1994. "Water-Rock Interactions in Tropical Catchments: Field Rates of Weathering and Biomass Impact." *Chemical Geology*, 118(1–4), 203-20.
- Berner, E.K.; R.A. Berner and K.L. Moulton.** 2003. "Plants and Mineral Weathering: Present and Past." *Treatise on Geochemistry*, 5, 169-88.
- Berner, R.A.** 1992. "Weathering, Plants, and the Long-Term Carbon Cycle." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3225-31.
- Berner, R.A. and Z. Kothavala.** 2001. "Geocarb Iii: A Revised Model of Atmospheric Co<sub>2</sub> over Phanerozoic Time." *American Journal of Science*, 301, 182-204.
- Berner, R.A.; A.C. Lasaga and R.M. Garrels.** 1983. "The Carbonate-Silicate Geochemical Cycle and Its Effect on Atmospheric Carbon Dioxide over the Past 100 Million Years." *American Journal of Science*, 283(7), 641-83.
- Berner, R.A. and J. Schott.** 1982. "Mechanism of Pyroxene and Amphibole Weathering; Ii, Observations of Soil Grains." *American Journal of Science*, 282(8), 1214-31.
- Bigalke, M.; S. Weyer and W. Wilcke.** 2011. "Stable Cu Isotope Fractionation in Soils During Oxic Weathering and Podzolization." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11), 3119-34.
- Billo, E.J.** 1985. "Modern Inorganic Chemistry (Jolly, William L.)." *Journal of Chemical Education*, 62(4), A137.
- Bloesch, P.; L. Bell and J. Hughes.** 1987. "Adsorption and Desorption of Boron by Goethite." *Soil Research*, 25(4), 377-90.
- Blum, A.E. and S.L. Stillings.** 1995. "Feldspar Weathering Rates." *Reviews in Mineralogy (Mineralogical Society of America)*, 31, 278-323.
- Bluth, G.J.S. and L.R. Kump.** 1994. "Lithologic and Climatologic Controls of River Chemistry." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2341-59.

- Bockheim, J.G. and A.N. Gennadiyev.** 2000. "The Role of Soil-Forming Processes in the Definition of Taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base." *Geoderma*, 95(1-2), 53-72.
- Bolaños, L.; K. Lukaszewski; I. Bonilla and D. Blevins.** 2004. "Why Boron?" *Plant Physiology and Biochemistry*, 42(11), 907-12.
- Bolou-Bi, E.B.; A. Poszwa; C. Leyval and N. Vigier.** 2010. "Experimental Determination of Magnesium Isotope Fractionation During Higher Plant Growth." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2523-37.
- Bolou-Bi, E.B.; N. Vigier; A. Poszwa; J.P. Boudot and E. Dambrine.** 2012. "Effects of Biogeochemical Processes on Magnesium Isotope Variations in a Forested Catchment in the Vosges Mountains (France)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 87, 341-55.
- Bouchez, J.; J. Gaillardet; C. France-Lanord; L. Maurice and P. Dutra-Maia.** 2011. "Grain Size Control of River Suspended Sediment Geochemistry: Clues from Amazon River Depth Profiles." *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 12(3), Q03008.
- Brantley, S.L. and Y. Chen.** 1995. "Chemical Weathering Rates of Pyroxenes and Amphiboles." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31(1), 119-72.
- Brimhall, G.H. and W.E. Dietrich.** 1987. "Constitutive Mass Balance Relations between Chemical Composition, Volume, Density, Porosity, and Strain in Metasomatic Hydrochemical Systems: Results on Weathering and Pedogenesis." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), 567-87.
- Brindley, G.W. and G. Brown.** 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. London: Mineralogical Society.
- Brown, P.H. and B.J. Shelp.** 1997. "Boron Mobility in Plants." *Plant and Soil*, 193, 85-101.
- Burbidge, E.M.; G.R. Burbidge; W.A. Fowler and F. Hoyle.** 1957. "Synthesis of the Elements in Stars." *Reviews of Modern Physics*, 29(4), 547-650.
- Burch, T.E.; K.L. Nagy and A.C. Lasaga.** 1993. "Free Energy Dependence of Albite Dissolution Kinetics at 80°C and Ph 8.8." *Chemical Geology*, 105(1-3), 137-62.
- Calvaruso, C.; L. Mareschal; M.P. Turpault and E. Leclerc.** 2009. "Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem." *Soil Science Society of America Journal*, 73(1), 331-38.
- Calvaruso, C.; M.P. Turpault and P. Frey-Klett.** 2006. "Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: A Budgeting Analysis." *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2), 1258-66.
- Calvaruso, C.; M.P. Turpault; E. Leclerc and P. Frey-Klett.** 2007. "Impact of Ectomycorrhizosphere on the Functional Diversity of Soil Bacterial and Fungal Communities from a Forest Stand in Relation to Nutrient Mobilization Processes." *Microbial Ecology*, 54(3), 567-77.
- Camacho-cristóbal, J.J.; J. Rexach and A. González-Fontes.** 2008. "Boron in Plants: Deficiency and Toxicity." *Journal of Integrative Plant Biology*, 50(10), 1247-55.
- Capo, R.C.; B.W. Stewart and O.A. Chadwick.** 1998. "Strontium Isotopes as Tracers of Ecosystem Processes: Theory and Methods." *Geoderma*, 82(1-3), 197-225.
- Carson, M.A. and M.J. Kirkby.** 1972. "Hillslope Form and Process." *Cambridge University Press, New York*.
- Chadwick, O.A.; G.H. Brimhall and D.M. Hendricks.** 1990. "From a Black to a Gray Box — a Mass Balance Interpretation of Pedogenesis." *Geomorphology*, 3(3-4), 369-90.
- Chadwick, O.A.; E.F. Kelly; D.M. Merritts and R.G. Amundson.** 1994. "Carbon Dioxide Consumption During Soil Development." *Biogeochemistry*, 24(3), 115-27.
- Chaussidon, M. and B. Marty.** 1995. "Primitive Boron Isotope Composition of the Mantle." *Science*, 269(5222), 383-86.
- Chen, Y. and S.L. Brantley.** 1997. "Temperature- and Ph-Dependence of Albite Dissolution Rate at Acid Ph." *Chemical Geology*, 135(3-4), 275-90.
- Cividini, D.; D. Lemarchand; F. Chabaux; R. Boutin and M.C. Pierret.** 2010. "From Biological to Lithological Control of the B Geochemical Cycle in a Forest Watershed (Strengbach, Vosges)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3143-63.
- Clauer, N. and S. Chaudhuri.** 1995. *Clays in Crustal Environments: Isotope Dating and Tracing*. Springer-Verlag.
- Crow, D.W.; M.A. Mast and D.H. Campbell.** 1996. "Controls on Surface Water Chemistry in the Upper Merced River Basin, Yosemite National Park, California." *Hydrological Processes*, 10, 727-46.
- Cobert, F.; A.D. Schmitt; P. Bourgeade; F. Labolle; P.M. Badot; F. Chabaux and P. Stille.** 2011. "Experimental Identification of Ca Isotopic Fractionations in Higher Plants." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19), 5467-82.
- Colin-belgrand, M.; E. Dambrine; S. Bienaimé; C. Nys and M.-p. Turpault.** 2003. "Influence of Tree Roots on Nitrogen Mineralization." *Scandinavian Journal of Forest Research*, 18(3), 260-68.

- Collignon, C.** 2011. "Facteurs Contrôlant L'altération Biologique Des Minéraux Dans La Rhizosphère Des Écosystèmes Forestiers." *Thèse de l'université de Nancy I*.
- Collignon, C.; J.P. Boudot and M.P. Turpault.** 2012. "Time Change of Aluminium Toxicity in the Acid Bulk Soil and the Rhizosphere in Norway Spruce (*Picea Abies* (L.) Karst.) and Beech (*Fagus Sylvatica* L.) Stands." *Plant and Soil*, 1-16.
- Collignon, C.; C. Calvaruso and M.P. Turpault.** 2011a. "Temporal Dynamics of Exchangeable K, Ca and Mg in Acidic Bulk Soil and Rhizosphere under Norway Spruce (*Picea Abies* Karst.) and Beech (*Fagus Sylvatica* L.) Stands." *Plant and Soil*, 349(1-2), 355-66.
- Collignon, C.; J. Ranger and M.P. Turpault.** 2011b. "Seasonal Dynamics of Al-and Fe-Bearing Secondary Minerals in an Acidic Forest Soil: Influence of Norway Spruce Roots (*Picea Abies* (L.) Karst.)." *International Symposium of Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms 2011, Montpellier*.
- Cornelis, J.T.; B. Delvaux; D. Cardinal; L. André; J. Ranger and S. Opfergelt.** 2010. "Tracing Mechanisms Controlling the Release of Dissolved Silicon in Forest Soil Solutions Using Si Isotopes and Ge/Si Ratios." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 3913-24.
- Cornelis, J.T.; B. Delvaux; R.B. Georg; Y. Lucas; J. Ranger and S. Opfergelt.** 2011. "Tracing the Origin of Dissolved Silicon Transferred from Various Soil-Plant Systems Towards Rivers: A Review." *Biogeosciences*, 8(1), 89-112.
- Dahlgren, R.A.** 1994. "Soil Acidification and Nitrogen Saturation from Weathering of Ammonium-Bearing Rock." *Nature*, 368(6474), 838-41.
- Dallanave, E.; L. Tauxe; G. Muttoni and D. Rio.** 2010. "Silicate Weathering Machine at Work: Rock Magnetic Data from the Late Paleocene-Early Eocene Cicogna Section, Italy." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(7).
- Dannel, F.; H. Pfeffer and V. Römheld.** 1998. "Compartmentation of Boron in Roots and Leaves of Sunflower as Affected by Boron Supply." *Journal of Plant Physiology*, 153(5-6), 615-22.
- Daval, D.; O. Sissmann; N. Menguy; G.D. Saldi; F. Guyot; I. Martinez; J. Corvisier; B. Garcia; I. Machouk; K.G. Knauss, et al.** 2011. "Influence of Amorphous Silica Layer Formation on the Dissolution Rate of Olivine at 90°C and Elevated Pco2." *Chemical Geology*, 284(1-2), 193-209.
- Decarreau, A.; N. Vigier; H. Pálková; S. Petit; P. Vieillard and C. Fontaine.** 2012. "Partitioning of Lithium between Smectite and Solution: An Experimental Approach." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 85(0), 314-25.
- Delstanche, S.; S. Opfergelt; D. Cardinal; F. Elsass; L. André and B. Delvaux.** 2009. "Silicon Isotopic Fractionation During Adsorption of Aqueous Monosilicic Acid onto Iron Oxide." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 923-34.
- Dessert, C.; B. Dupré; J. Gaillardet; L.M. François and C.J. Allegre.** 2003a. "Basalt Weathering Laws and the Impact of Basalt Weathering on the Global Carbon Cycle." *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188, 459-74.
- Dessert, C.; B. Dupré; J. Gaillardet; L.M. François and C.J. Allègre.** 2003b. "Basalt Weathering Laws and the Impact of Basalt Weathering on the Global Carbon Cycle." *Chemical Geology*, 202(3-4), 257-73.
- Dickson, A.G.** 1990. "Thermodynamics of the Dissociation of Boric Acid in Synthetic Seawater from 273.15 to 318.15 K." *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(5), 755-66.
- Drever, J.I.** 1994. "The Effect of Land Plants on Weathering Rates of Silicate Minerals." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2325-32.
- Drever, J.I.** 2005. "Surface and Ground Water, Weathering and Soils." *Treatise on Geochemistry (H.D. Holland & K.K. Turekian)*, 5.
- Duncan, D.K.; F. Primas; L.M. Rebull; A.M. Boesgaard; C.P. Deliyannis; L.M. Hobbs; J.R. King and S.G. Ryan.** 1997. "The Evolution of Galactic Boron and the Production Site of the Light Elements." *The Astronomical Journal*, 488, 338-49.
- Dupré, B.; C. Dessert; P. Oliva; Y. Goddérès; J. Viers; L. François; R. Millot and J. Gaillardet.** 2003. "Rivers, Chemical Weathering and Earth's Climate." *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16), 1141-60.
- Ebelmen, J.J.** 1845. *Sur Les Produits De La Décomposition Des Espèces Minérales De Famille Des Silicates* Ann. Mines.
- Ezzaïm, A.; M.P. Turpault and J. Ranger.** 1999. "Quantification of Weathering Processes in an Acid Brown Soil Developed from Tuff (Beaujolais, France) Part Ii. Soil Formation." *Geoderma*, 87(3-4), 155-77.
- Fedo, C.M.; H.W. Nesbitt and G.M. Young.** 1995. "Unraveling the Effects of Potassium Metasomatism in Sedimentary Rocks and Paleosols, with Implications for Paleoweathering Conditions and Provenance." *Geology*, 23(10), 921.

- Fichter, J.; M.P. Turpault; E. Dambrine and J. Ranger.** 1998. "Mineral Evolution of Acid Forest Soils in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma*, 82(4), 315-40.
- Fogg, T.R. and R.A. Duce.** 1985. "Boron in the Troposphere: Distribution and Fluxes." *Journal of Geophysical Research*, 90(D2), 3781-96.
- Fogg, T.R.; R.A. Duce and J.L. Fasching.** 1983. "Sampling and Determination of Boron in the Atmosphere." *Analytical Chemistry*, 55(13), 2179-84.
- Frayse, F.; O.S. Pokrovsky; J. Schott and J.D. Meunier.** 2009. "Surface Chemistry and Reactivity of Plant Phytoliths in Aqueous Solutions." *Chemical Geology*, 258(3-4), 197-206.
- Freydier, R. and J. Viers.** 2003. "Isotopic Study of Lead Transfer at the Interface Soil-Plants-Atmosphere." *Geophysical Research Letters*, 30(5), 31-1.
- Gabet, E.J.** 2007. "A Theoretical Model Coupling Chemical Weathering and Physical Erosion in Landslide-Dominated Landscapes." *Earth and Planetary Science Letters*, 264, 259-65.
- Gaillardet, J.; B. Dupré and C.J. Allègre.** 1995. "A Global Geochemical Mass Budget Applied to the Congo Basin Rivers: Erosion Rates and Continental Crust Composition." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), 3469-85.
- Gaillardet, J.; B. Dupré; P. Louvat and C.J. Allègre.** 1999. "Global Silicate Weathering and Co<sub>2</sub> Consumption Rates Deduced from the Chemistry of Large Rivers." *Chemical Geology*, 159(1-4), 3-30.
- Ganor, J.; I.J. Reznik and Y.O. Rosenberg.** 2009. "Organics in Water-Rock Interactions." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1), 259-369.
- Gardner, L.R.** 1980. "Mobilization of Al and Ti During Weathering — Isovolumetric Geochemical Evidence." *Chemical Geology*, 30(1-2), 151-65.
- Gardner, L.R.; I. Kheoruenromne and H.S. Chen.** 1978. "Isovolumetric Geochemical Investigation of a Buried Granite Saprolite near Columbia, Sc, U.S.A." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(4), 417-24.
- Garrels, R.M. and F.T. Mackenzie.** 1971. "Evolution of Sedimentary Rocks." *W. W. Norton & Co., New York*, xvi + 397 p.
- Garrels, R.M. and F.T. Mackenzie.** 1967. "Origin of the Compositions of Some Springs and Lakes." *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, 67, 222-42.
- Gaymard, F.; G. Pilot; B. Lacombe; D. Bouchez; D. Bruneau; J. Boucherez; N. Michaux-Ferrière; J.-B. Thibaud and H. Sentenac.** 1998. "Identification and Disruption of a Plant Shaker-Like Outward Channel Involved in K<sup>+</sup> Release into the Xylem Sap." *Cell*, 94(5), 647-55.
- Geisinger, K.L.; R. Oestrike; A. Navrotsky; G.L. Turner and R.J. Kirkpatrick.** 1988. "Thermochemistry and Structure of Glasses Along the Join Naalsi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Nabsi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(10), 2405-14.
- Gerard, F.; A. Clement and B. Fritz.** 1998. "Numerical Validation of a Eulerian Hydrochemical Code Using a 1d Multisolute Mass Transport System Involving Heterogeneous Kinetically Controlled Reactions." *Journal of Contaminant Hydrology*, 30(3), 201-16.
- Gobran, G.R.; M.P. Turpault and F. Courchesne.** 2005. "Biogeochemistry of Trace Elements in Rhizosphere." *Contribution of rhizospheric processes to mineral weathering in forest soils.*
- Goddéris, Y. and L.M. François.** 1995. "The Cenozoic Evolution of the Strontium and Carbon Cycles: Relative Importance of Continental Erosion and Mantle Exchanges." *Chemical Geology*, 126(2), 169-90.
- Goddéris, Y.; L.M. François; A. Probst; J. Schott; D. Moncoulon; D. Labat and D. Viville.** 2006. "Modelling Weathering Processes at the Catchment Scale: The Witch Numerical Model." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5), 1128-47.
- Goldberg, S.; H.S. Forster and E.L. Heick.** 1993. "Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects." *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 704-08.
- Goldberg, S. and R.A. Glaubig.** 1985. "Boron Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals." *Soil Science Society of America Journal*, 49(6), 1374-79.
- Goldberg, S. and D.L. Suarez.** 2011. "Distinguishing Boron Desorption from Mineral Dissolution in Arid-Zone Soils." *Soil Science Society of America Journal*, 75(4), 1347-53.
- Goldich, S.S.** 1938. "A Study in Rock-Weathering." *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58.
- Goli, E.; R. Rahnemaie; T. Hiemstra and M.J. Malakouti.** 2011. "The Interaction of Boron with Goethite: Experiments and Cd-Music Modeling." *Chemosphere*, 82(10), 1475-81.
- Greenwood, N.N. and A. Earnshaw.** 1984. "Chemistry of the Elements." *London : Butterworth*, 1341.
- Guéguen, F.; P. Stille; M. Lahd Geagea; T. Perrone and F. Chabaux.** 2012. "Atmospheric Pollution in an Urban Environment by Tree Bark Biomonitoring - Part II: Sr, Nd and Pb Isotopic Tracing." *Chemosphere*, 86(6), 641-47.

- Guntzer, F.; C. Keller and J.D. Meunier.** 2012. "Benefits of Plant Silicon for Crops: A Review." *Agronomy for Sustainable Development*, 32(1), 201-13.
- Hålenius, U.; H. Skogby; M. Edén; S. Nazzareni; P. Kristiansson and J. Resmark.** 2010. "Coordination of Boron in Nominally Boron-Free Rock Forming Silicates: Evidence for Incorporation of Bo3 Groups in Clinopyroxene." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19), 5672-79.
- Harden, J.W.** 1987. "Soils Developed in Granitic Alluvium near Merced, California." *USGS Bulletin*, 1590(A), 1-65.
- Harder, H.** 1974. "Boron." *Handbook of geochemistry, Spring-Verlag Berlin*, Chapter 5.
- Harnois, L.** 1988. "The Ciw Index: A New Chemical Index of Weathering." *Sedimentary Geology*, 55(3-4), 319-22.
- Hartt, C.F.** 1853. "Geologia E Geografia Fidsca Do Brasil." *Companhia ditoria Nacional*.
- Hawthorne, F.C.; P.C. Burns and J.D. Grice.** 1996. "The Crystal Chemistry of Boron." *Mineralogical Soc. Am., Reviews in Mineralogy (Mineralogical Society of America)*(33), 41-115.
- Henderson, W.G.; M.J. How; G.R. Kennedy and E.F. Mooney.** 1973. "The Interconversion of Aqueous Boron Species and the Interaction of Borate with Diols: A 11b N.M.R. Study." *Carbohydrate Research*, 28(1), 1-12.
- Hervig, R.L.; G.M. Moore; L.B. Williams; S.M. Peacock; J.R. Holloway and K. Roggensack.** 2002. *Isotopic and Elemental Partitioning of Boron between Hydrous Fluid and Silicate Melt*. Washington, DC, ETATS-UNIS: Mineralogical Society of America.
- Hetier, J.M.** 1975. "Formation Et Évolution Des Andosols En Climat Tempéré." *Thèse de l'université de Nancy I*, 194.
- Horbe, A.M.C.** 2011. "Oxygen and Hydrogen Isotopes in Pedogenic Minerals - Implications for Paleoclimate Evolution in Amazonia During the Cenozoic." *Geoderma*, 163(3-4), 178-84.
- Huang, W.H. and W.D. Keller.** 1970. "Dissolution of Rock-Forming Silicate Minerals in Organic Acids: Simulated First-Stage Weathering of Fresh Mineral Surfaces." *American mineralogist*, 57(2076-2094).
- Huh, Y. and J.M. Edmond.** 1999. "The Fluvial Geochemistry of the Rivers of Eastern Siberia: Iii. Tributaries of the Lena and Anabar Draining the Basement Terrain of the Siberian Craton and the Trans-Baikal Highlands." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7-8), 967-87.
- Icenhower, J.P.; B.P. McGrail; W.J. Shaw; E.M. Pierce; P. Nachimuthu; D.K. Shuh; E.A. Rodriguez and J.L. Steele.** 2008. "Experimentally Determined Dissolution Kinetics of Na-Rich Borosilicate Glass at Far from Equilibrium Conditions: Implications for Transition State Theory." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), 2767-88.
- Illston, J.M. and P.L. Domone.** 1993. "Construction Materials: Their Nature and Behaviour." (2), 544.
- Jackson, T.A. and W.D. Keller.** 1970a. "A Comparative Study of the Role of Lichens and "Inorganic" Processes in the Chemical Weathering of Recent Hawaiian Lava Flows." *American Journal of Science*, 269(5), 446-66.
- Jackson, T.A. and W.D. Keller.** 1970b. "Evidence for Biogenic Synthesis of an Unusual Ferric Oxide Mineral During Alteration of Basalt by a Tropical Lichen." *Nature*, 227, 522-23.
- Jain, S.C.; W. Schoenmaker; R. Lindsay; P.A. Stolk; S. Decoutere; M. Willander and H.E. Maes.** 2002. "Transient Enhanced Diffusion of Boron in Si." *Journal of Applied Physics*, 91(11), 8919-41.
- Jayawardena, U.d.S. and E. Izawa.** 1994. "A New Chemical Index of Weathering for Metamorphic Silicate Rocks in Tropical Regions: A Study from Sri Lanka." *Engineering Geology*, 36(3-4), 303-10.
- Jenny, H.** 1941a. "Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Pedology." *MacGraw-Hill, New York*.
- Jenny, H.** 1941b. "Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Pedology."
- John, C.M.; N.R. Banerjee; F.J. Longstaffe; C. Sica; K.R. Law and J.C. Zachos.** 2012. "Clay Assemblage and Oxygen Isotopic Constraints on the Weathering Response to the Paleocene-Eocene Thermal Maximum, East Coast of North America." *Geology*, 40(7), 591-94.
- Johnson, C.E.; C.T. Driscoll; T.G. Siccama and G.E. Likens.** 2000. "Element Fluxes and Landscape Position in a Northern Hardwood Forest Watershed Ecosystem." *Ecosystems*, 3(2), 159-84.
- Johnson, D.L. and D. Watson-Stegner.** 1987. "Evolution Model of Pedogenesis." *Soil Science*, 143(5), 349-66.
- Johnson, N.M.; G.E. Likens; F.H. Bormann and R.S. Pierce.** 1968. "Rate of Chemical Weathering of Silicate Minerals in New Hampshire." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(5), 531-45.
- Kasting, J.F.** 1987. "Theoretical Constraints on Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations in the Precambrian Atmosphere." *Precambrian Research*, 34(3-4), 205-29.
- Kelly, E.F.; O.A. Chadwick and T.E. Hilinski.** 1998. "The Effect of Plants on Mineral Weathering." *Biogeochemistry*, 42(1), 21-53.
- Keren, R. and U. Mezuman.** 1981. "Boron Adsorption by Clay Minerals Using a Phenomenological Equation." *Clays & Clay Minerals*, 29(3), 198-204.

- Klochko, K.; A.J. Kaufman; W. Yao; R.H. Byrne and J.A. Tossell.** 2006. "Experimental Measurement of Boron Isotope Fractionation in Seawater." *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1–2), 276-85.
- Knoepp, J.D. and W.T. Swank.** 1994. "Long-Term Soil Chemistry Changes in Aggrading Forest Ecosystems." *Soil Science Society of America Journal*, 58(2), 325-31.
- Koele, N.; M.P. Turpault; E.E. Hildebrand; S. Uroz and P. Frey-Klett.** 2009. "Interactions between Mycorrhizal Fungi and Mycorrhizosphere Bacteria During Mineral Weathering: Budget Analysis and Bacterial Quantification." *Soil Biology and Biochemistry*, 41(9), 1935-42.
- Kump, L.R.; S.L. Brantley and M.A. Arthur.** 2000. "Chemical Weathering, Atmospheric Co<sub>2</sub>, and Climate," 611-67.
- Landeweert, R.; E. Hoffland; R.D. Finlay; T.W. Kuyper and N. van Breemen.** 2001. "Linking Plants to Rocks: Ectomycorrhizal Fungi Mobilize Nutrients from Minerals." *Trends in Ecology & Evolution*, 16(5), 248-54.
- Lasaga, A.C.; J.M. Soler; J. Ganor; T.E. Burch and K.L. Nagy.** 1994. "Chemical Weathering Rate Laws and Global Geochemical Cycles." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2361-86.
- Leeman, W.P. and V.B. Sisson.** 1996. "Geochemistry of Boron and Its Implications for Crustal and Mantle Processes." *Reviews in Mineralogy (Mineralogical Society of America)*, 33(Boron : mineralogy, petrology and geochemistry), 645-707.
- Lelong, F. and B. Souchier.** 1970. "Bilans D'altération Dans La Séquence De Sols Vosgiens, Sols Bruns Acides À Podzols, Sur Granite." *Bulletin du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine*, 23(4), 113-43.
- Lemarchand, D. and J. Gaillardet.** 2006. "Transient Features of the Erosion of Shales in the Mackenzie Basin (Canada), Evidences from Boron Isotopes." *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1–2), 174-89.
- Lemarchand, D.; J. Gaillardet; C. Göpel and G. Manhès.** 2002. "An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples." *Chemical Geology*, 182(2–4), 323-34.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2005. "Boron Isotopic Fractionation Related to Boron Sorption on Humic Acid and the Structure of Surface Complexes Formed." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3519-33.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2007. "How Surface Complexes Impact Boron Isotope Fractionation: Evidence from Fe and Mn Oxides Sorption Experiments." *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 277-96.
- Lequy, É.; S. Conil and M.-P. Turpault.** 2012. "Impacts of Aeolian Dust Deposition on European Forest Sustainability: A Review." *Forest Ecology and Management*, 267(0), 240-52.
- Likens, G.E.; F.H. Bormann; R.S. Pierce; J.S. Eaton and N.M. Johnson.** 1977. "Biogeochemistry of a Forested Ecosystem." *Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York*, xii + 146.
- Madé, B.** 1991. "Modélisation Thermodynamique Et Cinétique Des Réactions Géochimiques Dans Les Interactions Eau-Roche." *Thèse de l'université de Strasbourg*, 308.
- Maher, K.** 2010. "The Dependence of Chemical Weathering Rates on Fluid Residence Time." *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1-2), 101-10.
- Maher, K.; C.I. Steefel; A.F. White and D.A. Stonestrom.** 2009. "The Role of Reaction Affinity and Secondary Minerals in Regulating Chemical Weathering Rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), 2804-31.
- Malmström, M.; S. Banwart; J. Lewenhagen; L. Duro and J. Bruno.** 1996. "The Dissolution of Biotite and Chlorite at 25°C in the near-Neutral Ph Region." *Journal of Contaminant Hydrology*, 21(1-4), 201-13.
- Marschall, H.; C. Meyer; B. Wunder; T. Ludwig and W. Heinrich.** 2009. "Experimental Boron Isotope Fractionation between Tourmaline and Fluid: Confirmation from in Situ Analyses by Secondary Ion Mass Spectrometry and from Rayleigh Fractionation Modelling." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5), 675-81.
- Marschner, H.** 1986. "Mineral Nutrition of Higher Plants." *Academic Press, London*.
- Martens, R. and W. Müller-Warmuth.** 2000. "Structural Groups and Their Mixing in Borosilicate Glasses of Various Compositions – an Nmr Study." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265(1–2), 167-75.
- Mathur, R.; J. Ruiz; S. Titley; L. Liermann; H. Buss and S. Brantley.** 2005. "Cu Isotopic Fractionation in the Supergene Environment with and without Bacteria." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22), 5233-46.
- Merrill, G.P.** 1906. "A Treatise on Rocks, Rock Weathering and Soils." *The Macmillan company, 1897*, 411.
- Meunier, J.-D.** 2003. "Le Rôle Des Plantes Dans Le Transfert Du Silicium À La Surface Des Continents." *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16), 1199-206.
- Meybeck, M.** 1987. "Global Chemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Loads." *American Journal of Science*, 287(5), 401-28.

- Millot, R.; J. Gaillardet; B. Dupré and C.J. Allègre.** 2002. "The Global Control of Silicate Weathering Rates and the Coupling with Physical Erosion: New Insights from Rivers of the Canadian Shield." *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1–2), 83-98.
- Mirabella, S.; E. Bruno; F. Priolo; D. De Salvador; E. Napolitani; A.V. Drigo and A. Carnera.** 2003. "Dissolution Kinetics of Boron-Interstitial Clusters in Silicon." *Applied Physics Letters*, 83(4), 680-82.
- Moquet, J.-S.; A. Crave; J. Viers; P. Seyler; E. Armijos; L. Bourrel; E. Chavarri; C. Lagane; A. Laraque; W.S.L. Casimiro, et al.** 2011. "Chemical Weathering and Atmospheric/Soil Co<sub>2</sub> Uptake in the Andean and Foreland Amazon Basins." *Chemical Geology*, 287(1–2), 1-26.
- Moulton, K.L.; J. West and R.A. Berner.** 2000. "Solute Flux and Mineral Mass Balance Approaches to the Quantification of Plant Effects on Silicate Weathering." *American Journal of Science*, 300(7), 539-70.
- Nable, R.O. and J.G. Paull.** 1990. "Effect of Excess Grain Boron Concentrations on Early Seedling Development and Growth of Several Wheat (*Triticum Aestivum*) Genotypes with Different Susceptibilities to Boron Toxicity." *Plant nutrition - physiology and applications*, Proceedings of the Eleventh International Plant Nutrition Colloquium, Wageningen, Netherlands, 291-95.
- Négre, P.; C.J. Allègre; B. Dupré and E. Lewin.** 1993. "Erosion Sources Determined by Inversion of Major and Trace Element Ratios and Strontium Isotopic Ratios in River Water: The Congo Basin Case." *Earth and Planetary Science Letters*, 120(1–2), 59-76.
- Nesbitt, H.W. and G.M. Young.** 1982. "Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites." *Nature*, 299(5885), 715-17.
- Nihlgard, B.** 1971. "Pedological Influence of Spruce Planted on Former Beech Forest Soils in Scania, South Sweden." *Oikos*, 22(302-314).
- Nilsson, S.I.; H.G. Miller and J.D. Miller.** 1982. "Forest Growth as a Possible Cause of Soil and Water Acidification: An Examination of the Concepts." *Oikos*, 39(1), 40-49.
- Nys, C.** 1981. "Modifications Des Caractéristiques Physico-Chimiques D'un Sol Brun Acide Des Ardennes Primaires Par La Monoculture D'epicéa Commun." *Annales des Sciences forestières*, 38(2), 237-58.
- O'Neill, M.A.; S. Eberhard; P. Albersheim and A.G. Darvill.** 2001. "Requirement of Borate Cross-Linking of Cell Wall Rhamnogalacturonan II for *Arabidopsis* Growth." *Science*, 294(5543), 846-49.
- Oliva, P.; J. Viers and B. Dupre.** 2003. "Chemical Weathering in Granitic Environments." *Chemical Geology*, 202(3), 225-56.
- Opfergelt, S.; G. de Bournonville; D. Cardinal; L. André; S. Delstanche and B. Delvaux.** 2009. "Impact of Soil Weathering Degree on Silicon Isotopic Fractionation During Adsorption onto Iron Oxides in Basaltic Ash Soils, Cameroon." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(24), 7226-40.
- Pagani, M.; K. Caldeira; R. Berner and D.J. Beerling.** 2009. "The Role of Terrestrial Plants in Limiting Atmospheric CO<sub>2</sub> Decline over the Past 24 Million Years." *Nature*, 460(7251).
- Pagel, B.E.J.** 1997. "Nucleosynthesis and Chemical Evolution of Galaxies." 484.
- Palmer, M.R.; D. London; G.B. Morgan and H.A. Babb.** 1992. "Experimental Determination of Fractionation of <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B between Tourmaline and Aqueous Vapor: A Temperature- and Pressure-Dependent Isotopic System." *Chemical Geology*, 101(1-2), 123-29.
- Palmer, M.R. and J.F. Slack.** 1989. "Boron Isotopic Composition of Tourmaline from Massive Sulfide Deposits and Tourmalinites." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103(4), 434-51.
- Palmer, M.R.; A.J. Spivack and J.M. Edmond.** 1987. "Temperature and Ph Controls over Isotopic Fractionation During Absorption of Boron Marine Clay." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2319-23.
- Park, H. and W.H. Schlesinger.** 2002. "Global Biogeochemical Cycle of Boron." *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 1072.
- Parker, A.** 1970. "An Index of Weathering for Silicate Rocks." *Geological Magazine*, 107(6), 501-04.
- Pfeffer, H.; F. Dannel and V. Römheld.** 2001. *Boron Compartmentation in Roots of Sunflower Plants of Different Boron Status : A Study Using the Stable Isotopes [<sup>10</sup>B] and [<sup>11</sup>B] Adopting Two Independent Approaches.* Oxford, UK: Blackwell.
- Poirier, Y.; S. Thoma; C. Somerville and J. Schiefelbein.** 1991. "A Mutant of *Arabidopsis* Deficient in Xylem Loading of Phosphate." *Plant Physiol.*, 97, 1087-93.
- Pokrovsky, O.S.; J. Viers; E.E. Emnova; E.I. Kompantseva and R. Freydier.** 2008. "Copper Isotope Fractionation During Its Interaction with Soil and Aquatic Microorganisms and Metal Oxy(Hydr)Oxides: Possible Structural Control." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7), 1742-57.
- Power, P.P. and W.G. Woods.** 1997. "The Chemistry of Boron and Its Speciation in Plants." *Plant and Soil*, 193(1), 1-13.

- Probst, A.; D. Viville; B. Fritz; B. Ambroise and E. Dambrine.** 1992. "Hydrochemical Budgets of a Small Forested Granitic Catchment Exposed to Acid Deposition: The Strengbach Catchment Case Study (Vosges Massif, France)." *Water, Air, & Soil Pollution*, 62(3), 337-47.
- Prothero, D.R. and F. Schwab.** 2003. *Sedimentary Geology*. W. H. Freeman.
- Raat, K.J.; G.P.J. Draaijers; M.G. Schaap; A. Tietema and J.M. Verstraten.** 1999. "Spatial Variability of Throughfall Water and Chemistry and Forest Floor Water Content in a Douglas Fir Forest Stand." *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 6(3), 363-74.
- Ranger, J.; S. Allie; D. Gelhaye; B. Pollier; M.P. Turpault and A. Granier.** 2002. "Nutrient Budgets for a Rotation of a Douglas-Fir Plantation in the Beaujolais (France) Based on a Chronosequence Study." *Forest Ecology and Management*, 171(1-2), 3-16.
- Ranger, J. and C. Nys.** 1994. "The Effect of Spruce (*Picea Abies* Karst.) on Soil Development: An Analytical and Experimental Approach." *European Journal of Soil Science*, 45(2), 193-204.
- Ranger, J. and M.P. Turpault.** 1999. "Input-Output Nutrient Budgets as a Diagnostic Tool for Sustainable Forest Management." *Forest Ecology and Management*, 122(1-2), 139-54.
- Raymo, M.E.; W.F. Ruddiman and P.N. Froelich.** 1988. "Influence of Late Cenozoic Mountain Building on Ocean Geochemical Cycles." *Geology*, 16(7), 649-53.
- Razzaghe, M.K. and M. Robert.** 1979. "Géochimie Des Éléments Majeurs Des Micas En Milieu Organique : Mécanismes De L'altération Des Silicates." *Ann. Agron.*, 30, 496-512.
- Ricardo, A.; M.A. Carrigan; A.N. Olcott and S.A. Benner.** 2004. "Borate Minerals Stabilize Ribose." *Science*, 303(5655), 196.
- Roldalset, E.** 1972. "Mineralogy and Geochemistry of Quaternary Clays in the Numedal Area, Southern Norway." *Norges Geologiske Tidsskrift*, 52, 335-69.
- Robert, M. and J. Berthelin.** 1986. "Role of Biological and Chemical Factors in Soil Mineral Weathering." *SSSA Spec. Publ.*, 17, 453-95.
- Roelandt, C.; Y. Godderis; M.P. Bonnet and F. Sondag.** 2010. "Coupled Modeling of Biospheric and Chemical Weathering Processes at the Continental Scale." *Global Biogeochemical Cycles*, 24(2).
- Rose, E.F.** 1999. "Géochimie Isotopique Du Bore Dnas Les Cycles Supergènes." *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, 190.
- Rose, E.F.; M. Chaussidon and C. France-Lanord.** 2000. "Fractionation of Boron Isotopes During Erosion Processes: The Example of Himalayan Rivers." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(3), 397-408.
- Rosner, M.; W. Pritzkow; J. Vogl and S. Voerkelius.** 2011. "Development and Validation of a Method to Determine the Boron Isotopic Composition of Crop Plants." *Anal Chem*, 83(7), 2562-8.
- Ruxton, B.P.** 1968. "Measures of the Degree of Chemical Weathering of Rocks." *The Journal of Geology*, 76(5), 518-27.
- Ryan, J.G. and C.H. Langmuir.** 1993. "The Systematics of Boron Abundances in Young Volcanic Rocks." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(7), 1489-98.
- Samborska, K. and S. Halas.** 2010. "34s and 18o in Dissolved Sulfate as Tracers of Hydrogeochemical Evolution of the Triassic Carbonate Aquifer Exposed to Intense Groundwater Exploitation (Olkusz-Zawiercie Region, Southern Poland)." *Applied Geochemistry*, 25(9), 1397-414.
- Samson, S.D.; K.L. Nagy and W.B. Cotton Iii.** 2005. "Transient and Quasi-Steady-State Dissolution of Biotite at 22-25°C in High Ph, Sodium, Nitrate, and Aluminate Solutions." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 399-413.
- Sanchez-Valle, C.; B. Reynard; I. Daniel; C. Lecuyer; I. Martinez and J.-C. Chervin.** 2005. "Boron Isotopic Fractionation between Minerals and Fluids: New Insights from in Situ High Pressure-High Temperature Vibrational Spectroscopic Data." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17), 4301-13.
- Schnitzer, M. and H. Kodama.** 1976. "The Dissolution of Micas by Fulvic Acid." *Geoderma*, 15(5), 381-91.
- Schnoor, J.L. and W. Stumm.** 1986. "The Role of Chemical Weathering in the Neutralization of Acidic Deposition." *Schweiz. Z. Hydrol.*, 48(2), 172-95.
- Schwarcz, H.P.; E.K. Agyei and C.C. McMullen.** 1969. "Boron Isotopic Fractionation During Clay Adsorption from Sea-Water." *Earth and Planetary Science Letters*, 6(1), 1-5.
- Sitch, S.; B. Smith; I.C. Prentice; A. Arneth; A. Bondeau; W. Cramer; J.O. Kaplan; S. Levis; W. Lucht; M.T. Sykes, et al.** 2003. "Evaluation of Ecosystem Dynamics, Plant Geography and Terrestrial Carbon Cycling in the Lpj Dynamic Global Vegetation Model." *Global Change Biology*, 9(2), 161-85.
- Skeffington, R.A.** 1983. "Soil Properties under Three Species of Tree in Southern England in Relation to Acid Deposition in Throughfall." *Effect of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*, 219-31.
- Sohet, K.; J. Herbauts and W. Gruber.** 1988. "Changes Caused by Norway Spruce in an Ochreous Brown Earth, Assessed by the Isoquartz Method." *Journal of Soil Science*, 39(4), 549-61.

- Spivack, A.J. and J.M. Edmond.** 1987. "Boron Isotope Exchange between Seawater and the Oceanic Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5), 1033-43.
- Stallard, R.F.** 2011. "Weathering, Landscape, and Carbon in Four Paired Research Watersheds in Eastern Puerto Rico." *Applied Geochemistry*, 26, Supplement(0), S370-S72.
- Stallard, R.F. and J.M. Edmond.** 1983. "Geochemistry of the Amazon 2. The Influence of Geology and Weathering Environment on the Dissolved Load." *Journal of Geophysical Research*, 88(C14), 9671-88.
- Stewart, B.W.; R.C. Capo and O.A. Chadwick.** 2001. "Effects of Rainfall on Weathering Rate, Base Cation Provenance, and Sr Isotope Composition of Hawaiian Soils." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(7), 1087-99.
- Stille, P.; A.D. Schmitt; F. Labolle; M.C. Pierret; S. Gangloff; F. Cobert; E. Lucot; F. Guéguen; L. Brioschi; M. Steinmann, et al.** 2012. "The Suitability of Annual Tree Growth Rings as Environmental Archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca Isotopes in Spruce Growth Rings from the Strengbach Watershed." *Comptes Rendus - Geoscience*.
- Su, C. and D.L. Suarez.** 2004. "Boron Release from Weathering of Illites, Serpentine, Shales, and Illitic/Palygorskitic Soils." *Soil Science Society of America Journal*, 68(1), 96-105.
- Su, C. and D.L. Suarez.** 1995. "Coordination of Adsorbed Boron: A Ftir Spectroscopic Study." *Environmental Science and Technology*, 29(2), 302-11.
- Taylor, A. and J.D. Blum.** 1995. "Relation between Soil Age and Silicate Weathering Rates Determined from the Chemical Evolution of a Glacial Chronosequence." *Geology*, 23(11), 979-82.
- Taylor, A.S.; J.D. Blum and A.C. Lasaga.** 2000a. "The Dependence of Labradorite Dissolution and Sr Isotope Release Rates on Solution Saturation State." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14), 2389-400.
- Taylor, A.S.; J.D. Blum; A.C. Lasaga and I.N. MacInnis.** 2000b. "Kinetics of Dissolution and Sr Release During Biotite and Phlogopite Weathering." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), 1191-208.
- Teng, F.Z.; W.F. McDonough; R.L. Rudnick; C. Dalpé; P.B. Tomascak; B.W. Chappell and S. Gao.** 2004. "Lithium Isotopic Composition and Concentration of the Upper Continental Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20), 4167-78.
- Tonarini, S.; C. Forte; R. Petrini and G. Ferrara.** 2003. "Melt/Biotite 11b/ 10b Isotopic Fractionation and the Boron Local Environment in the Structure of Volcanic Glasses." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10), 1863-73.
- Trenhaile, A.S.** 2001. "Modeling the Effect of Weathering on the Evolution and Morphology of Shore Platforms." *Journal of Coastal Research*, 17(2), 398-406.
- Turner, B.F.; A.F. White and S.L. Brantley.** 2010. "Effects of Temperature on Silicate Weathering: Solute Fluxes and Chemical Weathering in a Temperate Rain Forest Watershed, Jamieson Creek, British Columbia." *Chemical Geology*, 269(1-2), 62-78.
- Turpault, M.-P.; C. Nys and C. Calvaruso.** 2009. "Rhizosphere Impact on the Dissolution of Test Minerals in a Forest Ecosystem." *Geoderma*, 153(1-2), 147-54.
- Turpault, M.P.; G.R. Gobran and P. Bonnaud.** 2007. "Temporal Variations of Rhizosphere and Bulk Soil Chemistry in a Douglas Fir Stand." *Geoderma*, 137(3-4), 490-96.
- Turpault, M.P. and L. Trotignon.** 1994. "The Dissolution of Biotite Single Crystals in Dilute Hno3 at 24°C: Evidence of an Anisotropic Corrosion Process of Micas in Acidic Solutions." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(13), 2761-75.
- Turpault, M.P.; C. Utérano; J.P. Boudot and J. Ranger.** 2005. "Influence of Mature Douglas Fir Roots on the Solid Soil Phase of the Rhizosphere and Its Solution Chemistry." *Plant and Soil*, 275(1), 327-36.
- Uroz, S.; C. Calvaruso; M.P. Turpault and P. Frey-Klett.** 2009. "Mineral Weathering by Bacteria: Ecology, Actors and Mechanisms." *Trends in Microbiology*, 17(8), 378-87.
- Uroz, S.; P. Oger; C. Lepleux; C. Collignon; P. Frey-Klett and M.P. Turpault.** 2011. "Bacterial Weathering and Its Contribution to Nutrient Cycling in Temperate Forest Ecosystems." *Research in microbiology*, 162(9), 820-31.
- van den Boorn, S.H.J.M.; M.J. van Bergen; P.Z. Vroon; S.T. de Vries and W. Nijman.** 2010. "Silicon Isotope and Trace Element Constraints on the Origin of ~3.5 Ga Cherts: Implications for Early Archaean Marine Environments." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 1077-103.
- van Hees, P.A.W.; A. Rosling; U.S. Lundström and R.D. Finlay.** 2006. "The Biogeochemical Impact of Ectomycorrhizal Conifers on Major Soil Elements (Al, Fe, K and Si)." *Geoderma*, 136(1-2), 364-77.
- Viers, J.; B. Dupré and J. Gaillardet.** 2009. "Chemical Composition of Suspended Sediments in World Rivers: New Insights from a New Database." *Science of the Total Environment*, 407(2), 853-68.

- Viers, J.; P. Oliva; A. Nonell; A. Gélabert; J.E. Sonke; R. Freyrier; R. Gainville and B. Dupré. 2007. "Evidence of Zn Isotopic Fractionation in a Soil-Plant System of a Pristine Tropical Watershed (Nsimi, Cameroon)." *Chemical Geology*, 239(1-2), 124-37.
- Viers, J.; M. Roddaz; N. Filizola; J.L. Guyot; F. Sondag; P. Brunet; C. Zouiten; C. Boucayrand; F. Martin and G.R. Boaventura. 2008. "Seasonal and Provenance Controls on Nd-Sr Isotopic Compositions of Amazon Rivers Suspended Sediments and Implications for Nd and Sr Fluxes Exported to the Atlantic Ocean." *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), 511-23.
- Vigier, N.; A. Decarreau; R. Millot; J. Carignan; S. Petit and C. France-Lanord. 2008. "Quantifying Li Isotope Fractionation During Smectite Formation and Implications for the Li Cycle." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 780-92.
- Vitousek, P.M. 1995. "The Hawaiian Islands as a Model System for Ecosystem Studies." *Pacific Science*, 49(1), 2-16.
- Walker, J.C.G.; P.B. Hays and J.F. Kasting. 1981. "A Negative Feedback Mechanism for the Long-Term Stabilization of Earth's Surface Temperature." *Journal of Geophysical Research*, 86(C10), 9776-82.
- Wallander, H. 2000. "Uptake of P from Apatite by &Lt;&Gt;Pinus Sylvestris Seedlings Colonised by Different Ectomycorrhizal Fungi." *Plant and Soil*, 218(1), 249-56.
- Wallander, H. and T. Wickman. 1999. "Biotite and Microcline as Potassium Sources in Ectomycorrhizal and Non-Mycorrhizal &Lt;&Gt;Pinus Sylvestris Seedlings." *Mycorrhiza*, 9(1), 25-32.
- Warfvinge, P.; U. Falkengren-Grerup; H. Sverdrup and B. Andersen. 1993. "Modelling Long-Term Cation Supply in Acidified Forest Stands." *Environmental Pollution*, 80(3), 209-21.
- Weiss, D.J.; T.F.D. Mason; F.J. Zhao; G.J.D. Kirk; B.J. Coles and M.S.A. Horstwood. 2005. "Isotopic Discrimination of Zinc in Higher Plants." *New Phytologist*, 165(3), 703-10.
- White, A.F. 1995. "Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals: An Overview." *Reviews in Mineralogy (Mineralogical Society of America)*, 31, 1-22.
- White, A.F. 2002. "Determining Mineral Weathering Rates Based on Solid and Solute Weathering Gradients and Velocities: Application to Biotite Weathering in Saproplites." *Chemical Geology*, 190(1-4), 69-89.
- White, A.F. and A.E. Blum. 1995a. "Effects of Climate on Chemical\_ Weathering in Watersheds." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1729-47.
- White, A.F.; A.E. Blum; M.S. Schulz; T.D. Bullen; J.W. Harden and M.L. Peterson. 1996. "Chemical Weathering Rates of a Soil Chronosequence on Granitic Alluvium: I. Quantification of Mineralogical and Surface Area Changes and Calculation of Primary Silicate Reaction Rates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14), 2533-50.
- White, A.F. and S.L. Brantley. 1995b. "Chemical Weathering Rates in Soils." *Mineralogical Soc. Am.*, Chemical weathering rates of silicate minerals, 1-583.
- White, A.F. and S.L. Brantley. 2003. "The Effect of Time on the Weathering of Silicate Minerals: Why Do Weathering Rates Differ in the Laboratory and Field?" *Chemical Geology*, 202(3-4), 479-506.
- White, A.F.; M.S. Schulz; D.V. Vivit; A.E. Blum; D.A. Stonestrom and J.W. Harden. 2005. "Chemical Weathering Rates of a Soil Chronosequence on Granitic Alluvium: Iii. Hydrochemical Evolution and Contemporary Solute Fluxes and Rates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8), 1975-96.
- Wieser, M.E.; S.S. Iyer; H.R. Krouse and M.I. Cantagallo. 2001. "Variations in the Boron Isotope Composition of Coffea Arabica Beans." *Applied Geochemistry*, 16(3), 317-22.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig. 2002. "Exploring Intra-Crystalline B-Isotope Variations in Mixed-Layer Illite-Smectite." *American mineralogist*, 87(11-12), 1564-70.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig. 2005. "Lithium and Boron Isotopes in Illite-Smectite: The Importance of Crystal Size." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), 5705-16.
- Williams, L.B.; R.L. Hervig; J.R. Holloway and I. Hutcheon. 2001. "Boron Isotope Geochemistry During Diagenesis. Part I. Experimental Determination of Fractionation During Illitization of Smectite." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1769-82.
- Williams, L.B.; A. Turner and R.L. Hervig. 2007. "Intracrystalline Boron Isotope Partitioning in Illite-Smectite: Testing the Geothermometer." *American mineralogist*, 92(11-12), 1958-65.
- Wunder, B.; A. Meixner; R.L. Romer; R. Wirth and W. Heinrich. 2005. "The Geochemical Cycle of Boron: Constraints from Boron Isotope Partitioning Experiments between Mica and Fluid." *Lithos*, 84(3-4), 206-16.
- Yan, X.; P. Wu; H. Ling; G. Xu; F. Xu and Q. Zhang. 2006. "Plant Nutriomics in China: An Overview." *Annals of Botany*, 98(3), 473-82.

- Yoo, K.; S.M. Mudd; J. Sanderman; R. Amundson and A. Blum.** 2009. "Spatial Patterns and Controls of Soil Chemical Weathering Rates Along a Transient Hillslope." *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1-2), 184-93.
- Zhu, C.; P. Lu; Z. Zheng and J. Ganor.** 2010. "Coupled Alkali Feldspar Dissolution and Secondary Mineral Precipitation in Batch Systems: 4. Numerical Modeling of Kinetic Reaction Paths." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 3963-83.

# Chapitre II

## Matériel et méthodes analytiques



Ce travail de thèse combine une approche minéralogique quantitative et géochimique isotopique (isotopes du bore) afin d'étudier les mécanismes de l'altération des minéraux dans les sols et le comportement du bore associé. Des approches réalisées sur des minéraux purs (la biotite de Bancroft) mais également des échantillons naturels provenant du site atelier de Breuil ont été menées. Après une brève description du site d'étude, les différents échantillons analysés seront présentés ainsi que les différentes méthodes analytiques employées.

## **1. Présentation du site d'étude**

Le site de Breuil a été choisi car il s'agit d'un site atelier particulièrement bien documenté, notamment en ce qui concerne l'étude du sol et de la minéralogie (Mareschal, 2008) et les variations des propriétés physico-chimiques et minéralogiques dans la rhizosphère (Calvaruso *et al.*, 2009) et en fonction de la saison (Collignon, 2011 ; Collignon *et al.*, 2011a ; Collignon *et al.*, 2012). Il est situé dans la forêt domaniale de Breuil-Chenue (parcelles 7 et 8) et appartient au réseau des Systèmes d'Observation et d'Expérimentation, sur le long terme, pour la Recherche en Environnement (SOERE), dans la section Fonctionnement des écosystèmes forestiers (F-ORE-T). Le site est localisé à 200 km environ à l'Ouest de Dijon dans la région du parc naturel régional du Morvan (partie Est du Massif Central) dans le département de la Nièvre (47°18' N, 4°5' E, Fig. II-1). Il est situé sur un plateau, à une altitude de 638m, présentant une légère pente vers le Sud. La température et les précipitations moyennes annuelles sur 30 ans sont de 9°C et 1280 mm/an.

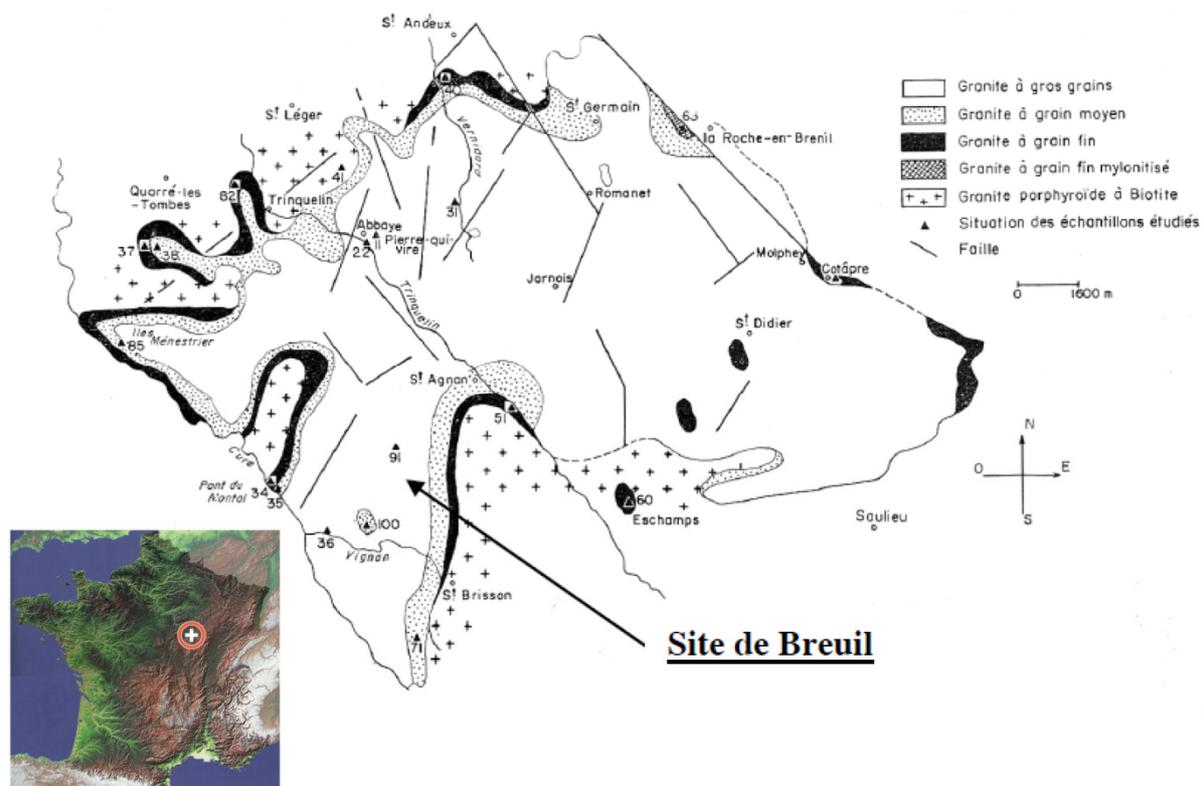


Figure I-1 : localisation et carte géologique (Dejou, 1966) du site expérimental de la forêt de Breuil-Chenu.

Ce site expérimental a été mis en place en 1976 par M. Bonneau et C. Nys afin de tester l'effet des essences forestières sur le fonctionnement des sols. A cette date, la forêt initiale (taillis-sous-futaie) a été remplacée par une plantation composée de 6 essences différentes (hêtre, chêne, épicéa commun, douglas, sapin de Nordmann et pin laricio) dans des parcelles mono essences de 10 ares chacune environ. Des parcelles de forêt native (taillis sous futaie) non traitée ont été conservées.

Le site est divisé en deux parties séparées par le chemin forestier (voir Fig. II-2). Ces deux parties ne peuvent pas être considérées comme de véritables blocs expérimentaux car le traitement après coupe à blanc a été différent (préparation par andainage pour le bloc I ou par brûlage pour le II).

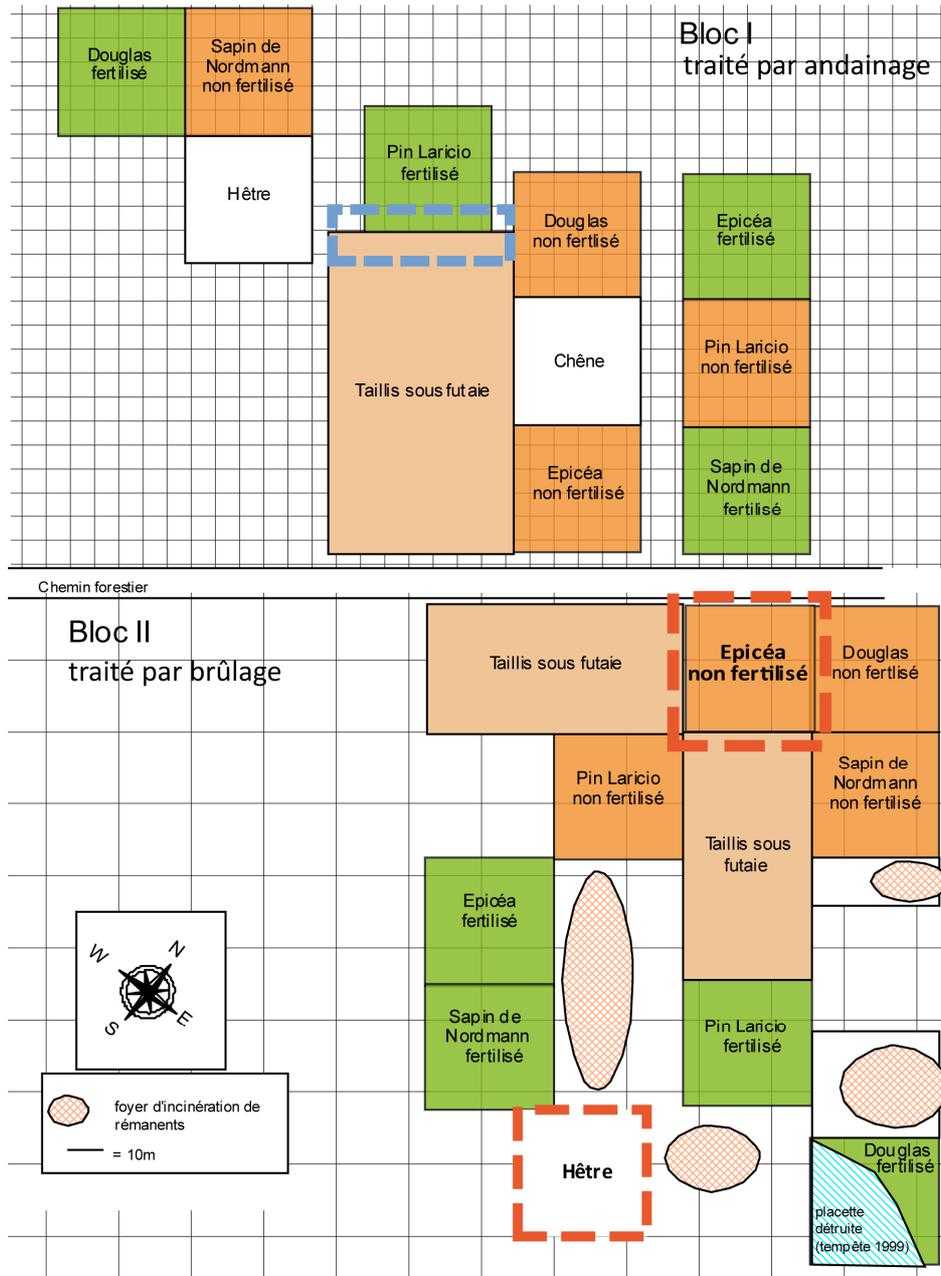


Figure II-2: schéma du dispositif expérimental d'après le schéma initial réalisé par D. Gelhaye. La zone encadrée en pointillés bleus correspond à la zone de prélèvement des échantillons d'habitats de minéraux triés (chapitre IV) et les parcelles encadrées en pointillés rouges sont celles pour lesquelles les échantillons effet saison/rhizosphère ont été prélevés (chapitre V).

De plus, la roche mère est légèrement différente selon les blocs (Mareschal, 2008). En effet, le granite à deux micas constituant le substrat géologique, aussi connu sous le nom de granite de la Pierre-qui-Vire (Seddoh, 1973 ; Fichter *et al.*, 1998), a une granulométrie variable (bloc I : faciès à gros grains; bloc II : faciès à grains moyens). Cependant, la composition chimique et minéralogique

des deux faciès est assez proche. Les teneurs en minéraux dans les faciès grossiers et moyens sont respectivement de 34 et 35% de quartz, 24.2 et 23.8% de feldspath potassique, 31.2 et 30.3% d'albite, 8.9 et 8.1% de muscovite, 1.2 et 2.2% de biotite (Mareschal, 2008). On retrouve également quelques minéraux accessoires classiques des granites tels que l'apatite ou le zircon. Ce granite montre peu de traces d'hydrothermalisme, mais on retrouve par endroit des traces de circulation de fluides plus froids engendrant de la précipitation d'hématite, de la déstabilisation d'albite en petits micas blancs ainsi que de la biotite en chlorite.

*Table I-1 : caractéristiques physico-chimique du sol de Breuil à partir de l'étude d'un profil de référence (Mareschal, 2008). 1 : acidité d'échange (correspondant à la somme de l'aluminium et des protons échangeables). 2 : capacité d'échange cationique (somme des cations échangeables) sont exprimées en cmol/kg.*

*3 : limons fins ; 4 : limons grossiers ; 5 : sables fins ; 6 : sables grossiers ; 7 : carbone organique. n.d. : non déterminé.*

Profondeur (cm)	pH (eau)	AE <sup>1</sup>	CEC <sup>2</sup>	% cailloux	%Lf <sup>3</sup>	%Lg <sup>4</sup>	%Sf <sup>5</sup>	%Sg <sup>6</sup>	%CO <sup>7</sup>
0-5	3.8	7.49	9	27	19.5	5.7	8.4	49.3	73.6
5-10	4.2	6.34	7	31	20.0	6.6	7.3	47.7	37.6
10-15	4.6	4.35	4.6	28	17.8	6.0	8.3	51.7	31.5
15-25	4.6	3.14	3.4	17	18.3	6.9	8.8	47.2	19.1
25-40	4.5	2.5	2.7	17	19.3	7.6	9.5	44.0	13.2
40-55	4.5	2.46	2.7	30	16.5	6.6	8.8	50.4	4.8
55-70	4.5	2.47	2.7	26	17.2	6.8	9.9	47.1	0
70-100	4.7	3.76	3.9	21	19.0	8.3	9.5	44.3	n.d.
100-140	5.0	5.18	5.4	23	14.1	7.3	11.2	50.0	n.d.

Les sols sont de type Alocrisol (AFES, 1995) qui présentent une légère tendance podzolique. Ces sols, développés sur granite, sont sablo-limoneux (40 à 50% de sable grossier dans la terre fine, fraction inférieure à 2mm) et la quantité de cailloux (fraction supérieure à 2mm) se situe entre 17 et 31% du sol total. Le pH<sub>eau</sub> variant de 3.8 à 5 de la surface vers la profondeur traduit effectivement le caractère acide de ces sols (Table II-1). La capacité d'échange cationique (CEC) est faible, avec un maximum observé en surface (9 cmol/kg). Cette capacité d'échange est occupée majoritairement par de l'aluminium et des protons, comme en témoigne la forte valeur d'acidité d'échange.

---

Deux grands types de réactions de transformations minéralogiques sont observées dans les sols du site expérimental (Mareschal, 2008):

- En profondeur, juste au-dessus de la roche mère, la biotite et de l'albite sont altérées en kaolinite et gibbsite.
- En surface, les micas (biotite et muscovite) sont transformés en phyllosilicates 2:1 expansibles (vermiculite, smectite) avec précipitation d'hydroxydes dans les espaces interfoliaires (intergrades). Cette réaction est identifiée dans différents sols acides (Barnhisel et Bertsch, 1989).

Les compositions chimiques des minéraux primaires et secondaires ont été déterminées par Mareschal (2008) à l'aide d'une sonde électronique (Camebax type MBX avec spectromètre à sélection de longueur d'ondes) sur des lames minces.

## **2. Matériel étudié**

### **2.1. Altération de biotite par différents agents : approche expérimentale**

Le principe de cette série d'expériences est de soumettre un minéral test – ici la biotite – à l'action de différents agents altérants représentatifs de ceux trouvés dans les sols en laboratoire dans des réacteurs en flux continu : les acides organiques (représentés par l'acide citrique), les ligands organiques (représentés par les sidérophores) et les protons. La biotite, phyllosilicate 2:1 de type mica trioctaédrique (2 feuillets tétraédriques et 1 feuillet octaédrique avec un espace interfoliaire occupé par du potassium), a été retenue comme minéral-test. Il s'agit d'un minéral commun des sols développés sur substrats granitiques qui présente une grande réactivité d'altération dans les sols et qui s'altère soit par dissolution (disparition complète de la structure) et soit par transformation en vermiculite (départ préférentiel du potassium remplacé par des cations échangeables hydratés provoquant une augmentation de l'épaisseur du feuillet). Les proportions de ces deux types de

réaction sont quantifiées respectivement par les quantités de Si et de K libérées, mais la difficulté est de savoir dans quelle mesure cela reflète la réactivité effective du minéral. La biotite retenue comme minéral-test est la biotite de Bancroft, qui est particulièrement bien connue au laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (BEF-INRA) pour avoir été utilisée dans plusieurs études par le passé (Turpault *et al.*, 1996 ; Calvaruso *et al.*, 2006 par exemple).

Afin d'être représentatif des sols forestiers acides et d'intégrer des productions biologiques locales de protons, deux conditions de pH ont été retenues pour les expérimentations : pH 3 (condition acide, accélérant les réactions) et 4.5 (représentatif des solutions de sol). Les solutions sortantes sont récupérées, et la concentration en éléments majeurs ainsi que la concentration et la composition isotopique du bore sont mesurées.

Pour évaluer la distribution du bore et de ses isotopes entre les sites interfoliaires et le feuillet 2:1 de la biotite-test (Fig. II-3), une expérience complémentaire visant à remplacer le potassium interfoliaire par du sodium avec un contact prolongé entre le minéral et une solution concentrée en NaCl (1 M) (Robert et Pedro, 1973). Le mode opératoire est détaillé dans le chapitre III.

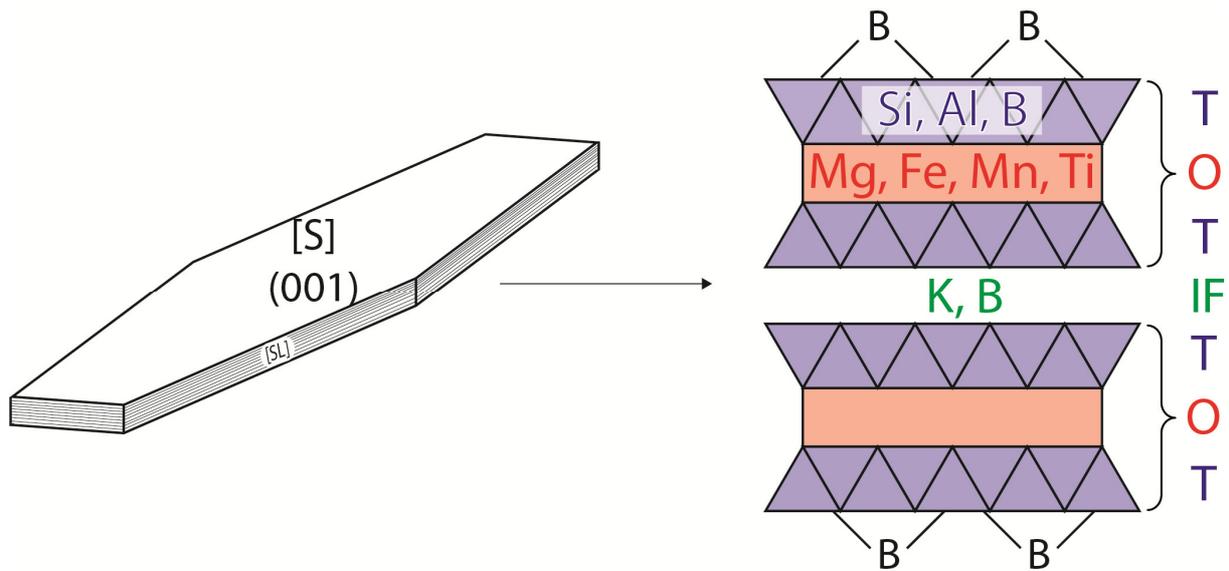


Figure II-3: schéma de la répartition des cations ainsi que du bore dans les différents sites réactifs de la biotite.

## 2.2. Evolution des habitus de minéraux triés dans un sol

Cette approche est basée sur l'étude du comportement du bore et de ses isotopes lors de l'altération de quatre minéraux du granite de Breuil (albite, feldspath potassique, biotite et muscovite) prélevés dans les horizons profonds (transformation de la biotite et de l'albite en kaolinite et gibbsite) et de surface (transformation de biotite et de muscovite en smectite ou vermiculite intergrade) selon les observations de L. Mareschal (Mareschal, 2008). Seuls les micas blancs de la taille des argiles (< 2  $\mu\text{m}$ ) en surface sont transformés ; les muscovites de la taille des sables (0.2-2 mm) ne sont pas transformés. Des habitus de minéraux (volume de minéral initial ayant évolué durant l'altération et incluant les phases secondaires) d'apparence pure (grains ne présentant pas d'assemblage de minéraux primaires) ont été triés à la main à partir de la matrice grossière (0.2 à 2 mm) du sol à différentes profondeurs (110-120 cm, 120-130 cm, 130-140 cm) ainsi que dans des blocs de roche mère non altérée (après concassage).

Pour l'horizon le plus superficiel (20-30 cm), le tri a été réalisé uniquement sur les biotites, et la distinction a été faite entre les différentes tailles de biotites :

- > 200  $\mu\text{m}$  : les biotites ont été triées comme décrit précédemment.
- 50 à 200  $\mu\text{m}$  : les biotites ont été séparées de la matrice après tamisage (50-200  $\mu\text{m}$ ) par tri magnétique.

L'évolution quantitative de la minéralogie des différents échantillons, déterminée par combinaison de différentes analyses minéralogiques, est ensuite comparée aux évolutions des concentrations et compositions isotopiques du bore.

### 2.3. Effet de la proximité de la racine et des variabilités saisonnières

Cette étude a été menée pour évaluer le comportement du bore et de ses isotopes dans des processus de pédogénèse actuelle, en les confrontant à des variations spatio-temporelles fines des conditions d'altération : la variabilité saisonnière et dans des sous-systèmes réactionnels contrastés (proximité avec la racine). Dans ce but, et à partir d'échantillons de sol déjà disponibles et étudiés par C. Collignon (Collignon, 2011 ; Collignon, *et al.*, 2011a ; Collignon *et al.*, 2011b ; Collignon, *et al.*, 2012) pour leur évolution chimique et minéralogique au cours des saisons, des échantillons de sol distinguant sol total et rhizosphérique prélevés dans le bloc II (Fig. II-2) sous hêtre (*Fagus sylvatica* L.) et épicéa (*Picea abies* (L.) Karst) en hiver et au printemps ont été sélectionnés, ces saisons montrant les plus fortes variations en teneurs des oxy-hydroxydes d'aluminium et de fer libres (Collignon, 2011). Deux profondeurs différentes ont été choisies : l'horizon superficiel (0-3 cm) et l'horizon d'accumulation du fer et de l'aluminium (10-23 cm). A partir de fosses de 80x40 cm, les différentes couches de sol sont prélevées et placées sur des bâches. Les racines dont le diamètre est inférieur à 2 mm sont ensuite retirées à la main, le sol restant et n'adhérant pas aux racines est conservé pour former le compartiment sol global (noté BS). Les racines prélevées dans chaque horizon sont ensuite secouées pour séparer le sol resté collé à celles-ci qui va constituer le sol rhizosphérique (noté R), représentant environ 1% du volume de sol total (Collignon, *et al.*, 2011a). Les échantillons sont ensuite séchés à 30°C puis tamisés à 200  $\mu\text{m}$  (terre fine) avant la poursuite des analyses chimiques

afin d'obtenir une fraction granulométrique comparable entre les différents compartiments (Turpault *et al.*, 2007).

Les concentrations et compositions isotopiques en bore obtenus sur ces échantillons sont comparés aux analyses chimiques et minéralogiques obtenues par C. Collignon (Collignon, 2011), notamment la concentration en matière organique et les résultats sur des extractions sélectives (traitement oxalate (Tamm, 1922), citrate-bicarbonate-dithionite (Mehra et Jackson, 1960), tricitrate à chaud (Tamura, 1958)) réalisées afin d'évaluer la proportion de phases reprécipitées telles que les oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium plus ou moins bien cristallisés (Mareschal, 2008 ; Collignon, 2011 ; Collignon, *et al.*, 2011a ; Collignon, *et al.*, 2012).

### 3. Méthodes d'analyses

Deux grands types d'analyses ont été effectués sur les différents échantillons : une combinaison d'analyses de caractérisation minéralogique (diffraction de rayons X, analyses thermopondérale...) et chimique (éléments majeurs et traces) afin de déterminer la minéralogie quantitative des échantillons minéraux triés et des analyses de concentrations et de compositions isotopiques de bore sur les échantillons liquides et solides.

#### 3.1. Analyses minéralogiques

Afin de déterminer l'évolution minéralogique des échantillons, plusieurs méthodes ont été combinées pour identifier les différentes phases minérales et les quantifier (Fichter, *et al.*, 1998 ; Turpault, 2006 ):

- des observations au microscope et des analyses en diffraction de rayons X pour déterminer les différents minéraux,
- des analyses thermopondérales pour quantifier certaines phases (kaolinite, gibbsite),

- des analyses des compositions chimiques de l'échantillon total par voie chimique et de chaque minéral à l'aide de la microsonde, menées sur lames minces, afin de déterminer les compositions des différentes phases minérales primaires et secondaires ,
- une quantification des phases minérales primaires et secondaires identifiées précédemment via la résolution de systèmes d'équations linéaires basées sur les mélanges des éléments chimiques provenant des différentes phases.

### **3.1.1. Observations au microscope électronique à balayage (MEB)**

Les observations des phases minérales triées au microscope électronique à balayage (MEB) ont été faites au laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg à l'aide d'un Tescan Vega II équipé d'un module d'analyses aux rayons X Edax Pegasus. Les échantillons ont été déposés sur des lames minces en verre puis recouverts d'une métallisation au carbone.

### **3.1.2. Diffraction de rayons X**

La méthode de diffraction aux rayons X a été employée pour l'identification de phases minérales majeures des différents échantillons. Les analyses ont été réalisées sur des poudres d'échantillons de minéraux. Les poudres sont déposées sur des lames de verres creusées avant d'être introduites dans le diffractomètre.

Les analyses des poudres des échantillons ont été menées sur un diffractomètre Siemens D5000 au laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA, Champenoux) équipé d'une anticathode au cuivre et d'un monochromateur graphite (30 mA, 40 KeV et la rotation du goniomètre est de 0.02°/s. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un intervalle de 1.5 à 70° (2 $\theta$ ).

### **3.1.3. Analyse thermique différentielle**

Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées au laboratoire Hydrasa de l'université de Poitiers sur un analyseur thermique TA Instrument SDT Q600 sur une masse d'environ 10 mg

d'échantillon solide (Caner *et al.*, 2011). La température est augmentée à une vitesse de 10°C/min de 25 à 1000°C tandis que la masse des échantillons est mesurée (Kissinger, 1957). Les pertes de masse à différentes température donnent des informations quantitatives quant à la minéralogie des échantillons. En effet, il est par exemple possible de quantifier la gibbsite à partir de la perte de masse entre de 250 à 285°C et la kaolinite à partir de la masse perdue entre 440 et 550°C (Dejou, 1977 ; Fichter, *et al.*, 1998).

La fraction de ces phases peut être recalculée à partir de la perte de masse suivant la formule :

$$X_i = \frac{\delta_{perte} \times 100}{\Delta_i} \quad (\text{eq. III-1})$$

$X_i$  étant la fraction de la phase  $i$  (ici kaolinite ou gibbsite) dans l'échantillon solide,  $\delta_{perte}$  la fraction de masse perdue dans la gamme de température correspondante et  $\Delta_i$  la perte au feu des phases pures, respectivement 34.6 % et 13.6 % pour la gibbsite et la kaolinite (Dejou, 1977 ; Fichter, *et al.*, 1998 ; Mareschal, 2008).

### 3.1.4. Concentrations en éléments majeurs et traces

Les échantillons de minéraux sont séchés à 110°C pendant une nuit avant d'être calcinés à 1000°C pendant 3 heures pour mesurer l'humidité et la perte au feu respectivement. 50 mg du résidu après calcination est prélevé et mélangé avec le fondant ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) avec un rapport massique fondant/échantillon de 7.5 avant d'être mis au four à 1000°C pour une durée de 30 minutes sous atmosphère protectrice d'argon, pour éviter la formation d'oxydes. Le résidu de fusion est ensuite dissous dans un mélange d'acide nitrique et de glycérine (Besnus et Rouault, 1973 ; Samuel *et al.*, 1985). Les concentrations en éléments majeurs et en traces sont ensuite mesurées respectivement par spectrométrie de masse à adsorption atomique (ICP-AES : Jobin Yvon 124 et 38+) et à source plasma (ICP-MS : Thermo Finnigan X-Series II). Les erreurs analytiques totales de l'ensemble de la procédure sont inférieures à 3% pour les éléments majeurs et 10% pour les éléments en traces ( $2\sigma$ ).

### 3.1.5. Analyse minéralogique quantitative

La minéralogie quantitative des différents assemblages minéralogiques a été déterminée par résolution d'un système d'équations linéaires, réunissant les analyses chimiques ponctuelles des différentes phases identifiées au préalable par diffraction aux rayons X ou par microscopie et les analyses chimiques totales des échantillons. La proportion de kaolinite et de gibbsite est déterminée au préalable par analyse thermique différentielle (ATD), et la contribution liée à ces deux phases est déduite de la composition chimique totale des échantillons. La détermination de la minéralogie quantitative est ensuite réalisée par résolution d'un système linéaire de n équations sur la composition résiduelle après soustraction des contributions de ces minéraux :

$$\begin{cases} A_{total} = f^i \times A_i + f^j \times A_j + \dots + f^n \times A_n \\ B_{total} = f^i \times B_i + f^j \times B_j + \dots + f^n \times B_n \\ Z_{total} = f^i \times Z_i + f^j \times Z_j + \dots + f^n \times Z_n \\ f^i + f^j + \dots + f^n = 1 \end{cases} \quad (\text{eq. III-2})$$

où  $A, B \dots Z$  sont les différentes concentrations en éléments chimiques dans l'échantillon total (total) ou dans chaque phase minérales (i, j, ...n);  $f^i, f^j$  et  $f^n$  sont les proportions des différentes phases minérales i, j et n. Les éléments chimiques sont choisis en fonction du nombre de minéraux et de leur composition chimique. Cette méthode s'est montrée adaptée à l'évaluation de la minéralogie quantitative dans plusieurs études précédentes menées dans des systèmes naturels similaires (Ezzaïm, 1997 ; Fichter, 1997 ; Fichter, *et al.*, 1998 ; Ezzaïm *et al.*, 1999 ; Mareschal, 2008 ).

## 3.2. Analyses des concentrations et des compositions isotopiques du bore

### 3.2.1. Séparation du bore des phases minérales

En géochimie isotopique, les échantillons de roches ou de minéraux sont classiquement dissous en présence d'acide fluorhydrique (HF) avant de procéder à des analyses de concentrations ou de compositions isotopiques. Dans le cas du bore, l'utilisation d'acide fluorhydrique est à proscrire,

celui-ci conduisant à la formation de  $\text{BF}_3$ , un gaz incolore extrêmement volatile à température ambiante du fait de sa symétrie particulière (Murthy, 2008). Les quelques rares études l'utilisant impliquent un protocole très lourd (Rosner *et al.*, 2003).

Le bore est donc extrait des échantillons solides (minéraux, sol) par fusion alcaline (Musashi *et al.*, 1990 ; Tonarini *et al.*, 1997 ; Chetelat, 2005 ; Cividini, 2009 ; Lemarchand *et al.*, 2012 ). Le fondant utilisé est le  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Normapure® Merck, ayant une température de fusion de  $891^\circ\text{C}$ ). Le rendement de la méthode, évalué par mesure répétée d'un standard de roches (JB-2, un basalte tholéitique du volcan de O-shima au Japon ayant une concentration certifiée de  $30 \mu\text{g B/g}$ ), est inférieur à 100%, mais reste néanmoins suffisamment reproductible pour être corrigé ( $75.5\% \pm 4\%$ ,  $n=11$ ,  $2\sigma$  (Cividini, 2009)). A l'origine de ce rendement, une perte de bore par volatilisation pendant la procédure est suspectée. Néanmoins, cette méthode permet une mesure très reproductible de la composition isotopique des échantillons ( $\pm 0.5 \text{ ‰}$ , (Chetelat, 2005 ; Cividini, 2009)), aucun fractionnement isotopique n'étant observé lors de la mesure répétée du standard JB-2 ( $6.92 \text{ ‰} \pm 0.54$ ,  $2\sigma$  ;  $n=16$ ) (Cividini, 2009) et cette étude) par rapport aux valeurs de la littérature ( $7.33 \text{ ‰} \pm 0.37$ ,  $2\sigma$  ;  $n=14$ ) (Tamm, 1922). Un facteur correctif de 1.245 est appliqué lors des mesures de concentration des échantillons pour corriger de la perte systématique de bore liée à la fusion alcaline, propageant une erreur supplémentaire de 4% sur la mesure de concentration.

Pour la procédure de fusion alcaline, une masse de 50 mg d'échantillon réduit en poudre fine est utilisé et le rapport fondant/échantillon est de 5/1 (250 mg de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Cette masse d'échantillon est choisie pour minimiser l'impact de la contribution du bore apporté par le fondant, la contamination totale de la procédure de fusion alcaline est inférieure à  $34.3 \pm 5 \text{ ng}$  ( $n=9$ ,  $2\sigma$ ) et est négligeable devant la masse de bore contenue dans les échantillons (supérieure à  $1 \mu\text{g}$  pour des échantillons ayant une concentration supérieure à  $20 \mu\text{g B/g}$ ).

Après pesée, le mélange fondant/échantillon est broyé en une poudre fine et homogène à l'aide d'un mortier et un pilon en agate, puis placé dans un four à  $950^\circ\text{C}$  dans des creusets en platine et or

pendant 15 min (décomptées à partir du retour à une température supérieure à 900°C après fermeture du four).

Le résidu de fusion est ensuite repris dans 2 mL d'eau ultra pure, passé aux ultrasons à 65°C pendant 30min, et enfin centrifugé pendant 30 min à 4000 tr/min. Le surnageant est prélevé, puis l'opération est répétée 3 fois avec 1 mL d'eau cette fois-ci sur le solide restant dans le fond du tube. A la fin de cette étape de désorption, 96 à 99% du bore initial est récupéré (Chetelat, 2005). La mesure à l'ICP-MS de la concentration dans le solide résiduel repris à l'acide chlorhydrique vient confirmer ce résultat (la quantité de bore dans le résidu solide de fusion étant négligeable).

La totalité du bore contenu dans l'échantillon est donc contenu au final dans 5 mL de solution dont le pH est très basique (> 12), dont une aliquote de 0.5 mL sera prélevé puis dilué 10 fois pour une mesure de concentration. Pour les mesures de compositions isotopiques du bore, en fonction de la concentration mesurée, un volume correspondant à 250 ng de bore de l'échantillon est ensuite prélevé et dilué également 10 fois afin d'éviter la réprécipitation de carbonate pendant la purification chimique.

### 3.2.2. Concentration en bore

La mesure de concentration du bore dans les échantillons se fait par spectrométrie de masse à source plasma (ICPMS). Les tubes qui servent à recueillir les échantillons pour l'analyse sont lavés successivement avec de l'eau ultra pure, de l'acide chlorhydrique 6N puis rincés de nouveau à l'eau ultra pure. Le signal résiduel mesuré après rinçage des tubes dans de l'eau ultra pure est inférieur à la limite de détection de la procédure (environ 0.3 µg B/L).

Pour calculer les concentrations à partir de l'intensité du signal mesuré par les collecteurs de l'ICPMS, il est nécessaire de faire une calibration, afin de pouvoir opérer la conversion signal/concentration (Fig. II-4). Pour ce faire, une série de solutions étalons dont la concentration en bore est très

précisément connue sont préparées au préalable à partir d'acide borique en poudre et d'eau ultra pure (0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 et 500  $\mu\text{g B/L}$ ).

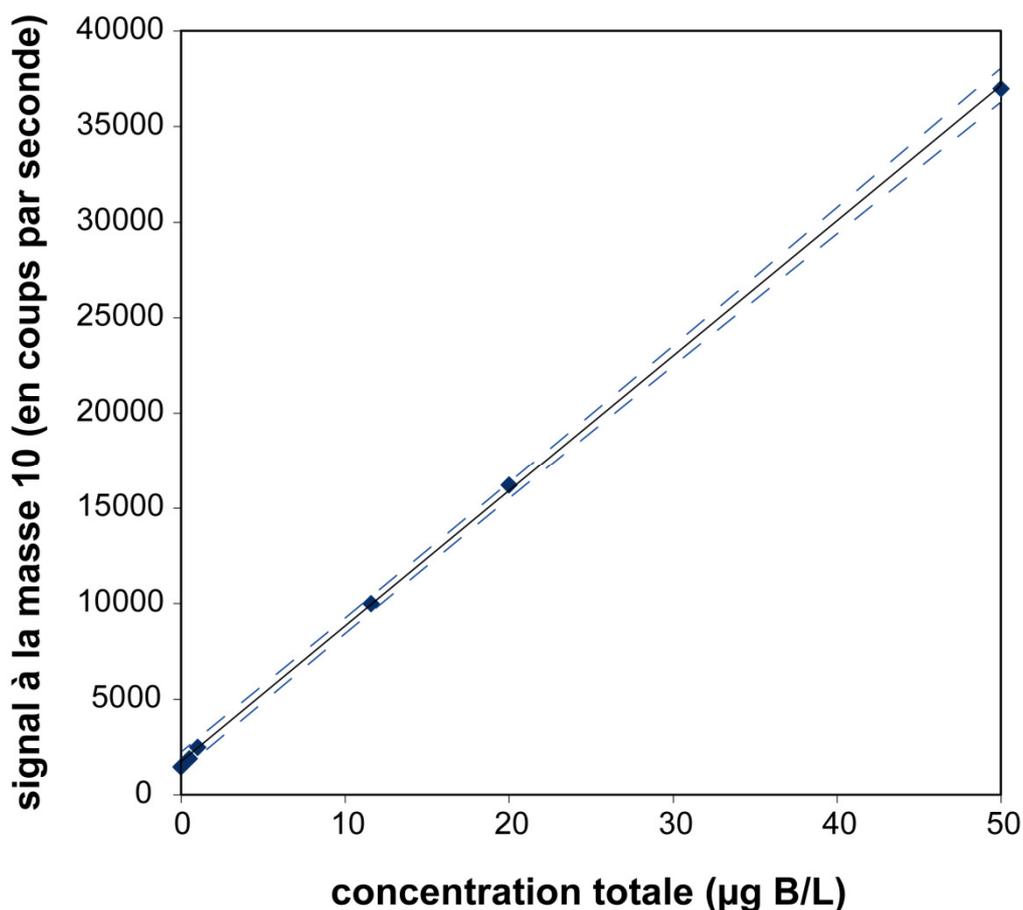


Figure II-4 : exemple de droite de calibration obtenue avec une série de solutions étalons de 0.5, 1, 10, 20 et 50  $\mu\text{g B/L}$ .

Une gamme de concentrations comprenant 5 solutions étalons parmi la gamme complète disponible est ensuite retenue et est mesurée en début de séquence de mesure. Les valeurs choisies dépendent de la concentration et du type d'échantillons, afin de minimiser l'erreur sur la conversion (Fig. II-5) : pour les échantillons peu concentrés (eaux de rivières, désorption de surfaces minérales,...) une gamme de calibration de 0 à 50 voire de 0 à 20  $\mu\text{g B/L}$  est utilisée, alors que pour les échantillons plus concentrés (minéraux) une gamme plus étendue est choisie (0 à 200 ou 0 à 500  $\mu\text{g B/L}$ ). Pour la mesure de concentration des échantillons après fusion alcaline, une quantité égale de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  à celle

présente dans les échantillons est ajoutée, pour que la matrice des différentes solutions soit comparable.

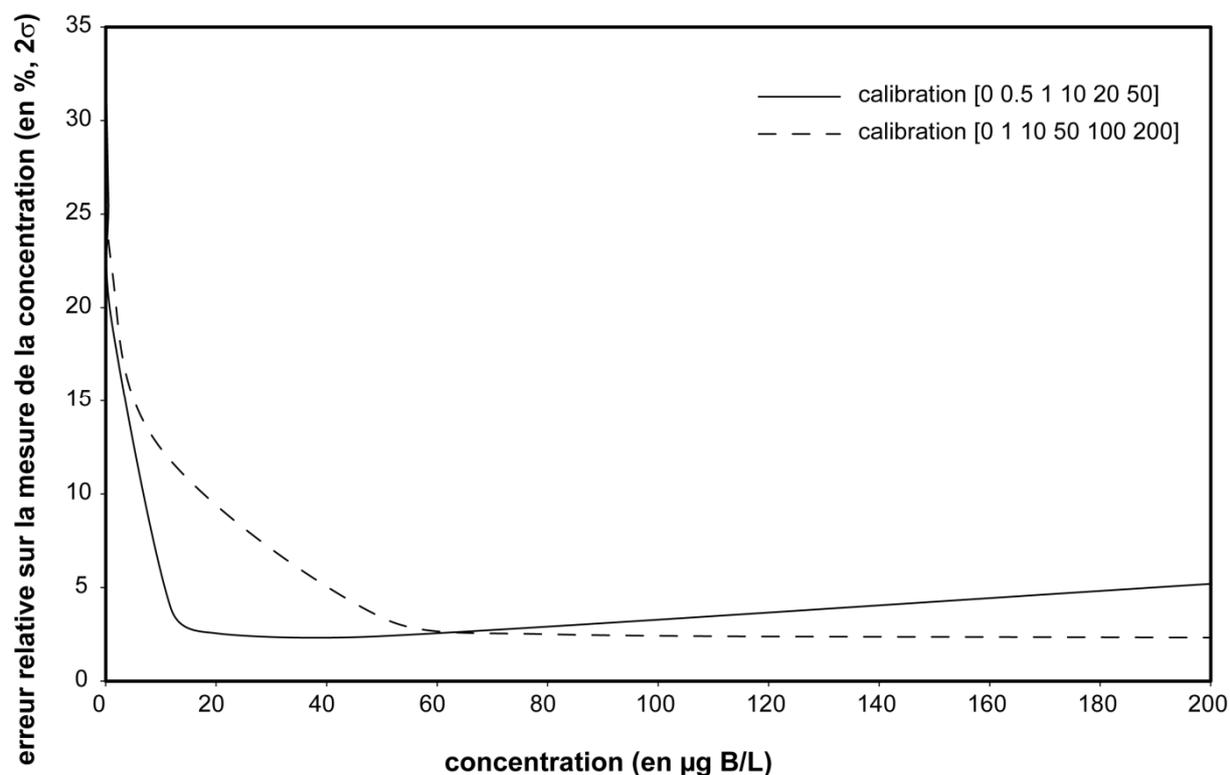


Figure II-5 : évolution de l'erreur relative (en % sur la concentration,  $2\sigma$ ) lors d'une mesure de concentration en B par spectrométrie de masse à source plasma en fonction de la série de solutions étalons utilisée.

L'intensité de l'émission mesurée par les collecteurs dépend de la quantité de bore présente en solution mais également de fluctuations instrumentales (liées à l'instrument lui-même ou à la matrice des échantillons, qui peut inhiber le signal global) qui peuvent être corrigées par la mesure d'un standard interne (Lehn *et al.*, 2003).

L'élément chimique choisi comme standard interne doit remplir deux conditions 1) être très faiblement concentré dans les échantillons naturels, de sorte qu'une augmentation du signal en standard ne soit pas lié à une contribution de l'échantillon, et 2) avoir une énergie d'ionisation voisine de celle du bore. Le candidat retenu ici est le Rhodium, qui possède une énergie d'ionisation d'environ 7,4589 eV (contre 8,298 eV pour le bore) et qui se retrouve en concentrations

extrêmement faibles dans les échantillons naturels. Une solution de 20  $\mu\text{g Rh/L}$  est donc injectée en continu avec les échantillons, et ce durant toute la durée de l'expérimentation.

La concentration en bore des échantillons est finalement mesurée d'après le signal obtenu à la masse 10, le pic à la masse 12 du carbone pouvant interférer sur celui à la masse 11 dans les échantillons contenant beaucoup de carbone (notamment les échantillons après fusion alcaline).

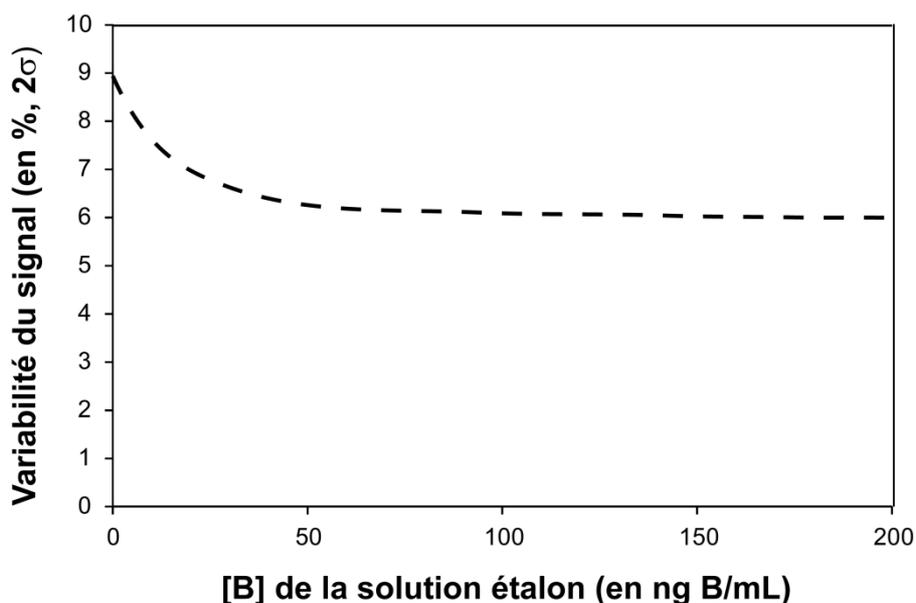


Figure II-6 : variabilité en pourcent du signal de la droite de calibration en fonction de la concentration des solutions étalons.

La séquence de mesure est ensuite programmée de telle façon à intercaler une solution étalon tous les deux échantillons, afin de pouvoir suivre dans le temps la variation de la gamme de calibration et de corriger de cet effet (Fig. 6). L'injection de mannitol dans le circuit après chaque échantillon a pour objectif de complexer le bore à l'intérieur de l'appareil de mesure et donc de limiter toute contamination de l'échantillon précédent sur le suivant, suivie d'une mesure du signal résiduel par passage d'eau ultra pure (Fig. II-7). Un programme réalisé à l'aide du logiciel Matlab a été créé afin de traiter de façon rapide le grand nombre de résultats obtenus après une session de mesures à l'ICPMS. Le programme corrige des fluctuations instrumentales le signal enregistré pour un

échantillon à l'aide du standard interne de rhodium (gain), du bruit de fond (signal mesuré à partir de l'eau ultra pure), et extrapole ensuite la concentration en bore à partir de la droite de calibration.

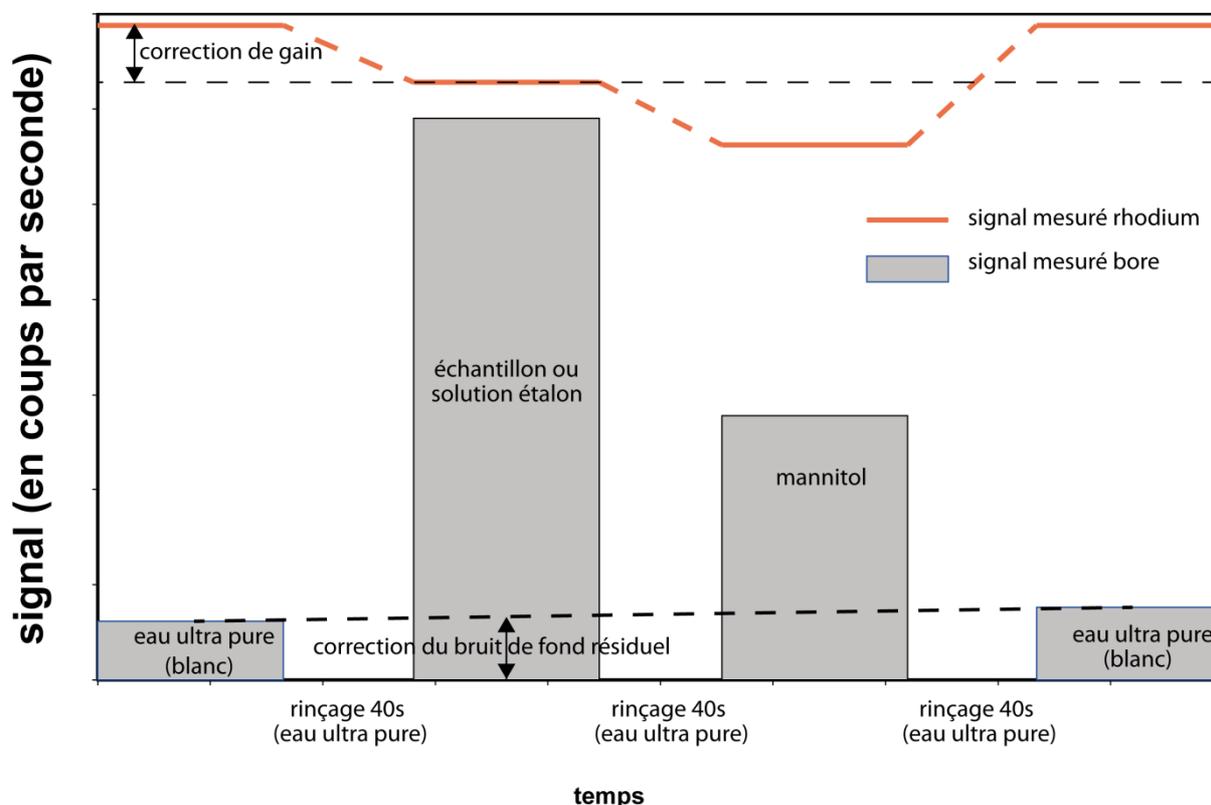


Figure II-7 : séquence-type de mesure à l'ICP-MS. L'écart entre la valeur de signal mesuré pour le rhodium dans l'eau ultra pure et l'échantillon correspond au coefficient de correction du gain. Le bruit de fond est interpolé entre deux mesures de signal résiduel dans de l'eau ultra pure encadrant chaque échantillon ou solution étalon.

L'erreur totale sur la mesure de concentration en bore pour des échantillons liquides (solutions de lessivage par exemple) est inférieure à 5% ( $2\sigma$ ) pour les concentrations supérieures à 4  $\mu\text{g B/L}$  et inférieure à 8% ( $2\sigma$ ) pour les échantillons après fusion alcaline (Cividini, 2009).

### 3.2.3. Mesures de compositions isotopiques du bore

Durant cette thèse, les techniques analytiques ont évolué avec l'acquisition par le Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg d'un spectromètre de masse à source plasma à multi-collections (MC-ICP-MS), qui offre une précision de mesure similaire à celle de la méthode préalablement mise en place (par thermo-ionisation positive), mais avec des avantages certains (discutés dans ce chapitre). La précision des différentes méthodes est comparée dans la Fig. II-8

(Foster *et al.*, 2006). Les mesures de compositions isotopiques de bore de ce travail de thèse ayant été réalisées d'abord par thermo-ionisation positive (P-TIMS Thermo Finnigan Triton) puis sur le nouveau spectromètre de masse (MC-ICP-MS Thermo Finnigan Neptune), les deux techniques seront présentées dans un premier temps avec les phases de purification chimique associées, avant de comparer entre eux les résultats obtenus via les deux méthodes.

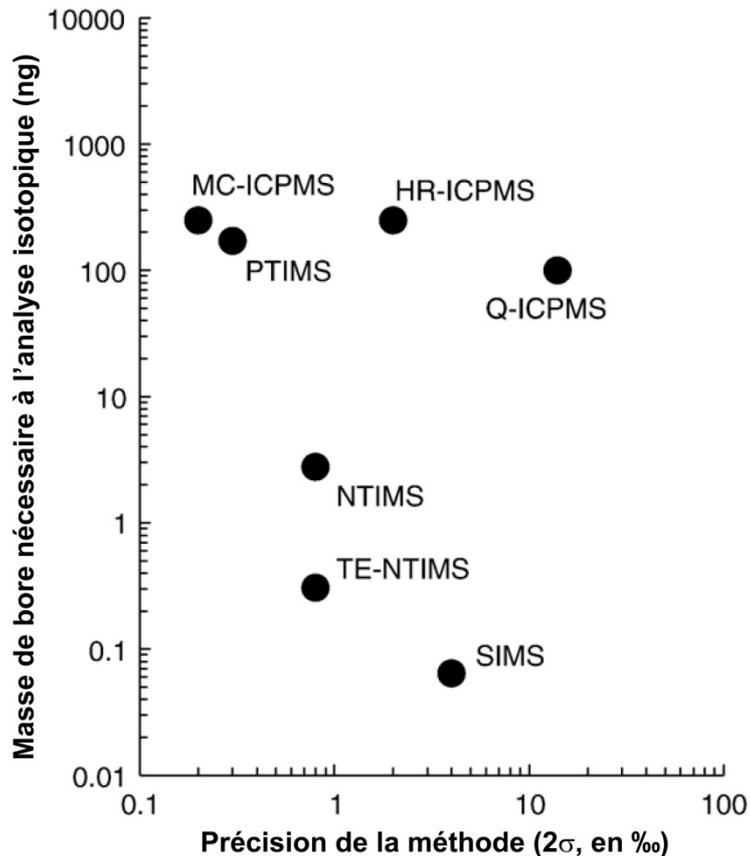


Figure II-8 : comparaison de la précision et de la masse nécessaire pour une mesure de rapport isotopique pour les différentes méthodes analytiques de mesure de composition isotopique du bore. MC-ICP-MS : spectrométrie de masse à source plasma multi-collection ; P-TIMS : spectrométrie de masse par thermo-ionisation positive ; N-TIMS : spectrométrie de masse par thermo-ionisation négative ; TE-N-TIMS : spectrométrie de masse par thermo-ionisation négative à évaporation totale ; HR-ICPMS : spectrométrie de masse à source plasma à collection unique haute résolution ; Q-ICP-MS : spectrométrie de masse à source plasma à collecteur unique quadripolaire ; SIMS : spectrométrie de masse à ionisation secondaire.

### 3.2.3.1. Mesure par thermo-ionisation positive (P-TIMS)

Pour pouvoir analyser par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (P-TIMS) la composition isotopique du bore présent dans les solutions, il faut dans un premier temps procéder à une

---

purification chimique et une préconcentration de celui-ci. Les solutions naturelles contiennent de nombreuses espèces chimiques différentes, ainsi que de la matière organique, et le bore n'est présent qu'en très faibles concentrations ( $< 10 \mu\text{g/L}$ ). Nous allons donc introduire un volume de solution dans 3 colonnes successives contenant de la résine Amberlite IRA-743, une résine spécifique au bore synthétisée à partir de groupements sorbitol fixés sur un squelette en polystyrène. Cette résine présente un très fort coefficient de partage avec le bore pour des valeurs de pH neutre à basique. La résine comporte également une fonction amine qui lui donne des propriétés échangeuses d'anions et qui retiennent les complexes organiques. Le volume de solution introduite est variable suivant les échantillons et est calculé dans le but d'obtenir idéalement en fin de procédure une masse de 250 ng de bore (voir Table II-2 pour le détail du protocole). Trois étapes successives sont nécessaires sur des volumes de résines de plus en plus faibles (50  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$  et 3  $\mu\text{L}$ ) afin de purifier et concentrer le bore des échantillons dans un volume de solution le plus faible possible (40  $\mu\text{L}$ ).

Le maximum d'affinité du bore pour la résine se situant à un pH de 8.5 (Lemarchand *et al.*, 2002 ; Baek *et al.*, 2007 ), le pH des échantillons est ajusté à l'aide d'une solution de NaOH purifiée au préalable par un passage sur la résine Amberlite IRA-743. Un pH compris entre 8 et 9 est donc une bonne valeur (l'évaluation du pH durant l'ajustement s'effectue à l'aide d'une bandelette pH). L'ajustement du pH est une étape cruciale de la chimie puisqu'elle détermine la capacité de la résine à retenir ou à libérer le bore.

Table II-2 : protocoles de purification chimique pour mesure isotopique du bore par P-TIMS.

<i>Amberlite IRA-743 50 µL</i>		
<b>Conditionnement</b>	H <sub>2</sub> O	1 x 100 µL 2 x 200 µL
<b>Introduction</b>	échantillon ≈ 9	≤ 500 mL
<b>Lavage</b>	H <sub>2</sub> O	1 x 50 µL 2 x 100 µL
	NaCl 0.5 N	1 x 50 µL 2 x 100 µL
	H <sub>2</sub> O	1 x 50 µL 2 x 100 µL
<b>Elution</b>	HCl 0.1 N	1 x 100 µL 2 x 200 µL
<b>Ajustement du pH</b>	NaOH 0.5 M purifiée	≈ 100 µL
<i>Amberlite IRA-743 10µL</i>		
<b>Conditionnement</b>	H <sub>2</sub> O	2 x 100 µL
<b>Introduction</b>	échantillon ≈ 9	≈ 600 µL
<b>Lavage</b>	H <sub>2</sub> O	50 µL
	NaCl 0.5 N	50 µL
	H <sub>2</sub> O	2 x 50 µL
<b>Elution</b>	HCl 0.1 N	2 x 50 µL
<b>Ajustement du pH</b>	NaOH 0.5 N purifiée	≈ 20 µL
<i>Amberlite IRA-743 3µL</i>		
<b>Conditionnement</b>	H <sub>2</sub> O	3 x 20 µL
<b>Introduction</b>	échantillon ≈ 9	≈ 120 µL
<b>Lavage</b>	H <sub>2</sub> O	2 x 20 µL
<b>Elution</b>	HCl 0.2 N	2 x 20 µL

En fin de procédure de purification du bore, la solution résiduelle est placée dans le bouchon du bécher Savillex® conique de 5 mL et mis sur plaque chauffante à 75°C pour une durée de 10 à 15h. Les bords du Savillex® sont recouverts de papier aluminium, à l'exception de la pointe, afin que la goutte se condense dans la pointe du cône restée froide. Cette phase, appelée micro sublimation, a pour objectif de séparer complètement le bore de la matière organique, qui peut créer une interférence isobare (CNO<sup>-</sup>) à la masse correspondant au <sup>10</sup>B s'il en reste des traces sur le filament (Gaillardet *et al.*, 2001). Ce résidu organique va rester dans le bouchon, et le bore va s'évaporer puis se condenser dans la goutte condensée à la pointe du Savillex®. Pour favoriser la condensation dans la pointe, la totalité du Savillex® à l'exception de la pointe est emballée dans du papier aluminium avant d'être posé sur la plaque chauffante

A la fin de cette étape, les béchers Savillex® sont retirés de la plaque chauffante et ouverts après quelques minutes de refroidissement pour éviter un dégazage par décompression qui pourrait entraîner du bore à l'état gazeux ou sous forme d'aérosols. Ils sont ensuite retournés pointe en bas et remis sur la plaque chauffante à 60°C pendant 1h30, pour évaporer la goutte résiduelle, en surveillant régulièrement et attentivement pour éviter que l'échantillon ne se retrouve sec et ne subisse un fractionnement isotopique lié à l'évaporation du bore. A la fin de ce processus, il ne reste que des cristaux d'acide borique dans la pointe du bécher.

Il est important de contrôler à cette étape l'aspect des cristaux à l'aide d'un microscope, afin de déterminer si la procédure de purification s'est correctement déroulée (quantité suffisante de bore, et/ou présence d'autres cristaux, tels que des cristaux de sel, qui pourraient biaiser la mesure au P-TIMS).

Les résidus secs contenus dans la pointe du bécher sont ensuite repris dans une solution contenant 1 µL de mannitol (55 nmol/µL), 1 µL de CsOH (31 nmol/µL) et 1µL d'HCl (0.1 M). Les échantillons sont ensuite déposés sur des filaments de Tungstène (pureté 99.99%) de 25 µm d'épaisseur et 0.8 mm de largeur. Ceux-ci auront été dégazés au préalable par application d'un courant de 4 A pendant 2 h sous vide ( $10^{-7}$  torr).

Dans un premier temps, 1 µL d'une solution de graphite (13 mg/g de graphite dans une solution de 80 % d'éthanol et 20 % d'eau) est déposé sur le filament de tungstène préalablement dégazé sous vide. Avant que le graphite ne soit totalement sec, l'échantillon commence à être déposé sur le filament. Les 3 µL de solution contenant l'échantillon sont déposés en 5 minutes avant une ultime étape de séchage de 10 minutes.

Les filaments sont ensuite introduits dans un spectromètre de masse à thermo-ionisation. Durant ce travail de thèse, deux spectromètres de masse différents à thermo-ionisation (TIMS) ont été utilisés (VG Sector et Thermo Finnigan Triton).

Les filaments sont ensuite préchauffés graduellement (1 A à 0.2 A/min, 1.7 A à 0.14 A/min puis 2 A à 0.06 A/min). La recherche du signal se fait sur un multiplicateur d'électron situé en position centrale. Une fois que le signal a atteint une intensité suffisante, la mesure est réalisée sur une cage de Faraday latérale (mode dynamique) ou deux cages dans le cas du Thermo Finnigan Triton (mode statique). Ce spectromètre de masse a subi une modification de la carte électronique contrôlant le champ magnétique pour pouvoir mesurer des masses supérieures à 300 UMA. Les paramètres techniques des deux méthodes sont comparés dans la table II-3.

*Table II-3: comparaison des paramètres techniques des deux méthodes d'analyses par thermo-ionisation positive employées.*

	<b>VG Sector</b>	<b>T-F Triton</b>
<b>Méthode d'acquisition des données</b>	Dynamique	Statique
<b>Bruit de fond (V)</b>	0.007	< 0.001
<b>Signal moyen pour 250 ng B (V)</b>	0.2	2
<b>Durée d'analyse totale (min)</b>	120	30
<b>Intensité filament (mA)</b>	2100	1800

Sur le VG Sector, l'acquisition se fait en 10 blocs de 10 cycles chacun. La mesure étant faite sur une seule cage de Faraday, un cycle correspond successivement à une mesure du bruit de fond de la cage, une mesure du signal à la masse 308 ( $\text{CS}_2^{10}\text{BO}_2$ ), une mesure du signal à la masse 309 ( $\text{CS}_2^{11}\text{BO}_2$ ). La mesure du rapport isotopique sur le Thermo Finnigan Triton étant réalisée en statique (le bore 10 et 11 sont mesurés simultanément sur deux cages différentes), le cycle de mesure ne comporte qu'une mesure directe du rapport isotopique.

Des standards ont également été introduits dans les colonnes afin de valider la procédure chimique par comparaison avec des standards en dépôt direct. Les valeurs obtenues après application de la procédure chimique sont identiques à celles obtenues par dépôt direct. La reproductibilité de la procédure est de 0.4 ‰ ( $\pm 2\sigma$ , n=28).

### 3.2.3.2. Mesure par spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS)

La procédure de mesure de la composition isotopique du bore par spectrométrie à source plasma multi-collection (MC-ICP-MS) étant beaucoup moins sensible à la présence de matière organique ainsi qu'à la présence d'éléments de la famille des alcalino-terreux (pouvant se substituer au Cs dans la molécule  $\text{CsBO}_2^+$  et donc diminuer le signal tout en créant des ions de composition isotopique en B différente), la méthode de purification chimique a été simplifiée par rapport à celle employée pour les méthodes en P-TIMS (voir table II-4).

Table II-4 : protocoles de purification chimique pour mesure isotopique du bore par MC-ICP-MS.

<i>Amberlite IRA-743 50 <math>\mu\text{L}</math></i>		
<b>Conditionnement</b>	$\text{H}_2\text{O}$	1 x 100 $\mu\text{L}$ 2 x 200 $\mu\text{L}$
<b>Introduction</b>	échantillon $\approx 9$	$\leq 500$ mL
<b>Lavage</b>	$\text{H}_2\text{O}$	1 x 50 $\mu\text{L}$ 2 x 100 $\mu\text{L}$
	$\text{NaCl}$ 0.5 N	1 x 50 $\mu\text{L}$ 2 x 100 $\mu\text{L}$
	$\text{H}_2\text{O}$	1 x 50 $\mu\text{L}$ 2 x 100 $\mu\text{L}$
	$\text{HCl}$ 0.1 N	1 x 100 $\mu\text{L}$ 2 x 200 $\mu\text{L}$
<b>Elution</b>	$\text{HCl}$ 0.1 N	1 x 100 $\mu\text{L}$ 2 x 200 $\mu\text{L}$
<b>Ajustement du volume</b>	$\text{HNO}_3$ 0.5 N	2000 $\mu\text{L}$

Seule la première étape correspondant au passage de l'échantillon sur les colonnes contenant 50  $\mu\text{L}$  de résine Amberlite IRA-743 est nécessaire (voir annexe II-1B). A la fin de la purification, la totalité du bore introduit initialement dans la colonne contenant la résine échangeuse d'ions est contenue dans 0.5 mL d'acide chlorhydrique 0.1 N.

Ce volume est dilué avec 2 mL d'acide nitrique 0.5 N, afin d'obtenir une solution d'une concentration d'environ 100  $\mu\text{g}$  B/L. La même procédure de purification chimique est également appliquée à 1  $\mu\text{g}$  de solution standard NIST 951, le volume étant complété jusqu'à 10 mL afin d'obtenir également une solution avec une concentration d'environ 100  $\mu\text{g}$  B/L.

Le facteur limitant la précision de la mesure de rapports isotopiques par les méthodes de spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) est l'instabilité de la source (G. Heumann *et al.*, 1998 ; Halliday *et al.*, 1998). Les mesures des faisceaux d'ions étant réalisées séquentiellement, une variation dans le temps de la source ionique influe sur la précision des rapports isotopiques. Dans un spectromètre de masse à source plasma multi-collection, les différents faisceaux d'ions sont détectés simultanément, ce qui permet de s'affranchir de leurs fluctuations éventuelles. Les précisions des mesures isotopiques du bore obtenues par cette méthode sont équivalentes à celles des méthodes par thermo-ionisation (Foster, *et al.*, 2006), et l'intérêt pour cette technique analytique grandit depuis le début des années 1990 (Walder et Freedman, 1992), le principal avantage en comparaison aux méthodes de thermo-ionisation (P-TIMS) étant un gain de temps évident puisque le dépôt sur filament et l'introduction dans la source ne sont plus nécessaires. La purification chimique est également simplifiée et est moins cruciale, les signaux étant mesurés aux masses 10 et 11 (pas d'interférences isobariques comme en P-TIMS).

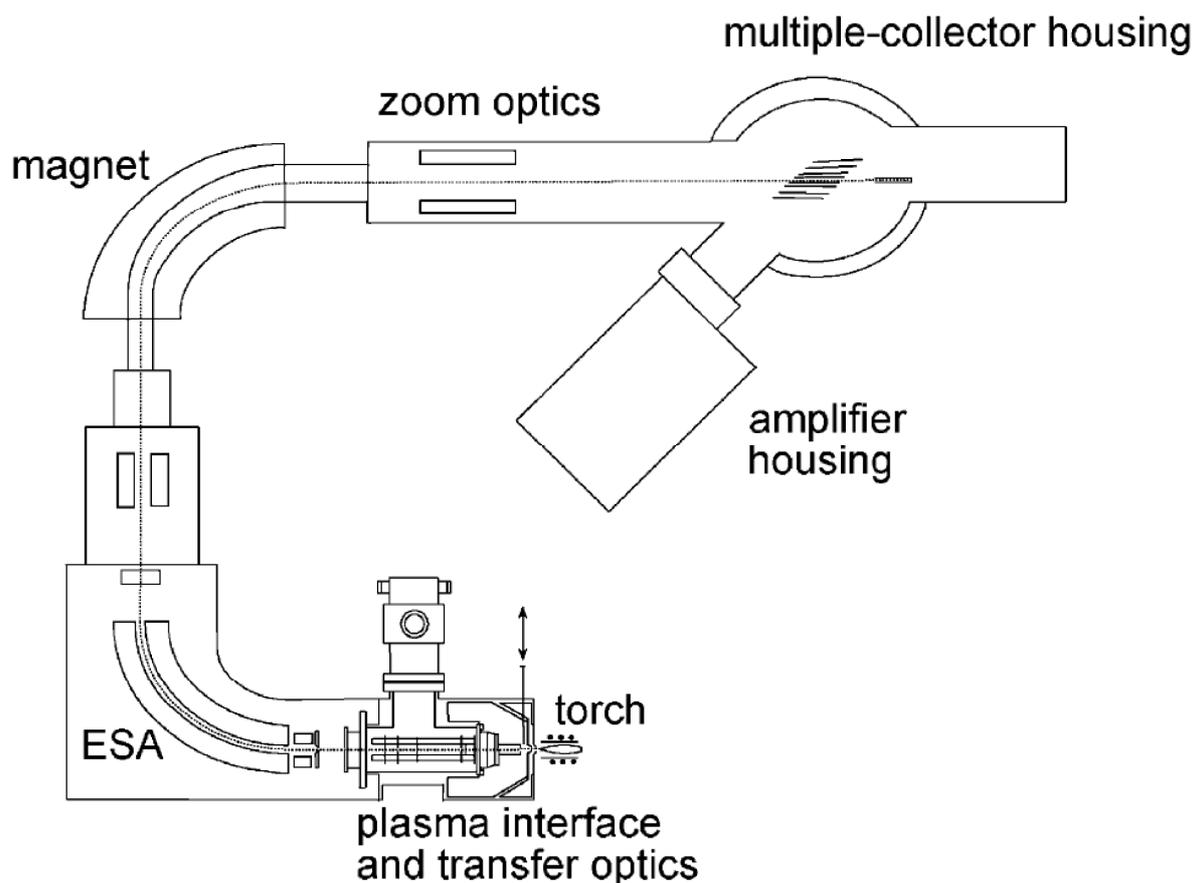


Figure II-9 : schéma de principe d'un spectromètre de masse à source plasma multi-collection (Gäbler, 2002).

L'échantillon liquide est introduit dans le plasma d'argon via un nébuliseur micro-concentrique en téflon et une chambre cyclonique en quartz. Le faisceau d'ion est ensuite focalisé et accéléré par une série de plaques métalliques (hexapole) entre lesquelles est appliquée une forte différence de potentiel avant de passer dans l'aimant (Fig. II-9 (Gäbler, 2002)). Celui-ci va séparer les différents ions du faisceau en fonction de leur rapport masse/charge (Albarède et Beard, 2004):

$$\frac{M}{e} = \frac{\rho^2 B^2}{2V} \quad (\text{eq. II-3})$$

$\rho$  étant le rayon dévié,  $B$  la valeur du champ magnétique et  $V$  le potentiel électrique.

Enfin, un jeu de cages de Faraday, positionné dans la trajectoire des faisceaux des différents isotopes mesurés, collecte les différents faisceaux d'ion et les convertit en signal électrique.

Les paramètres de mesure de rapports isotopiques de bore par MC-ICP-MS sont indiqués dans la table II-5.

Table II-5 : paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse à source plasma multi-collection (MC-ICP-MS, Neptune).

<b>RF power</b>	1400W
<b>Air cooling gas flow rate</b>	15 L/min
<b>Ar sample gas flow rate</b>	0.9 L/min
<b>Ar auxiliary gas flow rate</b>	0.9 L/min
<b>Accerleration voltage</b>	10 kV
<b>Nebuliser type</b>	PFA-50
<b>Spray chamber type</b>	double Scott/cyclonic spray chamber
<b>Uptake rate</b>	50 µL/min
<b>Typical sensitivity for B</b>	~8V/ppm

Le principal inconvénient de la mesure par MC-ICP-MS est le biais de masse systématique lié à la variabilité dans le temps de paramètres instrumentaux (température et composition du plasma par exemple). La précision des mesures isotopiques dépend donc de la capacité à s'affranchir de ce biais de masse. Pour ce faire, la mesure du rapport isotopique dans chaque échantillon est encadrée par deux mesures du rapport d'un échantillon standard (méthode dite de « standard-bracketing »). Le rapport vrai peut ainsi être corrigé du biais de masse en utilisant une loi exponentielle de fractionnement isotopique (Russell *et al.*, 1978 ; Shen *et al.*, 2002 ):

$$R_{vrai} = R_{mesuré} \times \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^\beta \quad (\text{eq. II-4})$$

$R_{vrai}$  et  $R_{mesuré}$  sont respectivement les rapports isotopiques vrais et mesurés dans le standard (ici le standard NIST SRM 951),  $m_1/m_2$  est le rapport des masses des deux isotopes ( $m_1 = 11.0093055$  et  $m_2 = 10.012937$ ) et  $\beta$  le facteur de correction du biais de masse.

Ce facteur évoluant lentement dans le temps durant les sessions d'analyses (Fig. II-10). Une valeur moyenne  $\beta$  calculée de la mesure de deux standards successifs (a et b) est utilisée pour corriger le biais de masse lors de la mesure des échantillons :

$$R_{vrai} = R_{mesuré} \times \frac{m_1^{((\beta_a + \beta_b)/2)}}{m_2} \quad (\text{eq. II-5})$$

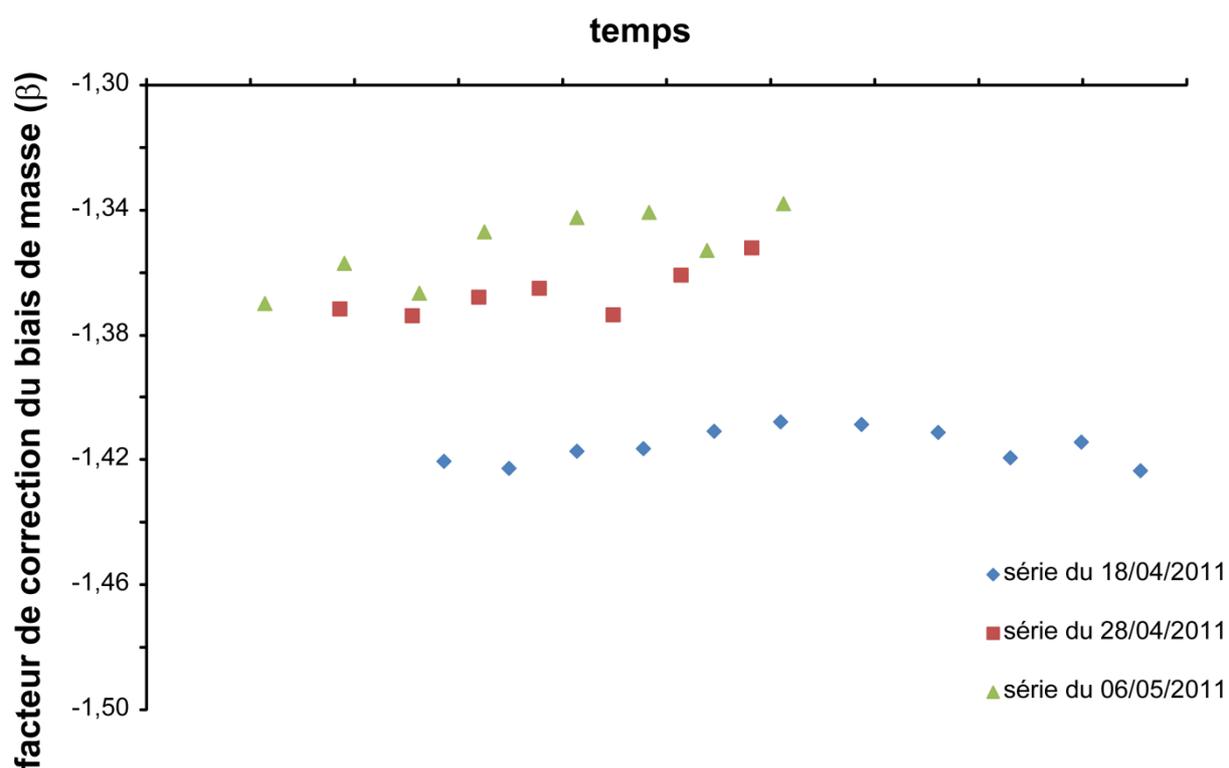


Figure II-10 : évolution durant le temps des journées d'analyses du paramètre de correction du biais de masse  $\beta$  pour trois séries de mesures différentes.

Le bore ayant un effet mémoire important, une étape de rinçage à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 0.5 N est nécessaire entre deux mesures de rapport isotopique (Guerrot *et al.*, 2011). La

durée de ce rinçage a été fixée à 20 minutes, ce qui correspond à un signal résiduel de bore d'environ 30 mV pour un signal de près de 1 V lors du passage des échantillons avec une concentration de 100 µg B/L (rapport signal/bruit entre 20 et 30). Les techniques d'injection directe (d-DIHEN) pour la mesure de compositions isotopiques du bore par MC-ICP-MS sont prometteuses et permettent de s'affranchir des problèmes de rinçage (le temps de rinçage diminue à moins de 2 minutes par cette méthode) tout en offrant une précision de mesure supplémentaire (Louvat *et al.*, 2011), mais, faute de temps, n'ont pu être développées au cours de cette thèse.

Le signal résiduel lors de la mesure de chaque échantillon n'étant pas négligeable, il est mesuré systématiquement avant chaque échantillon et déduit du signal mesuré pour chaque isotope :

$$R_{vrai} = \frac{{}^{11}B_{éch.} - {}^{11}B_{rés.}}{{}^{10}B_{éch.} - {}^{10}B_{rés.}} \times \frac{m_1 \left( \frac{\beta_a + \beta_b}{2} \right)}{m_2} \quad (\text{eq. II-6})$$

La séquence de mesure comporte 50 cycles successifs de mesure simultanée du signal à la masse 10 et 11, correspondant à une erreur commise sur la mesure (reproductibilité interne) inférieure à 0.3 %. La reproductibilité à long terme quant à elle est vérifiée à chaque session de mesure par l'analyse systématique en début de séquence d'un échantillon d'eau de mer, et est évaluée à +/- 0.61 % (2σ, n=17), ce qui est à peine supérieur à la précision obtenue par mesure avec les méthodes de thermo-ionisation positive.

### 3.2.3.3. Comparaison des deux techniques analytiques

Plusieurs échantillons ont été mesurés à la fois par la méthode P-TIMS et la méthode MC-ICP-MS afin d'évaluer la comparabilité des deux techniques analytiques (Fig. II-11). Les mesures obtenues via MC-ICP-MS sont systématiquement inférieures de 0.82 ‰ à celles obtenues en P-TIMS, différence dont on ignore encore l'origine. Cette différence systématique est négligeable devant la variabilité des échantillons naturels (jusqu'à 100 ‰), mais la cause reste à déterminer.

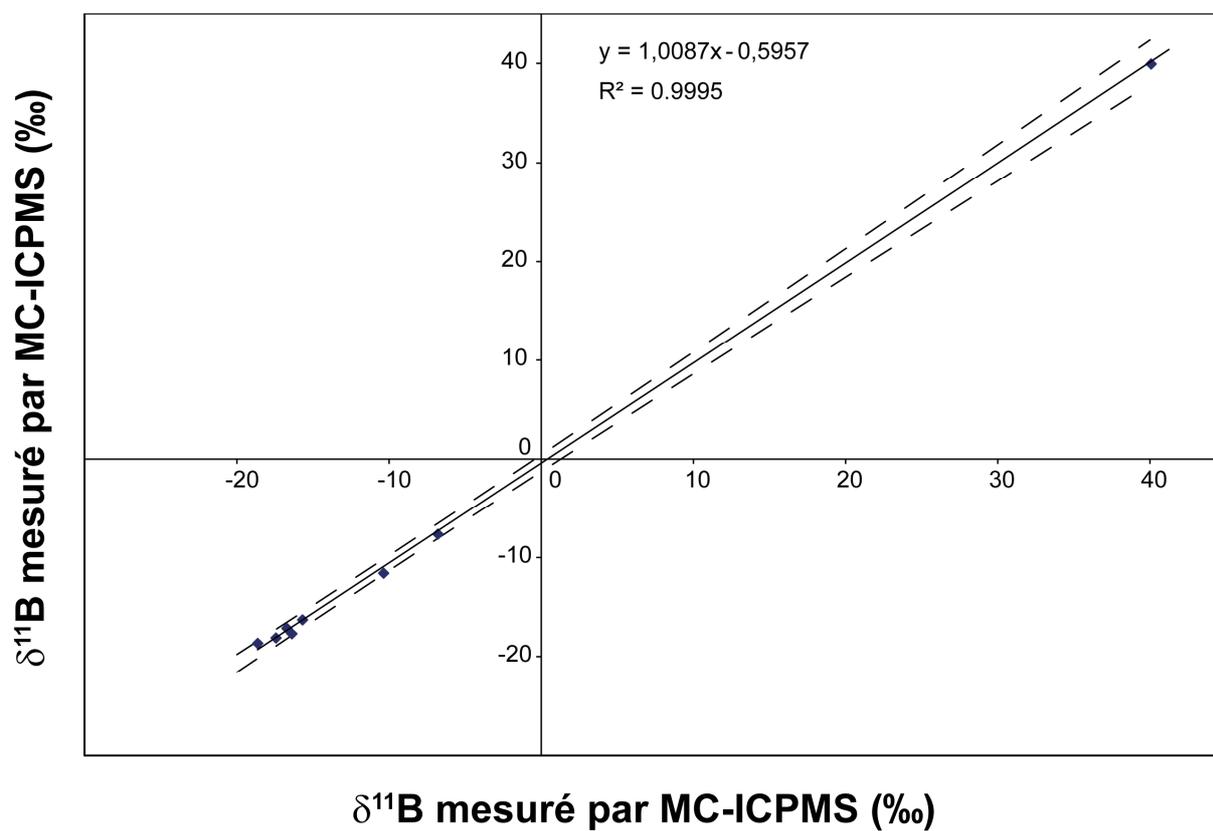


Figure II-11 : inter-comparaison entre les mesures de composition isotopique par la méthode MC-ICP-MS (en abscisse) et la méthode P-TIMS (en ordonnée).

Les compositions isotopiques de bore mesurées par les deux techniques analytiques sont donc comparables entre elles.

## 4. Références bibliographiques

- Albarède, F. and B. Beard.** 2004. "Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 113-52.
- Baek, K.-W.; S.-H. Song; S.-H. Kang; Y.-W. Rhee; C.-S. Lee; B.-J. Lee; S. Hudson and T.-S. Hwang.** 2007. "Adsorption Kinetics of Boron by Anion Exchange Resin in Packed Column Bed." *Journal of industrial and engineering chemistry*, 13(3), 452-56.
- Barnhisel, R.I. and P.M. Bertsch.** 1989. "Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite." *Soil science Society of America, Book Series*, 1, 729-88.
- Besnus, Y. and R. Rouault.** 1973. "Une Methode D'analyse Des Roches Au Spectrometre D'arc À Lecture Directe Par Un Dispositif D'électrode Rotative." *Analisis*, 2, 111-16.
- Calvaruso, C.; L. Mareschal; M.P. Turpault and E. Leclerc.** 2009. "Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem." *Soil Science Society of America Journal*, 73(1), 331-38.
- Calvaruso, C.; M.P. Turpault and P. Frey-Klett.** 2006. "Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: A Budgeting Analysis." *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2), 1258-66.
- Caner, L.; S. Petit; E. Joussein; E. Fritsch and A.J. Herbillon.** 2011. "Accumulation of Organo-Metallic Complexes in Laterites and the Formation of Aluandic Andosols in the Nilgiri Hills (Southern India): Similarities and Differences with Umbric Podzols." *European Journal of Soil Science*, 62(5), 754-64.
- Chetelat, B.** 2005. "Contribution À L'étude Isotopique Du Cycle Externe Du Bore." *Thèse de l'université Denis Diderot, Paris*.
- Cividini, D.** 2009. "Contribution À L'étude Du Cycle Géochimique Du Bore." *Thèse de l'université de Strasbourg*.
- Collignon, C.** 2011. "Facteurs Contrôlant L'altération Biologique Des Minéraux Dans La Rhizosphère Des Écosystèmes Forestiers." *Thèse de l'université de Nancy I*.
- Collignon, C.; J.P. Boudot and M.P. Turpault.** 2012. "Time Change of Aluminium Toxicity in the Acid Bulk Soil and the Rhizosphere in Norway Spruce (*Picea Abies* (L.) Karst.) and Beech (*Fagus Sylvatica* L.) Stands." *Plant and Soil*, 1-16.
- Collignon, C.; C. Calvaruso and M.P. Turpault.** 2011a. "Temporal Dynamics of Exchangeable K, Ca and Mg in Acidic Bulk Soil and Rhizosphere under Norway Spruce (*Picea Abies* Karst.) and Beech (*Fagus Sylvatica* L.) Stands." *Plant and Soil*, 349(1-2), 355-66.
- Collignon, C.; J. Ranger and M.P. Turpault.** 2011b. "Seasonal Dynamics of Al-and Fe-Bearing Secondary Minerals in an Acidic Forest Soil: Influence of Norway Spruce Roots (*Picea Abies* (L.) Karst.)" *International Symposium of Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms 2011, Montpellier*.
- Dejou, J.** 1977. *Évolution Superficielle Des Roches Cristallines Et Cristallophylliennes Dans Les Régions Tempérées*. Paris :: INRA.
- Dejou, J.** 1966. "Le Massif Granitique À 2 Micas De La Pierre Qui Vire (Yonne Et Nièvre). Etude Pétrographique De Ses Différents Fasciés." *Annales agronomiques*, 17, 99-141.
- Ezzaïm, A.** 1997. "Intérêt De La Mesure Du Flux D'éléments Issu De L'altération Des Minéraux Des Sols Dans Le Calcul Des Bilans Minéraux D'un Écosystème Forestier. Le Cas Des Plantations De Douglas Dans Le Beaujolais (France)." *Thèse de l'université de Nancy I*.
- Ezzaïm, A.; M.P. Turpault and J. Ranger.** 1999. "Quantification of Weathering Processes in an Acid Brown Soil Developed from Tuff (Beaujolais, France) Part Ii. Soil Formation." *Geoderma*, 87(3-4), 155-77.
- Fichter, J.** 1997. "Minéralogie Quantitative Et Flux D'éléments Minéraux Libéré Par Altération Des Minéraux Des Sols Dans Deux Écosystèmes Sur Granite (Bassin Versant Du Strengbach, Vosges)." *Thèse de l'université de Nancy I*.
- Fichter, J.; P. Bonnaud; M.P. Turpault and J. Ranger.** 1998. "Quantitative Determination of Minerals in Acid Forest Soils of Granite." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 161(2), 129-39.
- Foster, G.L.; Y. Ni; B. Haley and T. Elliott.** 2006. "Accurate and Precise Isotopic Measurement of Sub-Nanogram Sized Samples of Foraminiferal Hosted Boron by Total Evaporation Ntims." *Chemical Geology*, 230(1-2), 161-74.
- G. Heumann, K.; S. M. Gallus; G. Radlinger and J. Vogl.** 1998. "Precision and Accuracy in Isotope Ratio Measurements by Plasma Source Mass Spectrometry." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(9), 1001-08.

- Gäbler, H.-E. 2002. "Applications of Magnetic Sector Icp-Ms in Geochemistry." *Journal of Geochemical Exploration*, 75(1-3), 1-15.
- Gaillardet, J.; D. Lemarchand; C. Göpel and G. Manhès. 2001. "Evaporation and Sublimation of Boric Acid: Application for Boron Purification from Organic Rich Solutions." *Geostandards Newsletter*, 25(1), 67-75.
- Guerrot, C.; R. Millot; M. Robert and P. Négrel. 2011. "Accurate and High-Precision Determination of Boron Isotopic Ratios at Low Concentration by Mc-Icp-Ms (Neptune)." *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(2), 275-84.
- Halliday, A.N.; J.N. Christensen; D.-C. Lee; C.M. Hall-Ballentine; M. Rehkämper; W. Yi and X. Luo-Barfod. 1998. "Icp Multi-Collector Mass Spectrometry and in Situ High-Precision Isotopic Analysis." *Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes, review in economic geology*, 7, 37-51.
- Kissinger, H.E. 1957. "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis." *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-06.
- Lehn, S.A.; K.A. Warner; M. Huang and G.M. Hieftje. 2003. "Effect of Sample Matrix on the Fundamental Properties of the Inductively Coupled Plasma." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(10), 1785-806.
- Lemarchand, D.; D. Cividini; M.P. Turpault and F. Chabaux. 2012. "Boron Isotopes in Different Grain Size Fractions: Exploring Past and Present Water-Rock Interactions from Two Soil Profiles in the Strengbach Catchment." *Geochim. Cosmochim. Acta*, In press.
- Lemarchand, D.; J. Gaillardet; C. Göpel and G. Manhès. 2002. "An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples." *Chemical Geology*, 182(2-4), 323-34.
- Louvat, P.; J. Bouchez and G. Paris. 2011. "Mc-Icp-Ms Isotope Measurements with Direct Injection Nebulisation (D-Dihen): Optimisation and Application to Boron in Seawater and Carbonate Samples." *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1), 75-88.
- Mareschal, L. 2008. "Effet Des Substitutions D'essences Forestières Sur L'évolution Des Sols Et De Leur Minéralogie : Bilan Après 28 Ans Dans Le Site Expérimental De Breuil (Morvan)." *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy-I*.
- Mehra, O.P. and M.L. Jackson. 1960. "Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate." *Clays & Clay Minerals*, 7, 317-27.
- Murthy, C.P. 2008. *University Chemistry*. New Age International (P) Ltd.
- Musashi, M.; T. Oi; T. Ossaka and H. Kakihana. 1990. "Extraction of Boron from Gsj Rock Reference Samples and Determination of Their Boron Isotopic Ratios." *Analytica Chimica Acta*, 231(0), 147-50.
- Robert, M. and G. Pedro. 1973. "Etablissement D'un Schéma De L'évolution Expérimentale Des Micas Trioctaédriques En Fonction Des Conditions Du Milieu (Ph, Concentration)." *Proceeding Int. Clay, Conf. Madrid 1972*, 433-47.
- Rosner, M.; J. Erzinger; G. Franz and R.B. Trumbull. 2003. "Slab-Derived Boron Isotope Signatures in Arc Volcanic Rocks from the Central Andes and Evidence for Boron Isotope Fractionation During Progressive Slab Dehydration." *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(8), 9005.
- Russell, W.A.; D.A. Papanastassiou and T.A. Tombrello. 1978. "Ca Isotope Fractionation on the Earth and Other Solar System Materials." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8), 1075-90.
- Samuel, J.; R. Rouault and Y. Besnus. 1985. "Analyse Multiélémentaire Standardisée Des Matériaux Géologiques En Spectrométrie D'émission Par Plasma À Couplage Inductif = Geological Materials Standardized Multi-Analysis with Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry." *Analisis*, 13(7), 312-17.
- Seddoh, F.K. 1973. "Altération Des Roches Cristallines Du Morvan (Granite, Granophyres, Rhyolites). Etude Minéralogique, Géochimique Et Micromorphologique." *Ph.D. thesis of Bourgogne University, France*.
- Shen, C.-C.; R. Lawrence Edwards; H. Cheng; J.A. Dorale; R.B. Thomas; S. Bradley Moran; S.E. Weinstein and H.N. Edmonds. 2002. "Uranium and Thorium Isotopic and Concentration Measurements by Magnetic Sector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry." *Chemical Geology*, 185(3-4), 165-78.
- Tamm, O. 1922. "Um Best Amning Ow De Oorganiska Komponenterna I Markens Gelcomplex." *Medd. Statens Skogsförsökst.*, 19, 385-404.
- Tamura, T. 1958. "Identification of Clay Minerals from Acid Soils." *Journal of Soil Science*, 9, 141-47.
- Tonarini, S.; M. Pennisi and W.P. Leeman. 1997. "Precise Boron Isotopic Analysis of Complex Silicate (Rock) Samples Using Alkali Carbonate Fusion and Ion-Exchange Separation." *Chemical Geology*, 142(1-2), 129-37.
- Turpault, M.-P.; P. Bonnaud; J. Fichter; J. Ranger and E. Dambrine. 1996. "Distribution of Cation Exchange Capacity between Organic Matter and Mineral Fractions in Acid Forest Soils (Vosges Mountains, France)." *Distribution de la capacité d'échange cationique entre la matière organique et les fractions*

*minerales dans des sols forestiers acides des Vosges, France* *European Journal of Soil Science*, 47(4), 545-56.

**Turpault, M.P.** 2006. "Quantitative Mineralogy of Particle Size." *Handbook of Methods Used in Rhizosphere Research*, 237-38.

**Turpault, M.P.; G.R. Gobran and P. Bonnaud.** 2007. "Temporal Variations of Rhizosphere and Bulk Soil Chemistry in a Douglas Fir Stand." *Geoderma*, 137(3-4), 490-96.

**Walder, A.J. and P.A. Freedman.** 1992. "Isotopic Ratio Measurements Using a Double Focusing Magnetic Sector Mass Analyser with an Inductively Coupled Plasma as an Ion Source." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 571-75.



# Chapitre III

## Dissolution vs transformation d'un mica en conditions acides



Les minéraux au sein des sols évoluent en contact avec la solution et les différents agents altérants qu'elle contient (protons, acides et ligands organiques). Ceux-ci sont apportés par les intrants atmosphériques, produits par les plantes et les micro-organismes qui leurs sont associés ou issus de la décomposition de la matière organique. La détermination de leur contribution aux flux d'altération ainsi que les différents mécanismes par lesquels ils interagissent avec les minéraux du sol sont des éléments clés dans l'identification des processus pédogéniques actifs ainsi que de leur évolution.

Les micas sont des minéraux répandus dans les sols à travers le monde. Ils appartiennent à la classe des phyllosilicates 2:1, composés d'un feuillet TOT chargé négativement (deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique - le feuillet sera qualifié par la suite de structure) et d'un espace interfoliaire principalement occupé par du potassium. Du fait de cette organisation, et en fonction des agents altérants, les micas dans les sols peuvent s'altérer suivant deux types de réactions : la dissolution (mise en solution simultanée de tous les éléments chimiques) ou la transformation (mise en solution d'une partie seulement des éléments du minéral, notamment le potassium lors de la transformation du mica en vermiculite) (Robert et Pedro, 1972 ; Robert *et al.*, 1979). Dans un sol, où ces réactions ont lieu souvent en même temps, il est impossible de déterminer les taux de dissolution et de transformation actuels des micas à partir d'un bilan en solution des éléments majeurs (le potassium comme beaucoup d'autres éléments est fortement recyclé) ou à partir d'un bilan minéral (impossible de distinguer les vermiculites en cours de formation par rapport aux vermiculites anciennes).

Pour tester si les différents agents altérants peuvent induire des mécanismes d'altération spécifiques et traçables, une série d'expériences en laboratoire destinées à évaluer le comportement d'un mica en contact avec 3 agents chimiques différents a été menée, en utilisant l'acide chlorhydrique (protons), l'acide citrique (acides organiques) et un sidérophore (ligands organiques ayant une forte affinité avec le fer). La sensibilité du bore et de ses isotopes aux différents mécanismes d'altération de la biotite (dissolution vs. transformation) est également évaluée.

Ces expériences ont été menées à deux pH différents (3 et 4.5) pour une durée totale de 885 heures (37 jours) à 20°C (+/- 1°C) dans un système clos en flux continu (afin d'éviter les contaminations). Le minéral-test retenu est la biotite car c'est un mica répandu dans les sols développés sur un substrat granitique.

Pour tracer l'avancement de l'altération de la biotite, les concentrations en éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mg, K) ainsi que les concentrations et compositions isotopiques du bore des solutions sortantes sont systématiquement mesurées.

*Ce travail « Experimental dissolution vs. transformation of micas in acid soil conditions: clues from boron isotopes. Voinot A., Lemarchand D., Collignon C., Granet M., Chabaux F., Turpault M.-P. » a été soumis pour publication le 23 juin 2012 à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.*

**Résumé:**

Les minéraux des sols évoluent en contact avec l'eau et les différents agents altérants (protons, acides organiques, ligands) fournis par les apports atmosphériques ou par la végétation environnante ainsi que la faune qui lui est associée. La détermination de leur contribution respective aux bilans d'altération ainsi que des mécanismes par lesquels ils interagissent avec les minéraux des sol est une étape clef dans l'affinage des modèles de développement de sol, de la compréhension des interactions sol-plante et en fin de compte de la pérennité des sols.

Afin de tester l'influence de différents agents chimiques sur les mécanismes d'altération des micas (dissolution vs. transformation), nous avons réalisé une série d'expérimentation en laboratoire avec la biotite en utilisant trois types d'agent altérant présents dans les sols forestiers : les protons (HCl), les acides organiques (acide citrique) et les ligands organiques (sidérophores). Les expérimentations ont été conduites à deux pH différents (pH 3 et 4.5) pour une durée de 37 jours à 20°C dans des réacteurs à flux-continu. La biotite a été retenue comme minéral-test car c'est un minéral réactif et répandu dans les sols. Pour suivre l'avancement des réactions d'altération, la concentration ainsi que la composition isotopique du B dans les solutions sortantes ont été contrôlées, de même que les concentrations des éléments majeurs (Si, Al, Mg, K et Fe). Le choix du B comme indicateur des processus d'altération a été motivé par sa présence dans les différents sites de la biotite (sites interfoliaires et structuraux). Un fort contraste de composition isotopique entre ces sites a été mis en évidence ( $\delta^{11}\text{B} \sim 80\%$ ), ce qui a permis de quantifier aisément les contributions respectives des sites interfoliaires et structuraux au B total dissous.

Les taux de réaction respectifs de ces sites cristallographiques ont été déterminés à partir des concentrations et compositions isotopiques du B dans les solutions sortantes. La comparaison avec les éléments majeurs révèle que les taux d'altération calculés à partir du B sont systématiquement supérieurs (les taux étant jusqu'à 4 fois plus élevés que ceux déterminés à partir des éléments majeurs) dans toutes les conditions expérimentales testées, particulièrement en présence de sidérophore.

Une des conclusions majeures de cette étude est que le comportement des isotopes du B en solution est très sensible à la nature de l'agent altérant. L'utilisation d'acide citrique conduit à une contribution quasi-stoechiométrique des sites interfoliaires et structuraux ; l'utilisation d'acide chlorhydrique conduit à un taux de transformation supérieur au taux de dissolution, et enfin l'utilisation de sidérophore conduit à une altération quasi exclusive des sites interfoliaires (transformation). Les implications en terme d'interactions plantes-minérales et de pérennité des sols sont importantes, les réactions de dissolution induisant une destruction de la structure minérale alors que les réactions de transformation, à travers des échanges chimiques dans les espaces interfoliaires, sont conservatives et réversibles.

## **Experimental dissolution vs. transformation of micas in acid soil conditions: clues from boron isotopes.**

Voinot A.<sup>1,2\*</sup>, Lemarchand D.<sup>1</sup>, Collignon C.<sup>2</sup>, Granet M.<sup>1</sup>, Chabaux F.<sup>1</sup>, Turpault M.-P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie de Strasbourg (CNRS), F-67084 Strasbourg

<sup>2</sup>Unité de Recherche Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA), F-54280 Champenoux

(\*corresponding author: alexandre.voinot@etu.unistra.fr)

**Abstract:**

Minerals in soils evolve by contact with water and the different weathering agents (protons, organic acids and ligands) supplied by atmospheric inputs or brought by the surrounding vegetation and associated fauna. Determining their respective contribution to weathering budgets and the mechanisms by which they interact with soil minerals is a key step toward refined models of soil development, plant-mineral interactions, and ultimately, soil sustainability.

In order to test the influence of different chemical agents on the processes of micas weathering (dissolution vs. transformation), we conducted a series of laboratory experiments on biotite using three chemical groups of reactants found in forest soils: protons (HCl), organic acids (citric acid) and ligands (siderophores). These experiments were performed at 2 different pH values (pH 3 and pH 4.5) for 37 days at 20°C in continuous-flow reactors. Biotite was selected as test mineral because it is a common and reactive mineral in soils. To trace weathering reactions, B chemical and isotopic compositions were monitored in the outflowing solutions, as well as major cations concentrations (Si, Al, Mg, K, and Fe). The choice of B as proxy for weathering processes is based on its balanced distribution between minerals sites (interlayers and structural sites, named I- and S-sites, respectively). We observed a large  $\delta^{11}\text{B}$  contrast between these sites ( $\delta^{11}\text{B} \sim 80\%$ ) that greatly helped quantifying the respective contribution of I- and S-sites to dissolved B.

Individual reaction rates for these crystallographic sites were inferred from B chemical and isotopic composition of the outflowing solutions. Comparison with major element concentrations reveals that B-inferred reaction rates are higher in all tested experimental conditions (up to 4 times), particularly in presence of siderophores. One of the major conclusions from the present study is that dissolved B isotopes are highly sensitive to the nature of the weathering agent. The use of citric acid leads to a near-stoichiometric contribution of I- and S-sites; the use of HCl, leads to higher transformation vs. dissolution rates and the use of siderophores leads to an almost exclusive involvement of I-sites. The implications for plant-mineral interactions and soil sustainability are important because dissolution

reactions imply the destruction of the mineral structure whereas transformation through chemical exchanges on I-sites is a non-destructive and reversible process.

## 1. Introduction

Micas are common minerals in plutonic and metamorphic rocks. They belong, like clay minerals, to the phyllosilicate mineral series showing alternation of crystalline tetrahedral and octahedral layers separated by interlayer spaces. In soils, this particular structure makes phyllosilicate minerals subject to a variety of possible chemical reactions involving differentially the crystallographic sites from transformation into other phyllosilicates to dissolution the bulk mineral. The nature and intensity of these reactions depend on the ambient conditions: climate, hydrology, water chemistry, bedrock mineralogy as well as the presence and type of the vegetation cover (Hatton *et al.*, 1987 ; Fichter *et al.*, 1998 ; Bronger, 2007 ; Mareschal *et al.*, 2011). Additionally, major cations required for plant growth (K, Mg, Fe...) are abundant in the structural sites – S-sites – of micas as well as substantially occupy the interlayers sites – I-sites – (Augusto *et al.*, 2001) making these minerals a potentially important source of nutrients for plants (Berner et Berner, 1996 ; Turpault *et al.*, 1996 ; Andrist-Rangel *et al.*, 2006 ; Barré *et al.*, 2008). Finally, chemical fluxes in soils are highly impacted by the biological cycle and result from complex and embedded interactions between organic compounds and silicates (Kelly *et al.*, 1998 ; Ganor *et al.*, 2009 and references therein), Therefore, understanding the parameters controlling the chemical fluxes between micas and plants is challenging and requires the development of conceptual approaches and tracers specifically oriented to investigation of the links between crystallographic transformations and biological activities. Because of the mineralogical analogy, results from micas studies can be a strong onset to investigate the reactions involving less reactive clay minerals.

In laboratory experiments, major elements concentrations are convenient to trace the dissolution (Si or Al) or transformation (K or Ca) rates in controlled conditions using salts (Gilkes *et al.*, 1973 ; Robert et Pedro, 1973), acids (Acker et Bricker, 1992 ; Turpault et Trotignon, 1994) or bases (Samson *et al.*, 2005). Very acidic or basic pH conditions lead to high dissolution rates, whereas salts at near-neutral

---

pH lead to high transformation rates. However, reactions are multi-parameterized and nonlinear when minerals evolve in the close vicinity of plants, thus seriously complicating interpretations in terms of sources and mechanisms that regulate the biogeochemical fluxes. In more details, K and Ca, are largely cycled by vegetation and easily leached from soils in humid regions (Likens *et al.*, 1994 ; Likens *et al.*, 1998 ; Cenki-Tok *et al.*, 2009 ; Holmden et Bélanger, 2010 ; Cobert *et al.*, 2011); Si tends to be immobilized in phytoliths and amorphous silica (Alexandre *et al.*, 1997 ; Gérard *et al.*, 2008 ; Opfergelt *et al.*, 2010); Al is retained in hydroxyaluminosilicates or Al hydroxides (Exley, 2003) and Fe is subjected to rapid precipitation as oxides controlled by the redox state of the soil (Cornell et Schwertmann, 1996). The rare earth elements cycle is controlled by vegetation in soil first centimeters (with an accumulation with time of light rare earth elements in vegetal tissues), and by apatite dissolution below 50 cm (Stille *et al.*, 2009). They are abundant in zircons, but not in micas (Sheard *et al.*, 2012). Their evolution during phyllosilicates weathering remains poorly documented yet.

Isotope geochemistry has helped gaining insights on the mechanisms of phyllosilicate weathering. Sr isotopes show a distinct signature of interlayer sites content compared to the layer during biotite and phlogopite weathering (Clauer et Chaudhuri, 1995 ; Taylor *et al.*, 2000). A significant Fe isotopic fractionation is caused by different weathering rates of Fe-bearing sites during biotite and chlorite weathering (Kiczka *et al.*, 2010) and during siderophore-promoted weathering of silicates (Brantley *et al.*, 2004). But since Fe in micas is only located in octahedrons, it only partially depicts the biotite reactivity. Li isotopes incorporation in smectite (Vigier *et al.*, 2008) and illite-smectite interstratified minerals (Williams et Hervig, 2005) shows a great potential for tracing transformation or dissolution reactions as it is present in both octahedrons and interlayers with an isotopic fractionation ranging over several permil units. However, the Li exchange between interlayers and the surrounding solutions requires, like other cations, its replacement by other cations to conserve the electric balance of the layer, making therefore its mobility dependent on the water chemistry.

Here, we argue that boron has suitable chemical properties for providing innovative information on micas weathering mechanisms. In silicate minerals, B is located in tetrahedrons – T-sites – substituting for Si with no clear evidence of presence in octahedrons – O-sites – (Williams, *et al.*, 2005 ; Hålenius *et al.*, 2010 and references therein), it is trapped in the interlayers (Williams *et al.*, 2001) and adsorbed on the surface of the mineral as either boric acid ( $H_3BO_3$ ) or borate ion ( $B(OH)_4^-$ ) forming bidendate complexes with adjacent –OH groups (Keren et Mezuman, 1981 ; Lemarchand *et al.*, 2005). This latter chemical property directly links the concentration of adsorbed B to its own in solution through a pH-dependent partition coefficient (Palmer *et al.*, 1987 ; Lemarchand et Gaillardet, 2006), and implies therefore a higher B sensitivity than other elements to the intracrystalline presence of water, independently of its chemistry. Moreover, previous studies of the B isotope distribution in phyllosilicates have recognized great differences between crystallographic sites, the I-sites being largely enriched in  $^{11}B$  compared to the adjacent T-sites (Williams, *et al.*, 2001 ; Williams, *et al.*, 2005). B isotopes can hence help identifying intra-crystalline reactive zones. Finally, two recent studies show a large fractionation between B isotopes measured in granitic soil particles (about -26‰) and in the surrounding soil solutions (about +15‰) (Cividini *et al.*, 2010 ; Lemarchand *et al.*, submitted). This indicates that the release of B during silicate mineral weathering is followed by a large isotopic fractionation or is controlled by the dominant contribution of a soil subsystem that still needs to be identified.

In the present work, we experimentally assess the potential of boron isotopes to distinguish between transformation and dissolution reactions of biotite, which respectively involves only the interlayers or the bulk mineral. To this aim, we first determine the isotopic composition and concentration of B-bearing sites within the biotite test-minerals (layers, interlayers and surface). Then, we monitor the evolution of B isotopes during continuous-flow weathering experiments in which biotite minerals are placed in contact to solutions containing different altering agents chosen to mimic those present in forest soils (protons, organic acid and siderophores). B isotopes are then compared to chemical budgets and are used to gain insights on differential reactivity of each B-bearing site.

## 2. Experimental setup

### 2.1. Mineral samples and preparation

The test-mineral chosen for this study is a biotite collected in Bancroft (Ontario, Canada), with a well-known chemical composition of:  $(\text{Si}_3\text{Al}_1) (\text{Fe}^{3+}_{0.12} \text{Fe}^{2+}_{0.61} \text{Mg}_{2.06} \text{Mn}_{0.02} \text{Ti}_{0.13}) \text{K}_{0.88} \text{Na}_{0.06} \text{O}_{10} (\text{OH}_{0.98}, \text{F}_{1.02})$  (Calvaruso *et al.*, 2006), and has already been used in numerous published works (Gilkes, *et al.*, 1973 ; Acker, *et al.*, 1992 ; Turpault, *et al.*, 1994). The biotite crystals size ranges between 5 and 10 centimeters. Mineral sheets edges were cut off with scissors to remove eventual oxides or hydroxides. Calcite inclusions were separated from biotite using a needle. Mineral were then rinsed deionized water (Calvaruso, *et al.*, 2006). Samples were then crushed and sieved with water in order to calibrate the mineral grain size (in two batches: 50-200  $\mu\text{m}$  and 200-500  $\mu\text{m}$ ), and an additional ultrasonic rinsing step was performed to remove traces of fine particles. The purity of biotite minerals was checked by scanning electron microscopy to valid the sample preparation method. The reactive surface of the 200-500  $\mu\text{m}$  fraction biotite has been measured by gas BET adsorption isotherms method and is about  $0.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (+/-  $0.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### 2.2. Characterization of boron in biotite

#### 2.2.1. Surface adsorbed boron

The B chemical and isotopic partitioning coefficient between the biotite surface and water have been determined by batch desorption experiments, consisting in 4 successive rinsing steps of 500 mg of biotite placed in contact with 10 mL of ultra-pure water (Millipore Mili-Q 18.2 M $\Omega$  at pH 5.6) in polypropylene Falcon centrifugation tubes for 3 hours with regular shaking. Between each rinsing step solids and solution were separated by centrifugation (4000 rpm during 30 minutes). The water/rock ratio (20 mL/g) has been chosen to minimize errors on the determination of the partition coefficient (Kd) and isotopic fractionation factor ( $\alpha$ ). The concentrations and isotopic compositions of

the successive supernatants were directly used to determine  $K_d$  and  $\alpha$  (see respectively annex A and B).

### 2.2.2. Interlayer and structure bonded B

The distribution of B within the different crystallographic sites of biotite minerals (T-, O- and I-sites) is poorly documented. Direct investigation with NMR method is impossible because (1) the B concentration biotite is too low (classically a few tens of  $\mu\text{g/g}$ ), while NMR detection reaches analytical limits at the 100  $\mu\text{g/g}$  level (Rollion-Bard *et al.*, 2011), and (2) the presence of magnetic cations (Fe and Mn) in the O-sites leads to the destruction of observable signal (Kim et Kirkpatrick, 2006). Methods using infrared Fourier transformation (ATR-FTIR or DRIFT) helped gaining important insights on the speciation of adsorbed boron complexes on metal oxides or mineral surfaces (Su et Suarez, 1995 ; Peak *et al.*, 2003 ; Lemarchand *et al.*, 2007), but the penetration of the infrared rays is too superficial to allow investigating B speciation in interlayers of phyllosilicates.

In this study, we determined the B content of I-sites after a chemical treatment of the biotite minerals following the method developed by Robert and Pedro (Robert, *et al.*, 1973) and Gilkes *et al.* (Gilkes, *et al.*, 1973). The use of the 200-500  $\mu\text{m}$  size fraction did not lead to satisfactory results by leaving a large amount of K in the residual mineral, evidencing an incomplete opening of interlayers. To bypass this difficulty, we used instead the 50-200  $\mu\text{m}$  size fraction. 150 mg of biotite were left in contact with 125 mL of NaCl 1M solution at pH 5.62 ( $\pm$  0.02) in 150 mL PTFE bottles heated at 80°C on hot plates for 24 days. A B-free NaCl solution was purified using Amberlite IRA 743 resin. The solution was renewed every 4 days after centrifugation in order to maintain the mineral sheet opening reaction active. A series of 4 successive NaCl leaches were performed, named L1 to L4 in the following text and figures. The high salt concentration aims at inducing the interlayer K exchange and therefore facilitating to the exposition of the I-sites to the surrounding solution. The high water-mineral ratio (833 mL/g) is set to ensure a near-total B desorption to the solution. The relatively high temperature maintained by the hot plate ensured a gentle mineral shaking by convective flows.

### 2.3. Continuous-flow weathering experiments

Weathering experiments were performed in continuous-flow reactors at pH 3 and pH 4.5 – representative of pH values in forest soils developed on granitic bedrock – for 885 hours (about 37 days). The solution supply was fixed at  $Q = 4$  mL/h by an Ismatech ISM444 peristaltic pump, with Tygon R3603 1.6 mm inner diameter tubing (see Fig. III- III-1 for the experimental set up). The volume of solution in the reactor is 15 mL and leads to a water residence time in the reactor of 3.75 hours. All reactors were placed on a rack continuously shaken to avoid the mineral decantation (Mareschal *et al.*, 2009). 2 g of 50-200  $\mu\text{m}$  size biotites are maintained in each reactor using 1  $\mu\text{m}$  nylon filters placed at each extremity (Fig. III- 1). To approach reactions occurring in forest soils, we focused on three different altering agents intending to mimic the respective role of protons, organic acids and chelators. They are: (1) HCl (bi-distilled Merck Norma pure), (2) citric acid (Prolab Norma pure) and (3) siderophores (Merck Norma pure DFAM-B). Note that siderophores were introduced at a concentration of 240  $\mu\text{M}$  of DFAM-B, representative of the mean concentration observed in forest soils (Hersman *et al.*, 1995), and the pH value was adjusted using HCl. The pH of the introduced solution was frequently controlled with a Sentron Argus  $\chi$  pH-meter (with a precision of  $\pm 0.02$  pH units). Prior starting the experiments, the whole experimental setup was first cleaned with ethanol (Prolabo Technical) followed by a continuous flow of 0.1 M distilled HCl for 2 weeks. The residual B contamination was determined by analyzing the rinsing HCl solution and was found negligible ( $< 0.3$  ng/L). The temperature of the room was controlled and maintained constant at 20°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). In order to assess the reproducibility of the results, three repetitions of each experimental condition were performed in parallel as well as a biotite-free reactor in order to determine the evolution of the background signal along the duration of the whole experiment.

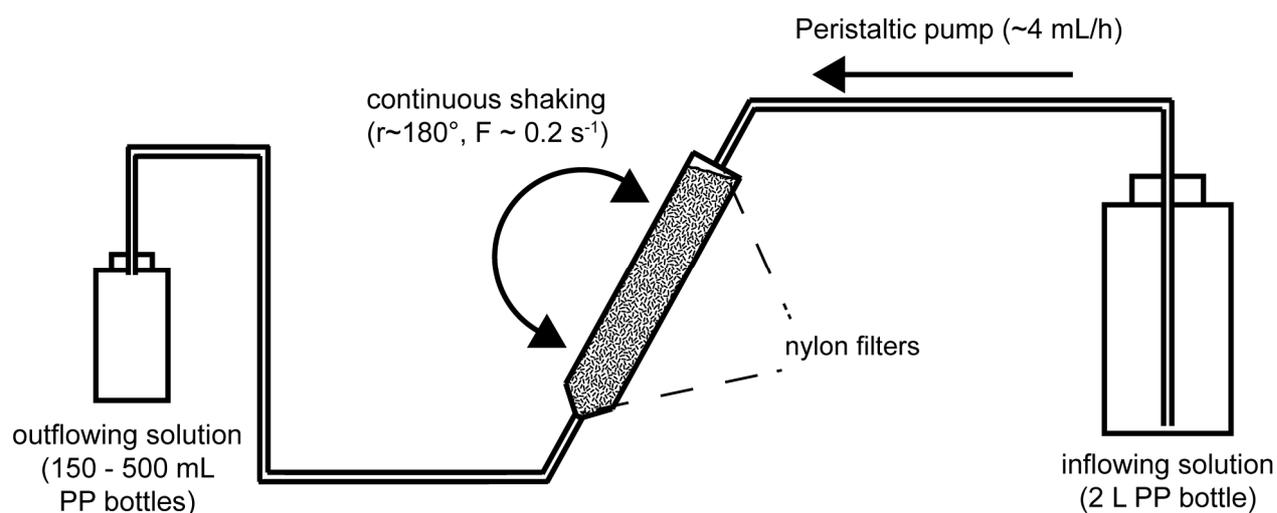


Figure III- 1: schematic of the experimental set-up used in chemical weathering experiments. The reactors were placed on a rack oscillating over  $180^\circ$  in 5 seconds. Nylon filters were placed at extremities of the reactors to keep biotite minerals in. A continuous flow of 4 mL/h is maintained by a peristaltic pump.

The outflowing solutions are collected and stored in previously acid-washed polypropylene bottle of 125, 250 and 1000 mL, depending on the sampling duration (up to 237 hours for the last interval).

### 3. Analytical methods

#### 3.1. Mineralogy

The mineralogy of weathered biotite samples was determined using x-ray diffraction using a Siemens D5000 diffractometer operated at 30 mA and 40 kV. Scanning electron microscopy (Tescan Vega 2 XMU + EDS Edax) was also used to determine presence of oxides or secondary phases on mineral surfaces or edges of the layers.

Additionally, in order to check the presence of possible secondary phases at the end of each experiment, residual biotites were treated with Na-citrate at  $100^\circ\text{C}$  (Tamura, 1958) and dithionite-citrate-bicarbonate (Mehra et Jackson, 1958) to remove Al and Fe oxides, respectively. Si and Mg concentration were measured simultaneously in order to quantify eventual dissolution of S-sites.

Further, simple extractions of Fe oxides by water and hydroxylamine in micro-plates were also conducted.

### 3.2. Concentrations in leachates

Major elements concentrations were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) at the Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) on a Jobin Yvon 124 spectrometer (for biotite characterization and desorption experiments) and at the Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers laboratory in Champenoux on a Jobin Yvon JYC 38 + spectrometer (for continuous flow reactor experiments) in simultaneous mode for Si, Mg, Al and Fe and in sequential mode for K.

Boron concentrations were determined by ICP-MS (Thermo Finnigan X-Series II) using a mannitol solution to rinse the tubing and the nebulization chamber between each sample (including the calibration solutions) in order to minimize the cross contamination. With this procedure, the precision on boron concentrations is about 5% ( $2\sigma$ ) with a detection limit of about 0.3 ng.mL (Cividini, *et al.*, 2010 for more details).

### 3.3. Boron isotopes

Because of the evolution of our analytical equipment during this study, two different methods were used to determine the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  ratio of the samples (P-TIMS for continuous flow reactor experiments and MC-ICPMS for the biotite characterization and desorption experiments). All B isotopes measurements were performed at LHyGeS (Strasbourg).

Boron was extracted from liquid samples using the Amberlite IRA 743 B-specific resin following the protocol described by Lemarchand *et al.* (Lemarchand *et al.*, 2002): the solutions is adjusted to about pH 9 with 0.5 M B-free NaOH solution (previously purified on IRA 743 resin) and a volume

corresponding to 250 ng of B is introduced in polypropylene columns filled the resin. After successive NaCl and water rinsing (Lemarchand, *et al.*, 2002), boron is eluted from the column using 0.1 M HCl. These steps are repeated 3 times using decreasing volumes of resin (50  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$  and 3  $\mu\text{L}$ ) in order to concentrate B without evaporation (Gaillardet *et al.*, 2001) in a volume of hydrochloric acid not exceeding 40  $\mu\text{L}$ . The final step of micro-sublimation ends the procedure by separating traces of organic compounds coming from the sample or the breakdown of the resin (Gaillardet, *et al.*, 2001).

Samples are then evaporated to dryness, dissolved in a CsOH/mannitol/HCl mixture and loaded onto a outgased W filament coated with a dried water/ethanol/graphite suspension (Lemarchand, *et al.*, 2002). B isotopic ratios were determined by P-TIMS on a VG Sector with the  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  method, with direct measurements of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  at the 308 and 309 masses respectively in dynamic mode, with an error of  $\pm 0.4 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ).

The B chemical purification procedure prior to MC-ICP-MS analysis is simpler than for P-TIMS analyses and only consists in the first step using 50  $\mu\text{L}$  Amberlite IRA 743 columns. The 500  $\mu\text{L}$  eluted volume containing the purified B is then diluted with 2 mL of 0.5 M distilled  $\text{HNO}_3$  to obtain a final 100  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  B solution. B isotopes were then analyzed by MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune). To minimize the instrumental memory effects, 20 minutes of systematic rinsing with 3% v/v  $\text{HNO}_3$  were necessary between each sample to achieve a background level at mass 11 close to 10 mV over a typical 1.5 V of signal for a 100  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  B solution (Guerrot *et al.*, 2011). Isotopic ratios were determined using the classical standard bracketing method. Each measurement consists in 50 cycles. The accuracy of the method was validated by repeated analyses of seawater samples and with samples analyzed both by P-TIMS and MC-ICPMS. The long-term reproducibility of the P-TIMS and MC-ICPMS methods are 0.40 ‰ ( $2\sigma$ ,  $n=28$ ) and  $\pm 0.61 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=17$ ), respectively.

Boron isotopic composition of the samples is expressed as the permil deviation from the standard NIST SRM 951 proceeded through the entire chemical purification procedure:

$$R = \left( \frac{\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}_{\text{sample}}}{\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

The average value of the standard processed through the entire chemical procedure is 4.0554 +/- 0.002 with P-TIMS technic (+/- 2 $\sigma$ , n = 14).

## 4. Results

### 4.1. B desorption experiments

B concentrations in leachates show a reproducible and rapid exponential-like decrease consistent with the model of B desorption (Fig. III- 2). The very low mass of B detected in the fourth leach (less than 10 ng) indicates that almost all the desorbable B has been removed after 4 steps and rules out a significant contribution of a dissolving B-bearing phase. In each experiment, the cumulated mass of desorbed B represent no more than about 1% of the total B present in biotite. The partition coefficient value calculated for the biotite surface is 25.2 $\pm$ 4 ( $\pm$ 2 $\sigma$ , n=4) at pH~5.6, slightly higher than values calculated in similar pH conditions for other minerals (between 10 and 20 for goethite, birnessite or vermiculite (Lemarchand, *et al.*, 2007 ; Kehal *et al.*, 2010). This observation is consistent with the idea that the adsorption of B onto solids is more dependent of the B speciation than the nature of the mineral.

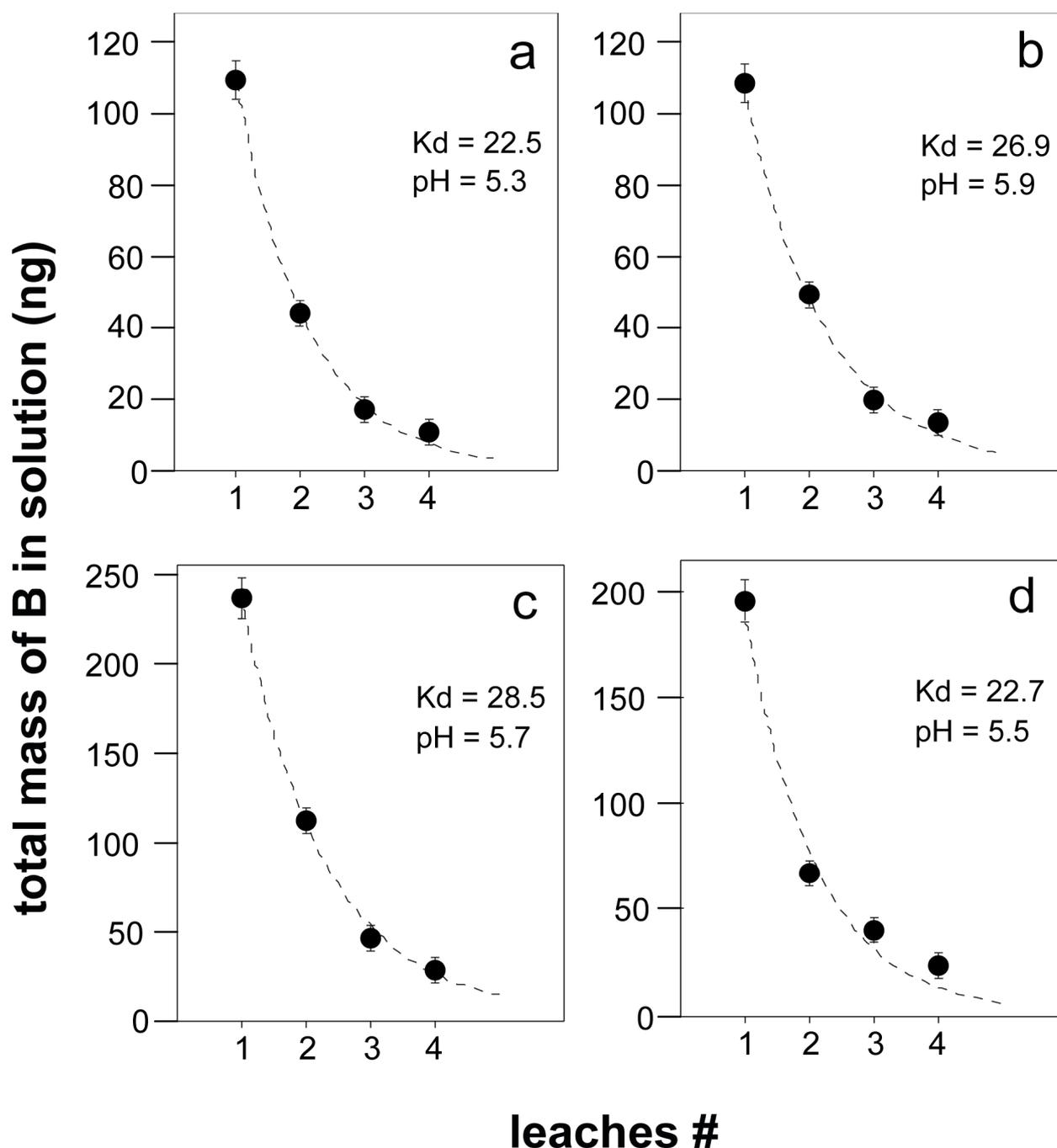


Figure III- 2: mass of B measured in successive water leachates of biotite minerals. Points correspond to experimental data and the dotted curve corresponds to the theoretical curve after optimization of  $K_d$  and the total B mass (see Eq. 6 in annex A). a,b) replicate experiments using 200-500  $\mu\text{m}$  size biotite minerals; c) same experiment as a and b but using 50-200  $\mu\text{m}$  size biotite minerals; d) desorption after NIST-SRM 951 standard B re-adsorption experiments on 200-500  $\mu\text{m}$  size biotite run.

The B isotopic fractionation factor is  $1.0052 \pm 0.0009$  ( $2\sigma$ ,  $n=3$ ) at pH 5.6. Results from desorption experiments are consistent with those from adsorption ones using a NIST 951 standard solution after

a complete B removal by NaCl-chemical treatment, demonstrating the reversibility of the B adsorption/desorption process (Fig. III- 2).

#### 4.2. B characterization in the biotite

The amounts of major elements released during the NaCl experiments are presented in table 1, and are in good agreement with values from the literature (Gilkes, *et al.*, 1973 ; Robert, *et al.*, 1973): a large release of K (91.5%) with very low amounts of Si, Al or Fe (less than 3%).

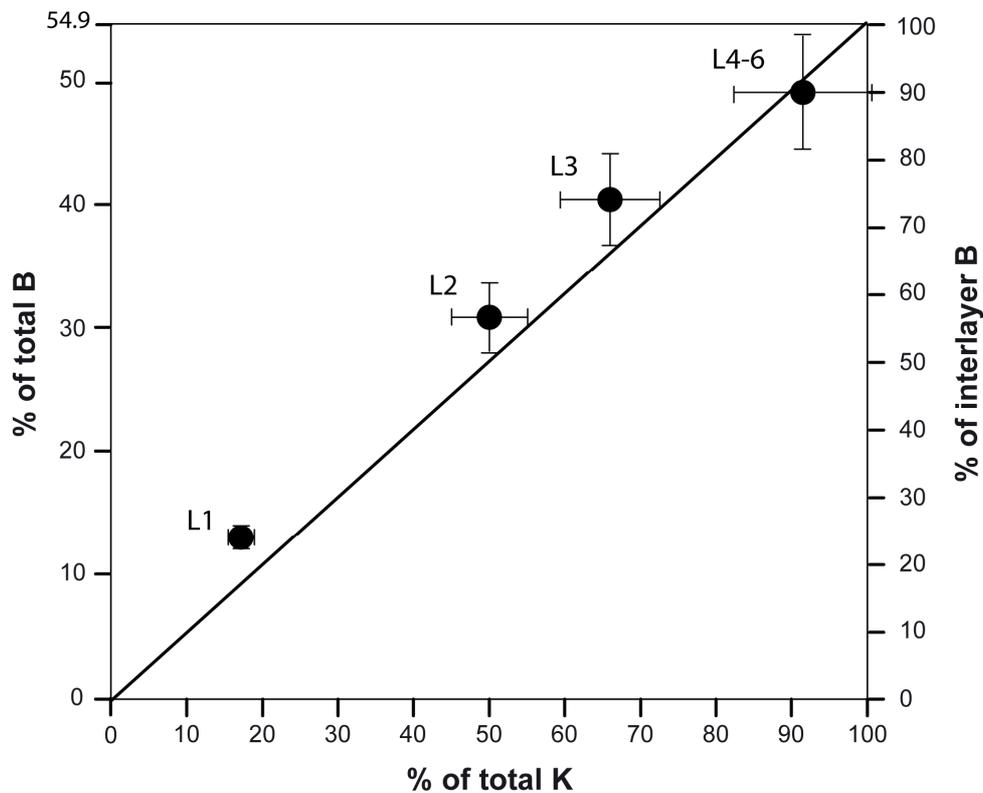


Figure III- 3: correlation between the cumulated percentage of B and K released during the NaCl leaching experiments. Left and right Y-axis correspond to the percentage of dissolved B compared to the total mass of B in the bulk biotite and to the total mass of desorbed B, respectively. All the points are close to the 1:1 line indicating that the releases of B and K to solution are tightly associated. L1 = leach #1 (0-4 days); L2 = leach #2 (4-8 days); L3 = leach #3 (8-12 days); L4-6 = cumulated leaches #4 to #6 (12-24 days).

B has been massively released (54.6 %) showing a strong correlation with K (Fig. III- 3). Mg has been also found in relative large proportion in solution (13 %). Measurements of B isotopes in the successive NaCl leachates show a small decrease from +39.6‰ in L1 to +31.4‰ in L3, with a

weighted mean value of  $\approx +35$  ‰ for the whole experiment (Fig. III- 4). At the end of the six NaCl leaching steps, biotite minerals were additionally rinsed three times with ultra-pure water to ensure a complete removal of all the labile B. The  $\delta^{11}\text{B}$  value of the solid residue was measured at  $-41.4$  ‰  $\pm 1.6$  ‰ and is considered as the value of the B bounded to the crystalline lattice.

**Table 1:** cumulated amount of released cations during the NaCl experiments expressed in % of their respective total mass in the starting biotite

	Si	Al	Mg	Fe	K	B
<b>% released</b>	2.8	2.4	13.2	1.5	91.5	54.6
<b>Reproducibility (<math>\pm 2\sigma</math>; n=6)</b>	0.3	0.9	2.7	1.2	6.3	1.6

The relative large error integrates the extrapolation to zero potassium to account for the contribution of residual B from the I- sites. Our experiments therefore lead to the identification of at least two very distinct pools within the biotite: 1) NaCl-labile B, associated to the surface and I-sites, and 2) the NaCl non-labile B bounded to the mineral lattice. However, our results cannot help distinguishing between the B occupancy of tetrahedrons or octahedrons.

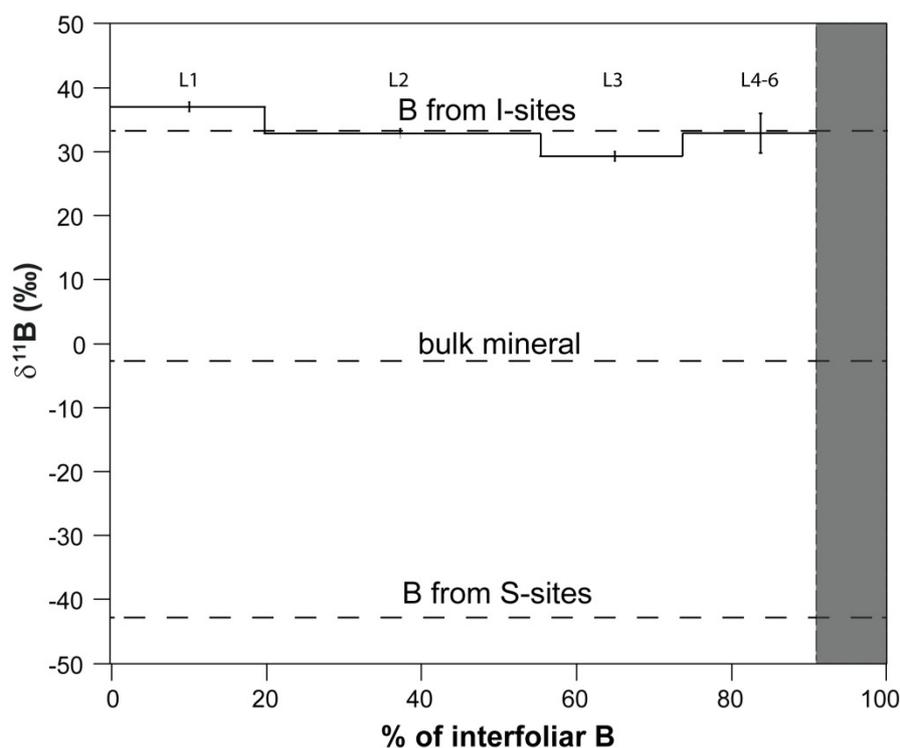


Figure III- 4:  $\delta^{11}\text{B}$  in the successive NaCl leachates as a function of the cumulated percentage of B released. The grey area represents the fraction of I-sites that have not exchange with the solution (inferred from K).

### 4.3. Continuous-flow weathering reactions

#### 4.3.1. Mineralogy

At the end of each experiment, residual solid phases of all modalities were analyzed by X-ray diffraction. No visible mineralogy transformation (i.e. biotite to vermiculite transformation, secondary phases...) was observed, meaning that the possible formation secondary mineral phases represent strictly less than 5% of the total remaining solid phase. Moreover, selective extractions of oxides (table 2) show no significant release of Al or Fe in reacted minerals compared to initial biotite. SEM observations do not show either any evidence of secondary phases on mineral surfaces or edges of the layers. There is thus no evidence of presence of oxides or hydroxides (Fe, Al...) on the residual solid phases at the end of the experiments.

**Table 2:** proportion of cations released by selective extractions on weathered biotites at the end of the experiments (expressed in % of initial biotite). <sup>1</sup>dithionite-citrate bicarbonate, <sup>2</sup>water, <sup>3</sup>hydroxyamine and <sup>4</sup>Na-citrate. n.d. = not determined.

	Fe <sup>1</sup>	Si <sup>1</sup>	Mg <sup>1</sup>	Al <sup>1</sup>	Fe <sup>2</sup>	Fe <sup>3</sup>	Al <sup>4</sup>
<b>Citric acid pH3</b>	0.097	0.382	0.022	0.023	0.254	1.34	0.34
<b>HCl pH3</b>	0.170	0.134	0.015	0.047	0.195	1.39	0.34
<b>DFAM pH3</b>	0.137	0.437	0.097	0.022	0.242	1.29	0.19
<b>Citric acid pH4.5</b>	0.100	0.039	0.062	0.012	0.689	2.01	0.16
<b>HCl pH4.5</b>	0.159	0.070	0.074	0.019	0.383	2.01	0.17
<b>DFAM pH4.5</b>	0.124	0.038	0.039	0.011	0.334	1.84	0.17
<b>NaCl pH5.5</b>	0.161	0.223	0.03	0.22	n.d.	n.d.	0.21
<b>Non-reacted biotite</b>	0.215	0.115	0.052	0.046	0.141	1.61	0.14
<b>RSD (in %, 1σ)</b>	10.8	23.7	9.0	7.9	18.2	19.4	11.2

#### 4.3.2. Major elements

At the first order, the chemistry of the collected solutions follows a three-step evolution (Fig. III- 5): 1) a rapid exponential-like decrease of all cation concentrations within the first 24 hours of the experiment, 2) a marked increase between 100 and 200 hours and 3) the evolution toward the establishment of a steady state after 200 hours. A near-constant concentration of all cations is reached after 600 hours, which value is determined by the individual experimental condition, (illustrated for Si in Fig. III- 5). At pH 3, the two first steps are very similar regardless of the chemicals used. However, the release of Si during the third step is much higher in presence of citric acid than of HCl and siderophores. At pH 4.5, the use of HCl leads to a higher cation release than citric acid or siderophores. After 200 hours, all the experimental conditions lead to a very small rate of cation release.

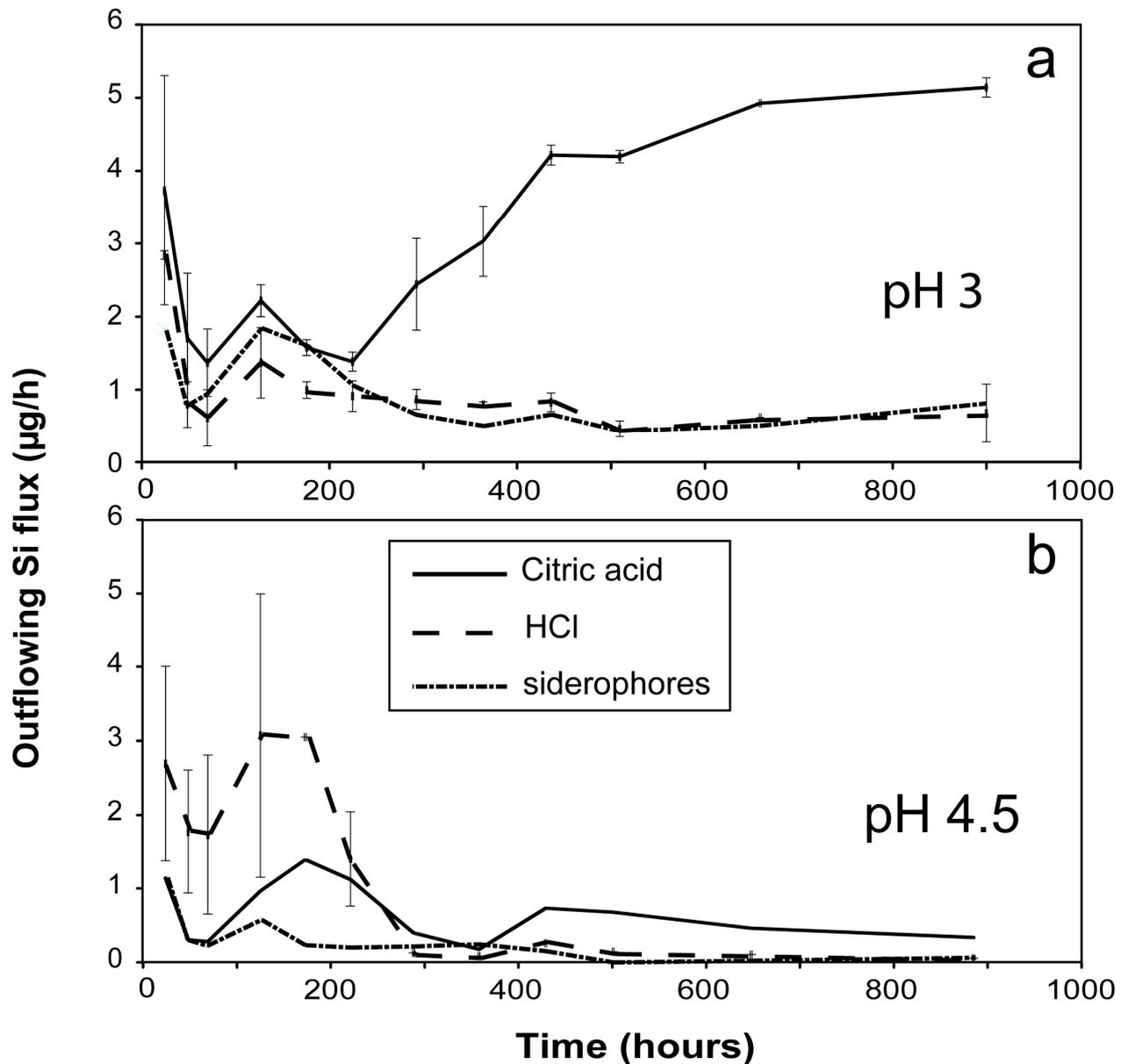


Figure III- 5: temporal evolution of the flux of Si in the outflowing solution at a) pH=3 and b) pH=4.5. Error bars integrate results from replicated experiments. When only one experimental repetition is available, no error bar is reported.

These results (except for the rapid intermediate cation release, second step) are consistent with previous studies focused on micas weathering (phlogopite in closed system (Lin et Clemency, 1981) or biotite in similar experimental conditions (Acker, *et al.*, 1992 ; Kalinowski et Schweda, 1996 ; Malmström et Banwart, 1997 ; Murakami *et al.*, 2003)). The calculation of dissolution rates computed from Si fluxes after 600 hours (t=648 and 885 hours) are in good agreement with values from similar experiments in literature (see Fig. III- 6, (Acker, *et al.*, 1992 ; Malmström, *et al.*, 1997)).

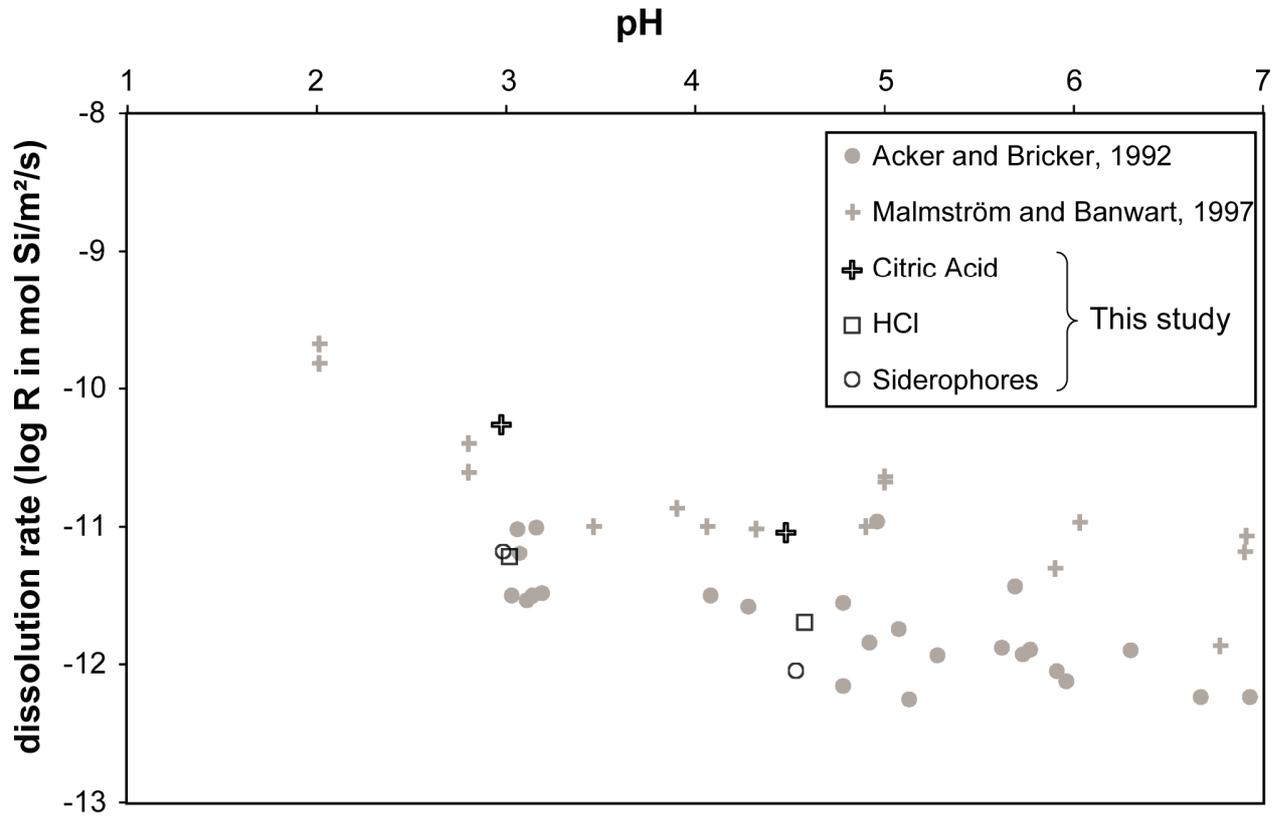


Figure III- 6: comparison between biotite dissolution rates calculated in the present study (computed from Si fluxes at 648 and 885 hours in this study and normalized to the reactive surface measured by BET), and those provided in earlier works (using sulfuric acid (Acker and Bricker, 1992) or perchloric acid (Malmström and Banwart, 1997)). Error bars are within the point size.

#### 4.3.3. Boron isotopes

At pH 3, all the experiments show an identical B isotopes evolution in the collected solutions (Fig. III-7): a rapid decrease from about +20‰ to reach a steady value close to 0 ‰, slightly higher than that of the bulk biotite value (-3‰). In these experiments at pH 3, B isotopes do not appear to strongly depend on the nature of the acid used and no difference is made to the use of siderophores. For experiments performed at pH 4.5, a rapid decrease of the B isotopic compositions is observed during the first hours, corresponding to the first 24 hours of experiment, in all the collected solutions (similar to pH 3).

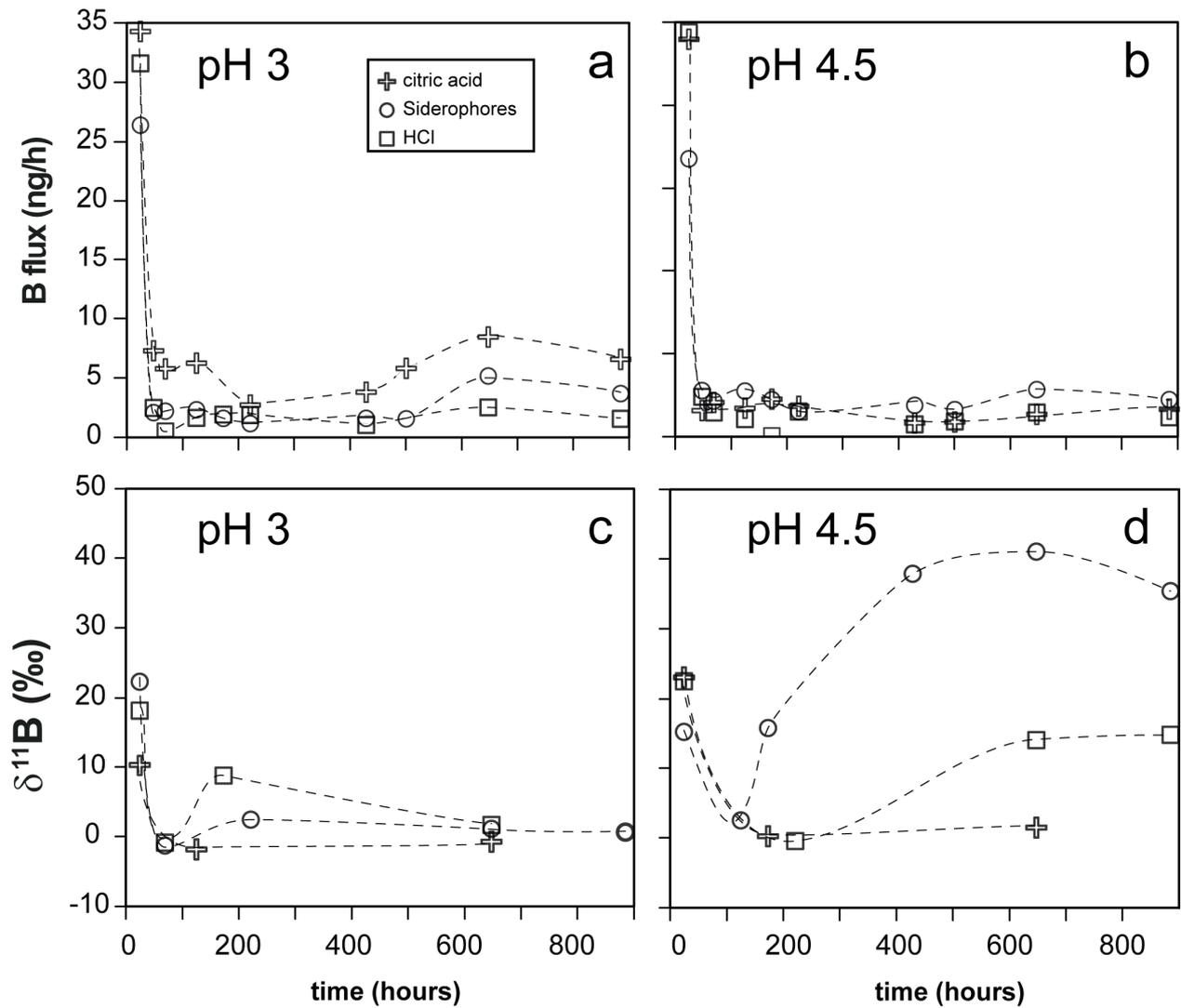


Figure III- 7: B and  $\delta^{11}B$  temporal evolution of the outflowing solutions. (a,c = pH 3; b,d = pH 4.5). Dashed lines are indicative.

After, the use of citric acid at pH 4.5 leads to similar B isotopes in solutions than those observed at pH 3. By contrast, after about 200 hours experiments involving HCl and HCl+DFAM show a strong B isotope increase up to about +15‰ and about +40‰, respectively.

## 5. Discussion

### 5.1. Adsorbed-B

Within the restricted range of pH tested in the present study, the determined B partition coefficient between the biotite surface sites and solution ( $K_d$ ) is close but slightly higher than values previously observed with other minerals like vermiculite (same TOT/interlayer structure as biotite but 1.4 nm width layers instead of 1.0 nm for biotite), or oxides such as goethite or birnessite. This difference might be explained by a higher density of reactive sites in the biotite surface or by a higher amount of exposed reactive surface to the solution.

The isotopic fractionation factor ( $\alpha$ ) observed in this study ( $\alpha \approx 1.005 \pm 0.001$ ,  $n=3$  at pH = 5.5), appears very different to those observed for other minerals: from 0.967 to 0.977 in Mississippi sediments (Palmer, *et al.*, 1987 ; Spivack *et al.*, 1987), from 0.950 to 0.990 with goethite or birnessite (Lemarchand, *et al.*, 2007).  $\alpha > 1$  indicates a preferential adsorption of the  $^{11}\text{B}$  isotope onto the biotite surface, which has never been reported at acidic pH, so far. According to the model of B interaction with solid surfaces (Lemarchand, *et al.*, 2007),  $\alpha > 1$  can be modeled by the formation of monodendate complexes involving the boric acid species ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) in replacement of  $-\text{OH}$  groups on the mineral surface. Moreover, monodendate coordination complexes are expected to only be stable on birnessite surface but not on goethite and are explained by a distance between oxygen atoms too large in birnessite to allow the formation of bidendate complexes with B species (Lemarchand, *et al.*, 2007). In the case of biotite, tetrahedrons form a hexagonal mesh at the bottom of which is an unshared  $-\text{OH}$  group (Bailey, 1984) that can react with a boric acid molecule. Additionally, the  $-\text{OH}$  groups are largely substituted in the Bancroft biotite by F (about 50% of the total available sites, (Calvaruso, *et al.*, 2006)). Given the high electronegativity of F with respect to B (3.98 against 2.04 on the Pauling scale), B unlikely substitutes for F during adsorption to interlayers surfaces, making the formation of bidendate B complexes unstable on biotite mineral surface. The unusual monodendate

B complexation onto mineral surfaces at moderate acid pH inferred from B isotopes ( $\alpha > 1$ ) can therefore be explained by the particular geometrical configuration and chemical composition the biotite.

## 5.2. Interlayer-B

$\delta^{11}\text{B}$  values show a small but significant decrease throughout the successive first three steps of NaCl leaching (see Fig. III- 4). An isotopic fractionation caused by B exchange between the newly exposed mineral surface and the solution is unlikely because: 1) the very large water-rock ratio fixed by the experimental setup (833:1) displaces chemical equilibrium toward near-total B removal from solution-accessible I-sites and 2) the preferential  $^{11}\text{B}$  adsorption ( $\alpha = 1.005$ ) should leave heavier  $\delta^{11}\text{B}$  values on solid surfaces available for later desorption, which is in opposition with our observations. Increasing contribution of S-sites bounded B by mineral dissolution could be an alternative explanation. Given the huge difference in  $\delta^{11}\text{B}$  values between I- and S-sites ( $\Delta^{11}\text{B} \approx 80\%$ ), an increased contribution of S-sites to about 10% of the released B can explain the observed -8‰ shift of the isotopic composition beach steps of NaCl leaching. But, the very strong correlation between released K and B (Fig. III- 3) together with the systematic faster B release over K inferred from the y-axis intercept precludes a contribution of S-sites greater than 5 % to the total B budget in solution. We therefore conclude that the observed decreasing  $\delta^{11}\text{B}$  trend reflects, at least partially, inhomogeneity of B isotopes between more easily or hardly accessible sites. Moreover, given that we work on grinded mineral grains (50-200  $\mu\text{m}$  and 200-500  $\mu\text{m}$ ), heart and edges areas of the untreated collected biotite minerals are simultaneously exposed to the solution. The observed  $\delta^{11}\text{B}$  evolution might therefore be explained by the presence of mineral clusters showing variable resistance to the water penetration rather than a mineral zonation.

### 5.3. Labile-B

We consider by labile-B all B that can be removed by contact with a solution without dissolution or transformation of the mineral structure. The similar values of  $\alpha$  and  $K_d$  determined by the adsorption and desorption experiments in this study indicate that reactions involving labile-B are reversible. B isotopes from the different reactive sites will therefore be controlled by the chemistry of the fluid they are in contact with. Since biotite minerals are formed by a stack of TOT layers separated by interlayer spaces, the reactive sites from external tetrahedrons should have the same chemical properties as those facing the interlayer spaces. Therefore, analyses of B isotopes removed from the I-sites should be suitable recorders of the last fluid that has penetrated the interlayer space. Because the I-sites are less exposed to the surrounding solution than surface sites, they may record earlier fluids than the surface sites do. Comparison of B isotopes sequentially removed by surface desorption and by interlayer opening experiments can therefore help gaining important insights on the history of the mineral-water interactions. In the present study, desorption experiments give a bulk surface  $\delta^{11}\text{B}$  value of 21 ‰, which reflects the last fluid used for the in-laboratory chemical treatment of the minerals before analyses, whereas the interlayer value (obtained after NaCl opening of the mineral interlayers) is about +35‰ and should be related to the earlier history of the mineral (possibly the hydrothermal fluid from which biotite precipitated). In future, an important work is needed to determine in what extent and what conditions the surrounding solution can exchange B with biotite I-sites. So far, experiments intended to remove B from I-sites require a relatively hot and concentrated solution (NaCl or mannitol, this study and Williams et al (Williams, *et al.*, 2001)), suggesting that interlayer B is hardly removed in earth surface conditions.

## 5.4. Dissolution vs. transformation of biotite in continuous-flow reactors

### 5.4.1. Elemental ratios

In order to assess the respective influence of the tested chemicals (protons, organic acid and siderophores) on the reactions of mineral weathering (dissolution vs. transformation), we compare dissolved chemical ratios (R) integrated over the experiments to those of the starting biotite (Fig. III-8).

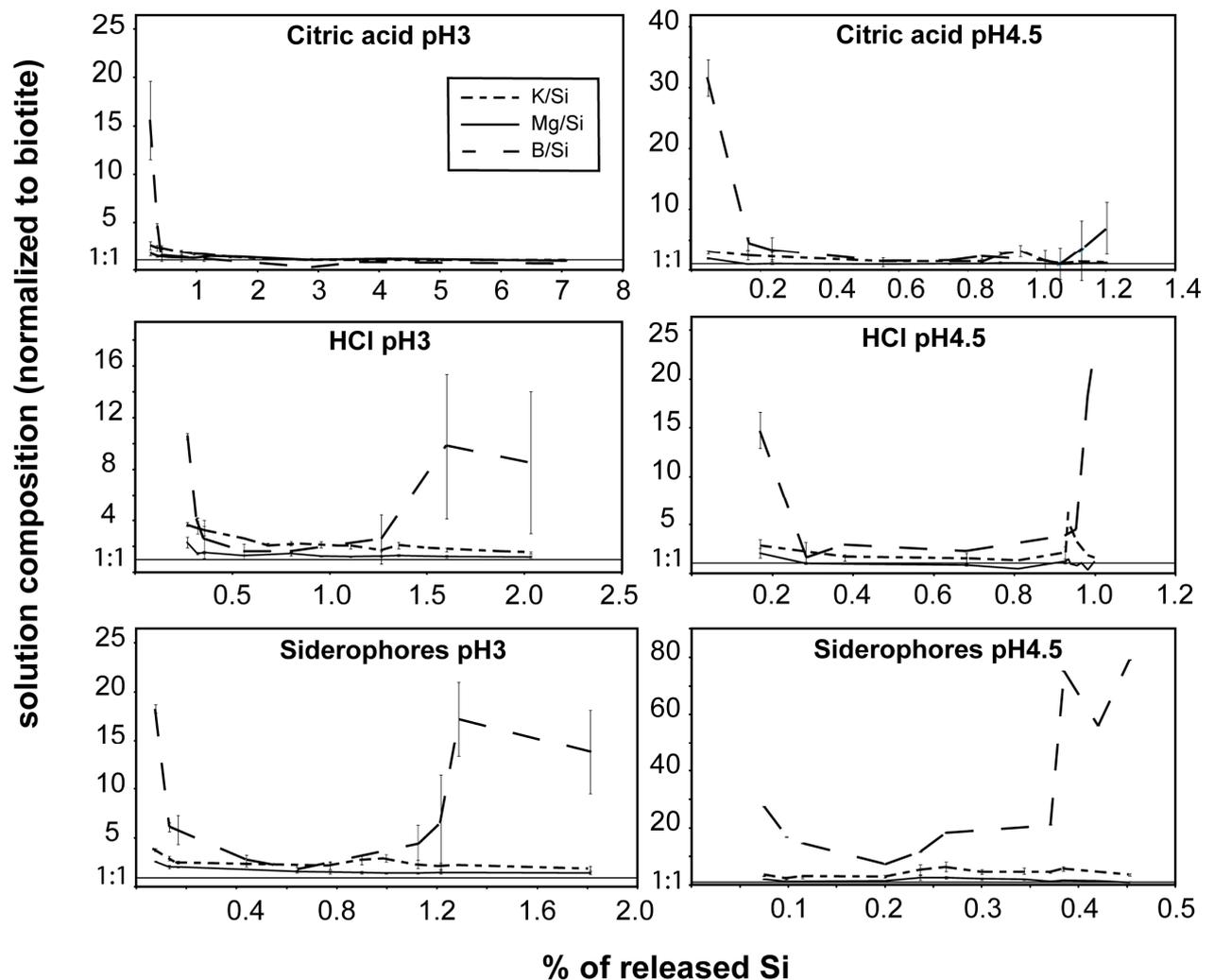


Figure III- 8: evolution of the chemical composition of the outflowing solutions normalized to the biotite composition (see Eq. 1 in text), plotted as a function of the dissolution rate inferred from the cumulated proportion of dissolved Si (see Eq. 4 in text). In each plot, the horizontal 1:1 line corresponds to the congruent dissolution of the biotite.

Since no secondary phase has been observed, Si is used for the normalization (consistent results are obtained if Al is used):

$$R = \frac{(X/Si)_{sol}}{(X/Si)_{biotite}} \quad (1)$$

where  $(X/Si)_{sol}$  and  $(X/Si)_{biotite}$  are the chemical ratio between the concentrations of element X and Si in solution and in starting biotite, respectively.

In solution, a dissolved element X may originate from both S- and I-sites:

$$X_{sol}^{total} = X_{sol}^{S-sites} + X_{sol}^{I-sites} \quad (2)$$

The reaction of mineral dissolution implies the destruction of the S-sites. The fraction of dissolved mineral (noted  $r_d^X$ ) therefore corresponds to the fraction of S-sites initially present that have been dissolved and can be calculated from any chosen element X present in S-sites as follows:

$$r_d^X = \frac{X_{sol}^{S-sites}}{X_{biotite}^{S-sites}} \quad (3)$$

Given that: 1) Si is only found in S-sites; 2) the solution chemistry indicates that Si is the less mobile of the S-sites occupying cations and 3) no Si-bearing secondary phases are observed, we consider dissolved Si as the better proxy for the mineral structure destruction. The mineral dissolution rate can thus be inferred from Si as follows:

$$r_d^S = \frac{S_{sol}^{total}}{S_{biotite}^{total}} \quad (4)$$

The reaction of mineral transformation corresponds to the chemical modification of the I-sites associated with a change of the distance between structural layers. Because reactions of dissolution

and transformation are often combined, the fraction of mineral transformed (noted  $r_t^X$ ) is calculated as the excess release of the chosen element X present in I-sites over the theoretical stoichiometric dissolution (S-sites + I-sites) of the mineral inferred from Si:

$$r_t^X = \frac{X_{sol}^{I-sites}}{X_{biotite}^{I-sites}} - r_d^S \quad (5)$$

In biotite, K unequivocally occupies I-sites, which allows the direct determination of the fraction of transformed mineral, (Robert, *et al.*, 1973 ; Turpault, *et al.*, 1994):

$$r_t^K = \frac{K_{sol}^{total}}{K_{biotite}^{total}} - r_d^S \quad (6)$$

Experiments conducted at pH 3 lead to a near-stoichiometric release of K with a possible slight excess in presence of siderophores (Fig. III- 9), indicates that dissolution is the predominant reaction. If we interpret these results in term of reaction rates, they mean that dissolution is almost as fast as transformation.

B also follows a stoichiometric dissolution in citric acid, but is always released in excess ( $R_B > 1$ ) with HCl and siderophores. At pH 4.5, citric acid shows the same trend as pH 3 experiments with a rapid decrease to near-stoichiometric biotite dissolution.

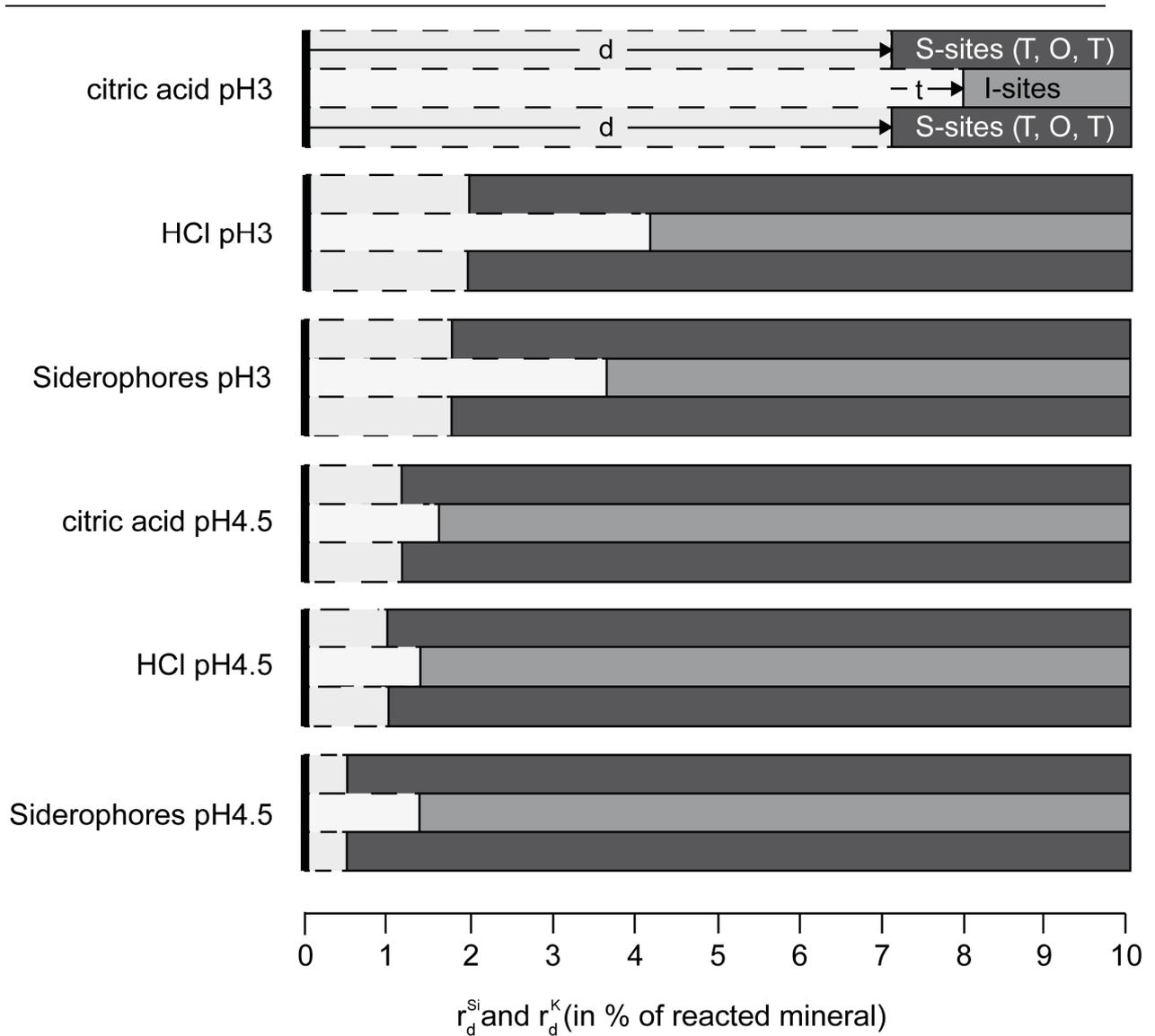


Figure III- 9: Graphical representation of the dissolution and transformation rates for each experimental condition. The S- and I-sites are represented by dark and light gray bands, respectively.  $d$  = percentage of the mineral structure dissolution (inferred from Si, see Eq. 4 in text).  $t$  = percentage of the mineral transformation, corresponding to the excess of released K over Si (released K - released Si, see Eq. 6 in text). Numerical results are given in annex (Table III-A1).

By contrast, HCl and siderophores show a large excess of K and B over Si, up to  $R_b = 80$  in presence of siderophores. The dissolution rates calculated in the present study are consistent with those published earlier for similar experimental conditions (ranging from  $10^{-12}$  to  $10^{-10}$  mole/m<sup>2</sup>/s at pH 2 to 5, respectively, Fig. III- 6) (Acker, *et al.*, 1992 ; Malmström, *et al.*, 1997). For both pH values, the ephemeral increase of cation fluxes observed between 100 and 200 hours (Fig. III- 5) is consistent with a stoichiometric dissolution of the mineral ( $R_x \approx 1$ , Fig. III- 8), pointing to the dissolution of highly

reactive parts of biotite minerals (edges, cracks...) rather than the involvement of accessory mineral phases.

At pH 4.5, transformation rates are significantly higher than those computed at pH 3 (Fig. III- 9), especially in presence of siderophores.

X-ray diffraction analyses of the remaining minerals at the end of the experiments do no evidence the presence of other crystallized phases than biotite, which is consistent with very low transformation rates obtained in our experiments.

### 5.4.2. B isotopes

Little is known about the fractionation of B isotopes during mineral dissolution. So far, it is proposed that, like Si and Li, weathering reactions mostly affect B isotopes through the formation of secondary phases rather than the dissolution of the primary ones (Pistiner et Henderson, 2003 ; Vigier *et al.*, 2009 ; Cividini, *et al.*, 2010 ; Lemarchand *et al.*, 2010 ; Muttik *et al.*, 2011 ; Lemarchand, *et al.*, submitted). The biotite from Bancroft used in this work has very distinct B isotopic pools (+35‰ for I-sites, -41‰ for S-sites and -3‰ for the bulk dissolution), which is very convenient to determine the relative contribution of each site to the B budget in solution and therefore helps accurately assessing the dissolution vs. transformation rates of biotite. Assuming that no isotopic fractionation occurs during the B leaching, the B chemical and isotopic budgets in solution can be derived from equations 2, 3 and 4:

$$B_{sol}^{total} = r_d^B \left( \underbrace{B_{biotite}^{S-sites} + B_{biotite}^{I-sites}}_{B_{biotite}^{bulk}} \right) + r_t^B B_{biotite}^{I-sites} \quad (7)$$

In this case,  $r_d^X$  and  $r_t^X$  correspond to the fraction of B released from S- and I-sites, respectively. The isotopic budget is:

$$R_{sol}^B = \frac{r_d^B B_{biotite}^{bulk} R_{biotite}^{bulk} \frac{1 + R_{sol}^B}{1 + R_{biotite}^{bulk}} + r_t^B B_{biotite}^{I-sites} R_{biotite}^{I-sites} \frac{1 + R_{sol}^B}{1 + R_{biotite}^{I-sites}}}{B_{sol}^{total}} \quad (8)$$

where  $R_{sol}^B$ ,  $R_{biotite}^{bulk}$  and  $R_{biotite}^{I-sites}$  correspond to the B isotopic ratio in the solution, in the bulk biotite and in I-sites. Solving Eq. 7 and 8 for  $r_d^X$  and  $r_t^X$  gives the fraction of S- and I-sites that have exchanged B with the solution, respectively. Comparison with results computed from dissolved Si and K once the weathering regime reached a steady state (calculations were made on samples corresponding to the 501 to 648 hours interval) points to a systematic excess of dissolved B supplied by the S- and I-sites (Fig. III- 10). This indicates that B is much more mobile in biotite than Si and K. Given that B is only a trace element in the biotite from Bancroft and that the mineral actually dissolves only after the breakdown of the Si-O bonds (ensuring the structure integrity of the biotite layers), our results indicate that the S-sites of the biotite can exchange matter with solution in a greater extent than major elements can trace.

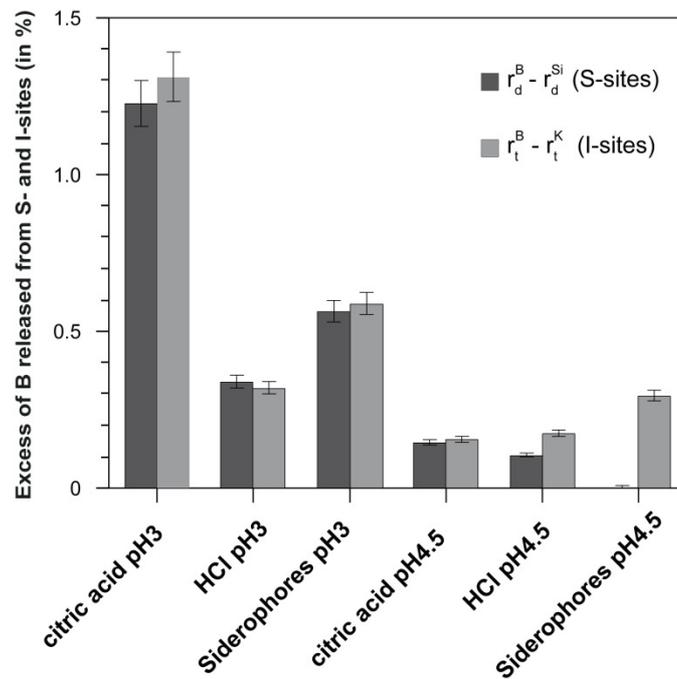


Figure III- 10: comparison of the excess of B released from both S- and I-sites computed from Si, K, B and  $\delta^{11}B$  values for each experimental condition using solution collected between 501 and 648 hours (see Eq. 7 and 8 in text).

The difference between the B and K mobility in I-sites during transformation reaction for these weathering agents can be explained by the nature of the chemical reactions that control their respective exchange with the solution. In order to balance the interlayer charge, K is released to solution by cation exchange and its mobility is therefore controlled by the solution salinity. By contrast, the B mobility only depends (through  $K_d$ ) on the solution pH and its own dissolved concentration (Spivack, *et al.*, 1987 ; Goldberg *et al.*, 1993 ; Lemarchand, *et al.*, 2007) but only little on the solution salinity (Goldberg, *et al.*, 1993). At the first order, the respective B and K chemical exchange between I-sites and solution is hence disconnected. In our batch experiences, the supply of a B-free and high salinity solution promotes almost equally the B and K release to solution (Fig. III- 3). But, in our continuous-flow experiments the supply of B-free and low salinity (more representative of surface waters), amplify the B release over K. In pH 3 HCl and siderophores experiments as well as in the pH 4.5 citric acid experiment, the difference between B and K release is less visible and can be explained by a lack of precision at low transformation rates.

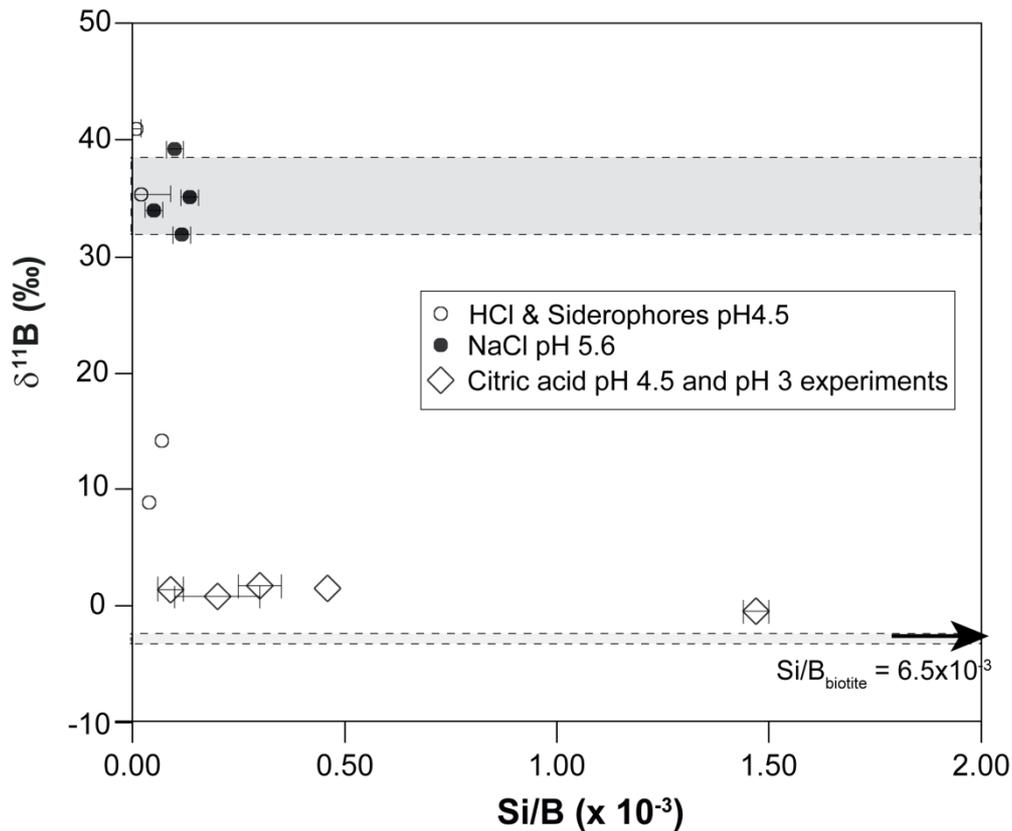


Figure III- 11: measured  $\delta^{11}\text{B}$  in the outflowing solutions plotted as a function of the mass Si/B ratio. The bulk biotite value is  $\delta^{11}\text{B} = -3\text{‰}$  and  $\text{Si/B} = 6.5 \times 10^{-3}$  (g/g). The dark and light gray areas cover the possible range of  $\delta^{11}\text{B}$  values for I-sites and the bulk biotite, respectively (see text for details)

The higher B dissolution rate by comparison to Si is surprising and somewhat conflicting with an earlier work expecting B to form B-O bonds stronger than Si-O ones (Williams, *et al.*, 2001). Experiments conducted at pH 3 (all altering agents) and at pH 4.5 (only citric acid) lead to a dissolved B/Si ratios covering a large range of values but a constant  $\delta^{11}\text{B}$  value close to the bulk mineral value (Fig. III- 11). In all experiments, dissolved Si/B values are lower than the mineral bulk value ( $6.5 \cdot 10^{-3}$ ), which is consistent with our calculations of dissolution and transformation rates based on the B chemical and isotopic budgets. Even being contradictory with the absence B of in O-sites, one might hypothesize that the large range of B/Si values reflects varying contributions of T-sites (Si rich) and O-sites (Si poor) to the dissolved B budget. If so, we should observe an anti-correlation in a  $\text{B}/\text{Si}$  vs.  $\text{Mg}/\text{Si}$  diagram, which is not the case here and therefore rules out a significant contribution of O-sites to the dissolved B budget. The near-constant dissolved  $\delta^{11}\text{B}$  value near the bulk biotite value over a

large range of B/Si chemical ratios therefore indicate that the early B departure from S-sites is associated with a proportional B release from I-sites (Fig. III- 10). The opposite is not true, since an alone B release from I-sites can be observed, especially at pH 4.5 in presence of siderophores. At this point, the cause of such a faster B over Si release remains unclear, but studies focusing on B-Si substitution in borosilicate glasses or in synthetic silicate minerals may provide interesting thoughts by pointing to modifications of the solid structure after disruption of cation-O bonds neighboring B sites and after change, in some cases, in the B coordination (Ledieu *et al.*, 2004 ; Geneste *et al.*, 2006 ; Luis Ferreira Nascimento et Aparicio, 2007 ; Lenoir *et al.*, 2008 ; Hålenius, *et al.*, 2010). From these studies, it comes that the rate of B substitution for Si, the distribution of tri- or tetravalent B in S-sites as well as the concentration of dissolved H<sup>+</sup> interdiffusing with network forming cations are as many possible causes for variable B over Si dissolution rates.

### 5.4.3. Effect of chemical agents on the biotite weathering

As discussed above, solving Eq. (7) and (8) for  $r_d^X$  and  $r_t^X$  allow calculating the respective contribution of S- and I-sites to bulk dissolved B. It is therefore a convenient way to explore the effect of different chemical agents on the B release during biotite weathering. In the present study, we have chosen to test the effect of protons, an organic acid and siderophores as being representative of plant exudates in forest soils. Overall, the temporal evolution of dissolved B isotopes for the two tested pH values and all the three chemicals tested follows the same sequence that is discussed below: 1) desorption within the first 24 hours of B adsorbed on the mineral surface, 2) dissolution of a highly reactive phases between 100 and 200 hours and 3) establishment of the steady state of biotite weathering, which depends on the solution chemistry.

*Desorption (t<24 hours):* the first 24 hours of experiment show similar B chemical and isotopic evolution for all the 6 experimental conditions with a mass of about 1 % of the total boron (consistent with the cumulated mass of boron released in the desorption experiments, see section

3.1) and  $\delta^{11}\text{B}$  close to 20 ‰. This step corresponds to the rapid desorption of B initially present on the biotite surface and is only observable in the solution sample integrating the 24 first hours of experiment. The timing of B chemical and isotopic evolution is consistent with our results of adsorption/desorption experiments performed independently: 4 to 5 successive water leaches are necessary to remove all desorbed B. Taking a water residence time in the reactors of 3.75 hours and a B partition coefficient  $K_d = 25$  (the value determined in this study at pH 5.5 and therefore representing a upper limit for more acidic conditions), we then calculate that a maximum of about 15 hours is needed to totally remove adsorbed B. The different tested pH values should change the  $K_d$  value and then affect the time needed to totally desorb B, but this would require a regular sampling within the first hours of experiment to be observable. Note that the solution collected after 24 hours from the experiment conducted at pH 3 with citric acid shows a lower  $\delta^{11}\text{B}$  values, likely reflecting a significant contribution of mineral dissolution to dissolved B.

*Transient reactions (24 < t < 200 hours):* examination of major element fluxes shows an ephemeral increase in the dissolved flux, indicating that instable phases are dissolving. This step is not clearly observable from B concentrations but is marked by a rapid decrease of the dissolved  $\delta^{11}\text{B}$  value in line with dissolution of material representative of the bulk biotite. We hypothesize that fragments of biotite minerals less well crystallized (sheet edges, residues from brewing, areas with lots of impurities...) are rapidly dissolving. During this step, no significant difference is observed between the tested experimental conditions.

*Steady state of weathering (t > 200 hours):* the solution chemistry starts to asymptotically evolve after about 200 hours. Comparison of the major elements fluxes between this study and previous ones evidences the establishment of a steady biotite-weathering regime. However, dissolved B isotopes evidence distinct weathering reactions. At pH 3, all experiments lead to a near-congruent B release to solution. The dissolved  $\delta^{11}\text{B}$  value rapidly stabilize around 0 ‰ that is very close to the bulk biotite value (-3 ‰). This small isotopic deviation cannot be explained by equilibrium isotopic exchange

between the solution and mineral surfaces because this would imply a preferential adsorption of  $^{10}\text{B}$ , which is in contradiction with our adsorption experiments. Another explanation could be the existence of an isotopic fractionation during the mineral structure dissolution caused by a preferential breakdown of  $^{11}\text{B-O}$  over  $^{10}\text{B-O}$  bonds in S-sites, about which nothing is documented so far. However, heavy isotopes form stronger chemical bonds and are therefore not expected to be released first. Rather, our results can be explained by a higher transformation over dissolution rates indicating that interlayers opens about 1.17 times faster than the biotite mineral structure (using -41‰ and +35‰ as  $\delta^{11}\text{B}$  values for S- and I-sites, respectively). At pH 4.5, the use of citric acid leads to lower reaction rate than at pH 3 but to the same dissolved  $\delta^{11}\text{B}$  value, indicating that the biotite weathering reaction is similar to those at pH 3. This observation is consistent with the particular efficiency of organic acids to dissolve mineral by a combined action of chemical complexation and protons attack. The experiment using HCl at pH 4.5 leads to a higher dissolved  $\delta^{11}\text{B}$  value (about +15‰), which clearly indicates an extended contribution of I-Site over S-sites. With the same calculation as for pH 3 experiments, we assess that the biotite transformation rate at steady state is about 3 times faster than the dissolution one. Finally, the experiment conducted at pH 4.5 in presence of siderophores point to a near-exclusive contribution of I-sites to dissolved B. The phenomenological explanation of how the presence of siderophores can such increase the mobility of B remains unclear, but clues may come from a closer investigation of the chemical interactions between B and siderophores.

### 5.5. Implication for forest soils

The systematic study of B isotopes in the soil-water-plant system points to very distinctive B pools (Cividini, *et al.*, 2010). In the case of the Strengbach watershed, vegetation samples (spruce needles and beech tree leaves) are characterized by high  $\delta^{11}\text{B}$  values (about +35 ‰), which is very close to the top-soil solutions values, but much higher than minerals (about -25‰). Unlike other stable

isotopes like Ca or Mg (Cenki-Tok, *et al.*, 2009 ; Bolou-Bi *et al.*, 2010), vegetation is therefore not the complement of soil solution to bulk soil minerals for B isotopes. Since atmospheric deposits can't explain the B biogeochemical cycle (Cividini, *et al.*, 2010), this evidences that vegetation likely absorbs B from an  $^{11}\text{B}$ -rich mineralogical subsystem in soils. However, such an  $^{11}\text{B}$ -rich mineral source has not been identified so far. The results from the present experiments indicate that B complexed to I-sites in biotite can be a good candidate. Since earlier works on smectite and illite have also shown higher  $\delta^{11}\text{B}$  values in I- than in S-sites (Williams, *et al.*, 2001 ; Williams, *et al.*, 2005), we therefore conclude that our findings might be extrapolated to other phyllosilicates, in particular clay minerals and we hypothesize that vegetation mainly uptakes B from phyllosilicates I-sites but with the provision of the presence of siderophores and moderate acidic conditions. A mass budget calculation in the soil-water-plant system gives that about 0.5 % of the total B in soil minerals is stored in the vegetation (calculated from data of Cividini *et al.* (Cividini, *et al.*, 2010)). Since phyllosilicates represent about 20 % of the total minerals in the Strengbach forest granitic soils (Fichter, *et al.*, 1998), a rough calculation indicates that the vegetation would require no more than 10 % of the B bonded to I-sites in phyllosilicates. This latter calculation obviously needs refinement but it would imply that plant can exchange nutrients with minerals through non-destructive and reversible reactions. If so, the vegetation B cycling would remove an  $^{11}\text{B}$ -rich pool from soil minerals, lowering the bulk soil value in horizon where tree roots are active.

## 6. Conclusion

Selective chemical B extractions from I- and S-sites in biotite minerals from Bancroft show very contrasted B isotopic compositions (up to  $\delta^{11}\text{B} = 80 \text{‰}$ ). The explanation of this isotopic fractionation is still unclear and could be found in the mineral history and the difference in the B coordination between sites, but it gives a great opportunity to trace with accuracy the mechanisms that control the mineral dissolution (destruction of mineral structure) vs. transformation (chemical replacement

of cations in I-sites). A simple mass and isotope budget allows determining the respective contribution of I- and S-sites to dissolved B. Experiments in continuous-flow reactors were designed to investigate the mechanisms of biotite weathering under different chemical conditions aimed at isolating the different weathering agents found in forest soils (protons, organic acids and siderophores). The results point to a higher reactivity of B compared to K and Si, making B an element more sensitive to reactions of biotite transformation than major elements are. All experiments conducted at pH 3 lead to a near-stoichiometric B release from I- and S-sites independent of the nature of the weathering agent. However, experiments conducted at pH 4.5, more representative of forest soil, lead to very contrasted  $\delta^{11}\text{B}$  values in solution. The presence of an organic acid still leads to a near-stoichiometric dissolution of biotite where HCl and even more siderophores promote the B release from the I- over S-sites. Based on mineralogical analogy, we argue that these results can be extrapolated to other phyllosilicates in soils like clays and we hypothesize that siderophores play a major role in the plant-mineral interactions by promoting non-destructive and reversible reactions involving I-sites. If this hypothesis is validated by future works, this will make B an important tracer for identifying the chemical drivers of the weathering reactions and potentially helps understanding the plant nutrition strategy and its response to climatic and/or anthropic perturbations (hydrology, acid rains, harvesting...).

### ***Acknowledgements***

This work was supported by the French National Programme INSU (EC2CO, Cycles hydro-biogéochimiques, Transferts et Impacts écotoXicologiques, CYTRIX) and by Alsace and Lorraine regions funding. We thank A. Razafitianamaharavo from the Laboratoire Environnement et Minéralurgie (CNRS-INPL) for the BET measurements. This is an EOST contribution.

## 7. References

- Acker, J.G. and O.P. Bricker.** 1992. "The Influence of Ph on Biotite Dissolution and Alteration Kinetics at Low Temperature." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3073-92.
- Alexandre, A.; J.-D. Meunier; F. Colin and J.-M. Koud.** 1997. "Plant Impact on the Biogeochemical Cycle of Silicon and Related Weathering Processes." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(3), 677-82.
- Andrist-Rangel, Y.; M. Simonsson; S. Andersson; I. Öborn and S. Hillier.** 2006. "Mineralogical Budgeting of Potassium in Soil: A Basis for Understanding Standard Measures of Reserve Potassium." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169(5), 605-15.
- Augusto, L.; J. Ranger; M.P. Turpault and P. Bonnaud.** 2001. "Experimental in Situ Transformation of Vermiculites to Study the Weathering Impact of Tree Species on the Soil." *European Journal of Soil Science*, 52(1), 81-92.
- Bailey, S.W.** 1984. "Classification and Structures of the Micas." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 13(1), 1-12.
- Barré, P.; C. Montagnier; C. Chenu; L. Abbadie and B. Velde.** 2008. "Clay Minerals as a Soil Potassium Reservoir: Observation and Quantification through X-Ray Diffraction." *Plant and Soil*, 302(1), 213-20.
- Berner, E.K. and R.A. Berner.** 1996. *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*.
- Bolou-Bi, E.B.; A. Poszwa; C. Leyval and N. Vigier.** 2010. "Experimental Determination of Magnesium Isotope Fractionation During Higher Plant Growth." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2523-37.
- Brantley, S.L.; L.J. Liermann; R.L. Guynn; A. Anbar; G.A. Icopini and J. Barling.** 2004. "Fe Isotopic Fractionation During Mineral Dissolution with and without Bacteria." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(15), 3189-204.
- Bronger, A.** 2007. "Time Dependence of the Rate and Direction of Mineral Weathering and Clay Mineral Formation with Special Consideration to Kaolinites." *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(3), 510-23.
- Calvaruso, C.; M.P. Turpault and P. Frey-Klett.** 2006. "Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: A Budgeting Analysis." *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2), 1258-66.
- Centi-Tok, B.; F. Chabaux; D. Lemarchand; A.D. Schmitt; M.C. Pierret; D. Viville; M.L. Bagard and P. Stille.** 2009. "The Impact of Water-Rock Interaction and Vegetation on Calcium Isotope Fractionation in Soil- and Stream Waters of a Small, Forested Catchment (the Strengbach Case)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8), 2215-28.
- Cividini, D.; D. Lemarchand; F. Chabaux; R. Boutin and M.C. Pierret.** 2010. "From Biological to Lithological Control of the B Geochemical Cycle in a Forest Watershed (Strengbach, Vosges)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3143-63.
- Clauer, N. and S. Chaudhuri.** 1995. *Clays in Crustal Environments: Isotope Dating and Tracing*. Springer-Verlag.
- Cobert, F.; A.-D. Schmitt; P. Bourgeade; F. Labolle; P.-M. Badot; F. Chabaux and P. Stille.** 2011. "Experimental Identification of Ca Isotopic Fractionations in Higher Plants." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19), 5467-82.
- Cornell, R.M. and U. Schwertmann.** 1996. "The Iron Oxides. Chapter 16: Soils." *VCH Verlag, Weinheim*, 433-74.
- Exley, C.** 2003. "A Biogeochemical Cycle for Aluminium?" *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97(1), 1-7.
- Fichter, J.; M.P. Turpault; E. Dambrine and J. Ranger.** 1998. "Mineral Evolution of Acid Forest Soils in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, N-E France)." *Geoderma*, 82(4), 315-40.
- Gaillardet, J.; D. Lemarchand; C. Göpel and G. Manhès.** 2001. "Evaporation and Sublimation of Boric Acid: Application for Boron Purification from Organic Rich Solutions." *Geostandards Newsletter*, 25(1), 67-75.
- Ganor, J.; I.J. Reznik and Y.O. Rosenberg.** 2009. "Organics in Water-Rock Interactions," 259-369.
- Geneste, G.; F. Bouyer and S. Gin.** 2006. "Hydrogen-Sodium Interdiffusion in Borosilicate Glasses Investigated from First Principles." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28-29), 3147-52.
- Gérard, F.; K.U. Mayer; M.J. Hodson and J. Ranger.** 2008. "Modelling the Biogeochemical Cycle of Silicon in Soils: Application to a Temperate Forest Ecosystem." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 741-58.
- Gilkes, R.J.; R.C. Young and J.P. Quirk.** 1973. "Artificial Weathering of Oxidized Biotite: I. Potassium Removal by Sodium Chloride and Sodium Tetraphenylboron Solutions." *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 37(1), 25-28.
- Goldberg, S.; H.S. Forster and E.L. Heick.** 1993. "Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects." *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 704-08.

- Guerrot, C.; R. Millot; M. Robert and P. Négrel.** 2011. "Accurate and High-Precision Determination of Boron Isotopic Ratios at Low Concentration by Mc-Icp-Ms (Neptune)." *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(2), 275-84.
- Hålenius, U.; H. Skogby; M. Edén; S. Nazzareni; P. Kristiansson and J. Resmark.** 2010. "Coordination of Boron in Nominally Boron-Free Rock Forming Silicates: Evidence for Incorporation of Bo3 Groups in Clinopyroxene." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19), 5672-79.
- Hatton, A.; J. Ranger; M. Robert; C. Nys and P. Bonnaud.** 1987. "Weathering of a Mica Introduced into Four Acidic Forest Soils." *Journal of Soil Science*, 38(2), 179-90.
- Hersman, L.; T. Lloyd and G. Sposito.** 1995. "Siderophore-Promoted Dissolution of Hematite." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16), 3327-30.
- Holmden, C. and N. Bélanger.** 2010. "Ca Isotope Cycling in a Forested Ecosystem." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 995-1015.
- Kalinowski, B.E. and P. Schweda.** 1996. "Kinetics of Muscovite, Phlogopite, and Biotite Dissolution and Alteration at Ph 1–4, Room Temperature." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3), 367-85.
- Kehal, M.; L. Reinert and L. Duclaux.** 2010. "Characterization and Boron Adsorption Capacity of Vermiculite Modified by Thermal Shock or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reaction and/or Sonication." *Applied Clay Science*, 48(4), 561-68.
- Kelly, E.F.; O.A. Chadwick and T.E. Hilinski.** 1998. "The Effect of Plants on Mineral Weathering." *Biogeochemistry*, 42(1-2), 21-53.
- Keren, R. and U. Mezuhan.** 1981. "Boron Adsorption by Clay Minerals Using a Phenomenological Equation." *Clays & Clay Minerals*, 29(3), 198-204.
- Kiczka, M.; J.G. Wiederhold; J. Frommer; S.M. Kraemer; B. Bourdon and R. Kretzschmar.** 2010. "Iron Isotope Fractionation During Proton- and Ligand-Promoted Dissolution of Primary Phyllosilicates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3112-28.
- Kim, Y. and R.J. Kirkpatrick.** 2006. "11b Nmr Investigation of Boron Interaction with Mineral Surfaces: Results for Boehmite, Silica Gel and Illite." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13), 3231-38.
- Ledieu, A.; F. Devreux; P. Barboux; L. Sicard and O. Spalla.** 2004. "Leaching of Borosilicate Glasses. I. Experiments." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3), 3-12.
- Lemarchand, D.; D. Cividini; M.P. Turpault and F. Chabaux.** submitted. "Boron Isotopes in Temperate Forest Granitic Soils: Exploring Past and Present Water-Rock Interactions (Strengbach)." *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Lemarchand, D. and J. Gaillardet.** 2006. "Transient Features of the Erosion of Shales in the Mackenzie Basin (Canada), Evidences from Boron Isotopes." *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1-2), 174-89.
- Lemarchand, D.; J. Gaillardet; C. Göpel and G. Manhès.** 2002. "An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples." *Chemical Geology*, 182(2-4), 323-34.
- Lemarchand, E.; F. Chabaux; N. Vigier; R. Millot and M.C. Pierret.** 2010. "Lithium Isotope Systematics in a Forested Granitic Catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16), 4612-28.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2005. "Boron Isotopic Fractionation Related to Boron Sorption on Humic Acid and the Structure of Surface Complexes Formed." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3519-33.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2007. "How Surface Complexes Impact Boron Isotope Fractionation: Evidence from Fe and Mn Oxides Sorption Experiments." *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 277-96.
- Lenoir, M.; A. Grandjean; Y. Linard; B. Cochain and D.R. Neuville.** 2008. "The Influence of Si,B Substitution and of the Nature of Network-Modifying Cations on the Properties and Structure of Borosilicate Glasses and Melts." *Chemical Geology*, 256(3-4), 315-24.
- Likens, G.E.; C.T. Driscoll; D.C. Buso; T.G. Siccama; C.E. Johnson; G.M. Lovett; T.J. Fahey; W.A. Reiners; D.F. Ryan; C.W. Martin, et al.** 1998. "The Biogeochemistry of Calcium at Hubbard Brook." *Biogeochemistry*, 41(2), 89-173.
- Likens, G.E.; C.T. Driscoll; D.C. Buso; T.G. Siccama; C.E. Johnson; G.M. Lovett; D.F. Ryan; T. Fahey and W.A. Reiners.** 1994. "The Biogeochemistry of Potassium at Hubbard Brook." *Biogeochemistry*, 25(2), 61-125.
- Lin, F.-C. and C.V. Clemency.** 1981. "Dissolution Kinetics of Phlogopite; I, Closed System." *Clays and Clay Minerals*, 29(2), 101-06.
- Luis Ferreira Nascimento, M. and C. Aparicio.** 2007. "Viscosity of Strong and Fragile Glass-Forming Liquids Investigated by Means of Principal Component Analysis." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(1), 104-10.

- Malmström, M. and S. Banwart.** 1997. "Biotite Dissolution at 25°C: The Ph Dependence of Dissolution Rate and Stoichiometry." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14), 2779-99.
- Mareschal, L.; J.D.D. Nzila; M.P. Turpault; A. Thongo M'Bou; J.C. Mazoumbou; J.P. Bouillet; J. Ranger and J.P. Laclau.** 2011. "Mineralogical and Physico-Chemical Properties of Ferralic Arenosols Derived from Unconsolidated Plio-Pleistocenic Deposits in the Coastal Plains of Congo." *Geoderma*, 162(1-2), 159-70.
- Mareschal, L.; J. Ranger and M.P. Turpault.** 2009. "Stoichiometry of a Dissolution Reaction of a Trioctahedral Vermiculite at Ph 2.7." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2), 307-19.
- Mehra, O.P. and M.L. Jackson.** 1958. "Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate." *Clays and Clay Minerals*, 7(1), 317-27.
- Murakami, T.; S. Utsunomiya; T. Yokoyama and T. Kasama.** 2003. "Biotite Dissolution Processes and Mechanisms in the Laboratory and in Nature: Early Stage Weathering Environment and Vermiculitization." *American mineralogist*, 88(2-3), 377-86.
- Muttik, N.; K. Kirsimäe; H.E. Newsom and L.B. Williams.** 2011. "Boron Isotope Composition of Secondary Smectite in Suevites at the Ries Crater, Germany: Boron Fractionation in Weathering and Hydrothermal Processes." *Earth and Planetary Science Letters*, 310(3-4), 244-51.
- Opfergelt, S.; D. Cardinal; L. André; C. Delvigne; L. Bremond and B. Delvaux.** 2010. "Variations of  $\Delta^{30}\text{Si}$  and Ge/Si with Weathering and Biogenic Input in Tropical Basaltic Ash Soils under Monoculture." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1), 225-40.
- Palmer, M.R.; A.J. Spivack and J.M. Edmond.** 1987. "Temperature and Ph Controls over Isotopic Fractionation During Adsorption of Boron on Marine Clay." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2319-23.
- Peak, D.; G.W. Luther III and D.L. Sparks.** 2003. "Atr-Ftir Spectroscopic Studies of Boric Acid Adsorption on Hydrous Ferric Oxide." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2551-60.
- Pistiner, J.S. and G.M. Henderson.** 2003. "Lithium-Isotope Fractionation During Continental Weathering Processes." *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2), 327-39.
- Robert, M. and G. Pedro.** 1972. "Etablissement D'un Schema De L'évolution Expérimentale Des Micas Trioctaédriques En Fonction Des Conditions Du Milieu (Ph Concentration)." *Proceedings Into Clay Conf. Madrid*, 433-47.
- Robert, M. and G. Pedro.** 1973. "Etablissement D'un Schéma De L'évolution Expérimentale Des Micas Trioctaédriques En Fonction Des Conditions Du Milieu (Ph, Concentration)." *Proceeding Int. Clay, Conf. Madrid 1972*, 433-47.
- Robert, M.; M.K. Razzaghe; M.A. Vicente and G. Veneau.** 1979. "Rôle Du Facteur Biochimique Dans L'altération Des Minéraux Silicatés." *Science du sol*, 2, 153-74.
- Rollion-Bard, C.; D. Blamart; J. Trebosq; G. Tricot; A. Mussi and J.-P. Cuif.** 2011. "Boron Isotopes as Ph Proxy: A New Look at Boron Speciation in Deep-Sea Corals Using  $^{11}\text{B}$  Nmr and Eels." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(4), 1003-12.
- Samson, S.D.; K.L. Nagy and W.B. Cotton III.** 2005. "Transient and Quasi-Steady-State Dissolution of Biotite at 22-25°C in High Ph, Sodium, Nitrate, and Aluminate Solutions." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 399-413.
- Sheard, E.R.; A.E. Williams-Jones; M. Heiligmann; C. Pederson and D.L. Trueman.** 2012. "Controls on the Concentration of Zirconium, Niobium, and the Rare Earth Elements in the Thor Lake Rare Metal Deposit, Northwest Territories, Canada." *Economic Geology*, 107(1), 81-104.
- Spivack, A.J.; M.R. Palmer and J.M. Edmond.** 1987. "The Sedimentary Cycle of the Boron Isotopes." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7), 1939-49.
- Stille, P.; M.C. Pierret; M. Steinmann; F. Chabaux; R. Boutin; D. Aubert; L. Pourcelot and G. Morvan.** 2009. "Impact of Atmospheric Deposition, Biogeochemical Cycling and Water-Mineral Interaction on Re Fractionation in Acidic Surface Soils and Soil Water (the Strengbach Case)." *Chemical Geology*, 264(1-4), 173-86.
- Su, C. and D.L. Suarez.** 1995. "Coordination of Adsorbed Boron: A Ftir Spectroscopic Study." *Environmental Science and Technology*, 29(2), 302-11.
- Tamura, T.** 1958. "Identification of Clay Minerals from Acid Soils." *Journal of Soil Science*, 9(1), 141-47.
- Taylor, A.S.; J.D. Blum; A.C. Lasaga and I.N. MacInnis.** 2000. "Kinetics of Dissolution and Sr Release During Biotite and Phlogopite Weathering." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), 1191-208.
- Turpault, M.-P.; P. Bonnaud; J. Fichter; J. Ranger and E. Dambrine.** 1996. "Distribution of Cation Exchange Capacity between Organic Matter and Mineral Fractions in Acid Forest Soils (Vosges Mountains, France)." *Distribution de la capacite d'echange cationique entre la matiere organique et les fractions minerales dans des sols forestiers acides des Vosges, France* *European Journal of Soil Science*, 47(4), 545-56.

- Turpault, M.-P. and L. Trotignon.** 1994. "The Dissolution of Biotite Single Crystals in Dilute Hno<sub>3</sub> at 24°C: Evidence of an Anisotropic Corrosion Process of Micas in Acidic Solutions." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(13), 2761-75.
- Vigier, N.; A. Decarreau; R. Millot; J. Carignan; S. Petit and C. France-Lanord.** 2008. "Quantifying Li Isotope Fractionation During Smectite Formation and Implications for the Li Cycle." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 780-92.
- Vigier, N.; S.R. Gislason; K.W. Burton; R. Millot and F. Mokadem.** 2009. "The Relationship between Riverine Lithium Isotope Composition and Silicate Weathering Rates in Iceland." *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3-4), 434-41.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig.** 2005. "Lithium and Boron Isotopes in Illite-Smectite: The Importance of Crystal Size." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), 5705-16.
- Williams, L.B.; R.L. Hervig; J.R. Holloway and I. Hutcheon.** 2001. "Boron Isotope Geochemistry During Diagenesis. Part I. Experimental Determination of Fractionation During Illitization of Smectite." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1769-82.

## 8. Annexes

### 8.1. Annex A

The partition of B between the solid surface and the solution can be modeled by a thermodynamic law involving the B partition coefficient  $K_d$  (Keren and Mezuman, 1981; Goldberg and Glaubig, 1985; Palmer et al, 1987):

$$m_{ads}^B = m_{sol}^B \times \frac{K_d}{\omega_r} \quad (1)$$

where  $m_{ads}^B$  is the total mass of adsorbed boron on the exposed surface,  $m_{sol}^B$  is the total mass of boron in solution,  $K_d$  is the pH-dependent partition coefficient between B adsorbed on the surface and remaining in solution and  $\omega_r$  is the water/rock ratio. At least two successive B desorption steps are required to determine both the total mass of B adsorbed and the  $K_d$  value. The concentration of the successive leaches can be written as follows (with  $M_T$  being the total mass of initially adsorbed boron):

$$\text{- Leach \# 1: } m_{sol}^1 = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} \quad (2)$$

$$\text{- Leach \# 2: } m_{sol}^2 = \frac{M_T - m_{sol}^1}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} \times \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}}\right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{- Leach \# 3: } m_{sol}^3 &= \frac{M_T - m_{sol}^1 - m_{sol}^2}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} \times \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}}\right) \\ &= \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} - 2 \times \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} + \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^3} = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} \times \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}}\right)^2 \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Leach \# 4: } m_{sol}^4 &= \frac{M_T - m_{sol}^1 - m_{sol}^2 - m_{sol}^3}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} + \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^3} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^2} + 2 \times \\
 &\frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^3} - \frac{M_T}{\left(1 + \frac{K_d}{\omega_R}\right)^4} = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} \times \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}}\right)^3 \quad (5)
 \end{aligned}$$

...

$$\text{Thus, the equation of leach \# n can be expressed as follows: } m_{sol}^n = \frac{M_T}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}} \times \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{K_d}{\omega_R}}\right)^{n-1} \quad (6)$$

## 8.2. Annex B

Similarly, the isotopic fractionation between surface and solution can be determined with the relation:

$$\alpha = \frac{\delta^{11}B_{surface}}{\delta^{11}B_{solution}} \quad (7)$$

where  $\delta^{11}B_{surface}$  is the isotopic composition of surface adsorbed boron,  $\delta^{11}B_{solution}$  the isotopic composition of dissolved boron and  $\alpha$  the isotopic fractionation coefficient of the surface. In order to calculate the value of  $\alpha$ , it is thus necessary to desorb all of the initially adsorbed boron to obtain its isotopic composition.

8.3. Database

Time (hours)	24	48	69	125	173	221	288	358	429	501	648	885
<i>cumulated percentage of dissolution</i>												
<b>Citric Acid pH 3</b>												
Si	0.24	0.35	0.42	0.75	0.95	1.12	1.55	2.10	2.88	3.68	4.94	7.07
Al	0.45	0.64	0.79	1.25	1.52	1.79	2.40	3.12	4.03	4.87	6.17	8.23
Mg	0.36	0.50	0.61	1.07	1.34	1.58	2.16	2.84	3.76	4.64	6.02	8.23
Fe	0.69	0.99	1.16	1.83	2.16	2.51	3.24	3.91	4.94	5.88	7.92	10.08
K	0.49	0.68	0.83	1.37	1.66	1.92	2.46	3.14	3.98	4.78	5.98	7.95
B	1.0	1.2	1.3	1.9	2.1	2.3			4.3	5.3	6.9	9.4
∂11B (‰)	11.3			-1.3							-0.3	
<b>HCl pH 3</b>												
Si	0.27	0.32	0.36	0.56	0.68	0.80	0.96	1.11	1.26	1.35	1.60	2.03
Al	0.79	0.85	0.88	1.07	1.23	1.34	1.45	1.55	1.66	1.72	1.94	2.33
Mg	0.70	0.77	0.82	1.08	1.25	1.42	1.61	1.79	1.99	2.10	2.38	2.87
Fe	1.18	1.29	1.37	1.75	2.00	2.24	2.50	2.76	3.01	3.13	3.42	3.94
K	0.96	1.14	1.25	1.77	2.02	2.23	2.54	2.79	3.04	3.21	3.59	4.17
B	1.0	1.1	1.2	1.5	1.7	1.9			2.4	2.5	3.2	3.7
∂11B (‰)	19.0				9.3						2.5	
<b>DFAM pH 3</b>												
Si	0.08	0.13	0.17	0.44	0.64	0.77	0.90	1.00	1.12	1.21	1.29	1.81
Al	0.35	0.53	0.62	1.15	1.39	1.56	1.66	1.75	1.81	1.93	2.02	2.58
Mg	0.20	0.31	0.38	0.85	1.16	1.34	1.52	1.65	1.82	1.94	2.05	2.68
Fe	0.47	0.68	0.77	1.52	1.84	2.10	2.38	2.57	2.83	2.98	2.95	3.34
K	0.27	0.41	0.49	1.06	1.47	1.72	2.03	2.28	2.54	2.71	2.84	3.67
B	0.9	1.1	1.2	1.7	2.0	2.2			2.7	3.0	3.8	4.8
∂11B (‰)	22.3				2.4						1.1	0.7

Table III-A1 (part 1/2): dissolution rates of major elements as well as B in function of time for the different experimental conditions

**Citric Acid pH 4.5**

Si	0.05	0.16	0.23	0.56	0.75	0.84	0.89	0.95	1.02	1.07	1.13	1.20
Al	0.05	0.16	0.22	0.51	0.66	0.75	0.76	0.79	0.82	0.85	0.91	0.98
Mg	0.09	0.20	0.27	0.57	0.75	0.85	0.91	0.97	1.04	1.08	1.15	1.23
Fe	0.12	0.26	0.34	0.74	0.97	1.10	1.21	1.34	1.44	1.44	1.52	1.63
K	0.14	0.29	0.38	0.78	0.97	1.07	1.19	1.34	1.43	1.47	1.54	1.60
B	0.9	1.0	1.1	1.6	1.9	2.2			2.4	2.5	2.7	2.9
∂11B (‰)	23.1				0.2						1.5	

**HCl pH4.5**

Si	0.17	0.28	0.38	0.68	0.81	0.93	0.93	0.94	0.96	0.97	0.98	1.00
Al	0.19	0.28	0.35	0.55	0.61	0.69	0.66	0.66	0.68	0.68	0.83	0.90
Mg	0.28	0.39	0.48	0.75	0.87	1.00	1.01	1.01	1.03	1.04	1.04	1.06
Fe	0.34	0.45	0.54	0.84	0.96	1.10	1.13	1.15	1.19	1.20	1.26	1.32
K	0.35	0.48	0.60	0.94	1.08	1.26	1.29	1.31	1.34	1.37	1.36	1.36
B	0.8	1.0	1.1	1.5	1.7	1.9			2.0	2.1	2.3	2.5
∂11B (‰)	22.5					-0.5					14.1	14.9

**DFAM pH4.5**

Si	0.08	0.10	0.11	0.20	0.24	0.26	0.30	0.34	0.37	0.38	0.42	0.45
Al	0.32	0.38	0.42	0.58	0.65	0.68	0.74	0.86	0.95	0.98	1.04	0.82
Mg	0.15	0.18	0.20	0.32	0.40	0.45	0.52	0.61	0.64	0.67	0.72	0.63
Fe	0.38	0.44	0.49	0.76	0.93	1.04	1.16	1.21	1.33	1.39	1.51	1.54
K	0.23	0.27	0.31	0.55	0.70	0.81	0.95	1.13	1.24	1.31	1.46	1.50
B	0.7	0.9	1.0	1.4	1.6	1.7			2.1	2.4	3.0	3.4
∂11B (‰)	15.3			2.5	15.8				37.8		41.0	35.4

Time (hours)	96	192	288	576
--------------	----	-----	-----	-----

**NaCl pH5.5**

Si	0.5	0.9	1.5	2.8
Al	0.2	0.8	1.2	2.4
Mg	3.0	5.5	8.2	13.2
Fe	0.4	0.6	1.1	1.5
K	17.2	50.1	66.0	91.5
B	11.6	32.9	44.3	54.6
∂11B (‰)	36.9	33.0	29.4	32.8

Table III-A1 (part 2/2): dissolution rates of major elements as well as B in function of time for the different experimental conditions

## 9. Synthèse

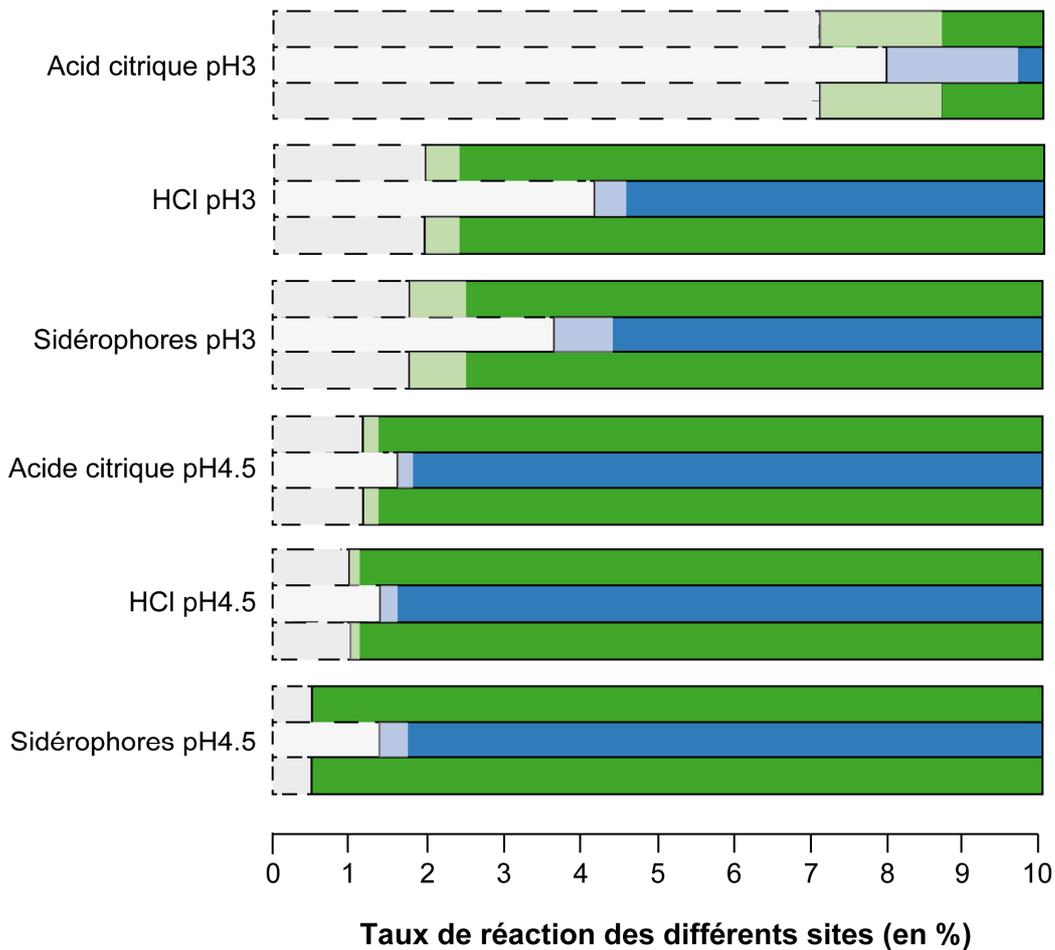
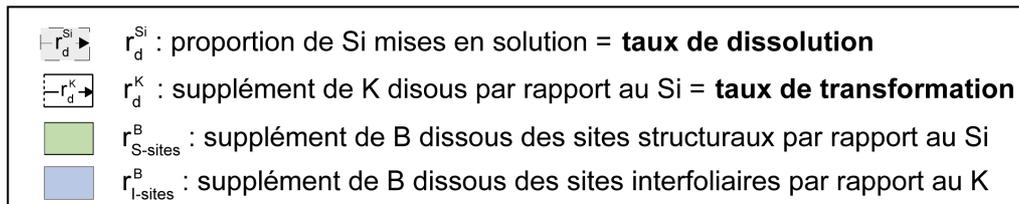
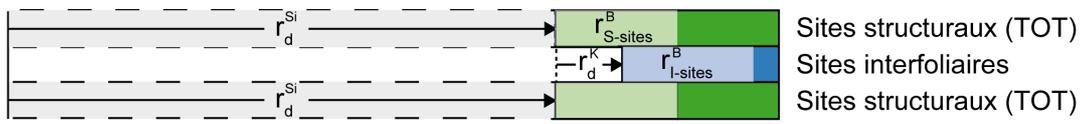


Figure III- 12 : figure de synthèse des différents résultats discutés dans ce chapitre. En vert : partie de la structure des feuillets n'ayant pas été dissoute. En bleu : partie des sites interfoliaires de la biotite n'ayant pas encore réagi. Les rectangles plus clairs représentent les proportions de minéral dont le bore a été dissous.

Les principales conclusions de ce chapitre sont les suivantes :

- Cette étude confirme l'impact du pH (taux de dissolution plus fort quand l'acidité augmente) et des types d'agents altérant (dissolution plus intense en présence d'acide citrique par rapport à l'acide chlorhydrique ou le sidérophore) sur les vitesses de dissolution. Elle montre que la réaction de transformation est prépondérante en présence de sidérophore à pH 4.5. Le taux de transformation de la biotite est également important à pH 3 avec l'acide chlorhydrique (avec ou sans sidérophore).
- **La très grande différence de composition isotopique mesurée ( $\approx 80 \text{ ‰}$ ) entre le bore provenant du feuillet (tétraèdres, octaèdre) et le bore provenant des sites interfoliaires dans la biotite que nous avons utilisée** permet de séparer la contribution de chaque site lors de l'altération de ce mica et donc de séparer aisément les réactions de dissolution des réactions de transformation de la biotite.
- **Cependant, le bore issu du feuillet ou de l'interfoliaire montre une mobilité plus importante que les éléments majeurs de la biotite** quelles que soient les conditions de pH ou d'agent altérant. Le bore issu de l'espace interfoliaire semble être mis en solution systématiquement plus rapidement que le potassium. Le bore semble donc être un excellent précurseur de la réactivité des sites interfoliaires de cette biotite.



# Chapitre IV

## Comportement du bore lors de l'altération des silicates dans un sol



L'évolution des minéraux silicatés dans les sols est le résultat d'une combinaison de différents mécanismes d'altération : la dissolution, la précipitation ou encore la transformation solide. L'état actuel d'un minéral intègre l'ensemble des réactions subies au cours de la formation du sol, c'est-à-dire en général sur plusieurs dizaines de milliers d'années. De ce fait, la séparation des réactions passées et des réactions actuelles d'altération dans les sols reste un réel défi.

Afin de mieux caractériser les mécanismes et bilans de l'altération des différents minéraux silicatés dans les sols, nous avons couplé une analyse minéralogique détaillée (diffraction de rayons X, analyses thermo-pondérales, microscopie électronique à balayage, composition chimique) aux mesures des compositions isotopiques et concentrations du bore dans les habitus de différents minéraux (biotite, muscovite, feldspath potassique et albite) et de leurs phases secondaires associées (vermiculite, kaolinite...).

Les minéraux ont été prélevés le long d'un profil de sol (de type Alocrisol) développé sur un substrat granitique, dans le site de la forêt de Breuil-Chenue (site F-ORE-T, France). Les mécanismes liés aux réactions d'altération profonde (100 à 130 cm) sont comparés à ceux près de la surface (20 – 30 cm). Dans les horizons les plus profonds, ces réactions ont été identifiées par Mareschal (2008) comme une précipitation de kaolinite et gibbsite dans les habitus d'albite et de kaolinite, alors qu'en surface les micas (muscovite et biotite) sont transformés en phyllosilicates 2:1 expansibles.

*Ce travail « Probing silicate weathering reactions in soils with B isotopes. Voinot A., Turpault M.-P., Mareschal, L., Chabaux F., Lemarchand, D.» est en préparation pour une soumission à la revue Chemical Geology.*

## Résumé

La détermination de l'état actuel et de l'intensité de l'altération des minéraux primaires dans les sols est un réel défi dans le domaine des sciences de la Terre. Les principaux obstacles sont un accès difficile aux sites des minéraux effectivement actifs durant l'altération, d'une dissolution non-stoechiométrique des cations formant ces sites ainsi que des interférences causées par l'activité de la végétation dans les horizons superficiels du sol.

Afin de mieux caractériser les mécanismes qui contrôlent l'évolution des minéraux dans les sols, nous avons combiné des analyses de minéralogie quantitative à l'étude du bore et de ses isotopes dans une série de minéraux primaires (biotite, muscovite, feldspath potassique et albite) triés à la main depuis la matrice de sol. Ces minéraux sont associés avec les phases secondaires les remplaçant en quantités variables (habitus). Les différents minéraux ont été échantillonnés le long d'un profil de sol de type Alocrisol (AFES, 1995) développé sur un substrat granite – depuis la roche mère, à 140 cm de profondeur, jusqu'à 20 cm de profondeur – dans le site de la forêt de Breuil-Chenu (France).

Les minéraux primaires non altérés montrent une composition isotopique homogène ( $\approx -31\text{‰}$ ). De la même façon, les produits d'altération ont également une composition homogène, mais distincte de la composition initiale ( $\approx -16\text{‰}$ ). Cette observation fait du B un traceur intéressant de la source des particules mais également de la pédogénèse.

Entre ces deux états, les chemins réactionnels suivis par les différents minéraux (variation de concentration et de composition isotopique) analysés sont très différents. Lors de la dissolution des feldspaths potassiques, aucun changement de concentration ou de composition isotopique n'est observé. En revanche, le bore se comporte comme un élément très mobile dans les micas, alors qu'il est corrélé avec des éléments habituellement considérés comme les plus immobiles (Zr, Ti, Hf...) dans les albites tout en s'équilibrant isotopiquement avec la solution environnante. Les isotopes du bore, en particulier dans la muscovite, montrent de fortes variations, alors qu'aucun changement n'est

observé en terme de minéralogie ou d'éléments majeurs. Cela semble indiquer que les processus d'altération sont capables de mobiliser le B tout en conservant intacte la structure minéralogique. Un modèle de diffusion du B au travers de la nano-porosité est proposé, sans toutefois parvenir   expliquer l'ensemble des observations.

## **Probing silicate weathering reactions in soils with B isotopes**

Voinot A.<sup>1,2</sup>, M.-P.Turpault<sup>1</sup>, L. Mareschal<sup>1,3</sup>, F. Chabaux<sup>2</sup> and D. Lemarchand<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Unité de Recherche Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA), F-54280 Champenoux

<sup>2</sup>Laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie de Strasbourg (CNRS), F-67084 Strasbourg

<sup>3</sup>CIRAD, UMR Eco&Sols, Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des Sols & Agroécosystèmes

(SupAgro-CIRAD-INRA-IRD), F-34060 Montpellier (present address)

**Abstract**

Determination of the current state as well as the intensity of primary minerals weathering in soils is a real challenge in Earth sciences. The main difficulties come from a difficult access to the mineral sites actually active during primary mineral weathering, from non-stoichiometric release of site-forming cations and, in upper horizons of soil profiles, from interferences caused by vegetation activity.

To better characterize the mechanisms that drive mineral evolution in soils, we coupled quantitative mineralogical analyses to B isotopes in a series of primary minerals (biotite, muscovite, K-feldspar and plagioclase) handpicked from bulk soil matrix associated in varying amount with their replacement phases (vermiculite, kaolinite...). The minerals are sampled along an Alocrisol (AFES, 1995) profile (from the bedrock – 130 cm depth – to 20 cm depth) developed on granitic bedrock from the Breuil-Chenu forest (France).

The B chemical and isotopic composition in weathered minerals point to a remarkable homogeneity but distinct  $\delta^{11}\text{B}$  values in primary and weathered minerals. This observation makes B an interesting tracer of the source of particles as well as of the pedogenesis. However, the minerals analyzed in this study show distinct reaction pathways that differently affect the rate of B chemical and isotopic changes. As K-feldspars dissolve, no changes in boron concentration or isotopic composition might be observed. By contrast, B behaves like a very mobile element in micas, whereas it correlates in highly weathered plagioclase with elements classically considered as the most immobile ones (Zr, Ti, Hf...). Surprisingly, B isotopes, particularly in muscovite, show large variation while mineralogical and major elements analyses point to negligible changes. This indicates that the weathering processes are able to remove B while keeping intact the mineralogical structure. Even not explaining all the observation, a model of B diffusion through nano-channels is proposed.

## 1. Introduction

The generation of weathered particles in soils and rivers is a complex process involving physical, chemical and biological processes. The understanding of the geochemical controls and feedbacks regulating the fluxes of matter from the soil to the watershed scale is based on chemical budgets or on trace elements used as proxy. The determination of the continental weathering fluxes from major elements may often lead to ambiguous information, especially when involving vegetation cycling (Kelly *et al.*, 1998 ; Ganor *et al.*, 2009, and references therein) - except in particular conditions like deep soil profiles where biological and lithological processes are spatially well disconnected (White *et al.*, 2005).

Boron is a very incompatible element during fractional crystallization processes (Tonarini *et al.*, 2003) and may be incorporated in the matrix of silicate minerals either in trigonal ( $\text{BO}_3$ ) or tetrahedral form ( $\text{BO}_4$ ), depending on the crystallographic environment. In phyllosilicates, boron is mainly located in tetrahedral sites, replacing silicon (Williams et Hervig, 2005 ; Hålenius *et al.*, 2010 ; Voinot *et al.*, Submitted) or forming adsorbed complexes trapped inside of interlayers (Williams *et al.*, 2001 ; Voinot, *et al.*, Submitted). In the structure of plagioclases, boron replaces aluminium, mainly in trigonal form (Geisinger *et al.*, 1988 ; Martens et Müller-Warmuth, 2000 ; Icenhower *et al.*, 2008). At the scale of the mineral, these differences in crystallographic forms might lead to potential differences in isotopic compositions between the reactive sites. The isotopic fractionation between trigonal and tetrahedral sites during crystallization depends on temperature and decreases when the latter increases (Tonarini, *et al.*, 2003 ; Sanchez-Valle *et al.*, 2005 ; Marschall *et al.*, 2009). The isotopic composition of the different reactive sites within a same mineral can be very contrasted, up to 40‰ in illite-smectite interstratified minerals (Williams et Hervig, 2002) or 80‰ in biotite (Voinot, *et al.*, Submitted). Boron reactivity is highly depending on its crystallographic environment, behaving as an immobile element in borosilicate matrices (where it contributes to reinforce the crystallographic matrix, (Irwin *et al.*, 1988)) or evidencing high reactivity in comparison to major elements constitutive of the different mineral reactive sites, forerunning dissolution of the mineral

structure (Voinot, *et al.*, Submitted). Moreover, boron is a suitable tracer of the different weathering mechanisms (dissolution vs. transformation) of biotite in controlled laboratory conditions (Voinot, *et al.*, Submitted).

In the present study, we focus on the B chemical and isotopic behavior during weathering of silicate minerals to better understand the mechanisms and budgets controlling the formation of weathered particles in soil. We propose an approach based on the study of B isotopes in different habitus of primary granitic minerals (biotite, muscovite, albite and K-feldspar) containing various proportion of associated secondary phases (in replacement of the parent mineral).

## 2. Site and sampling

### 2.1. Site and soil

The Breuil-Chenu experimental forest site belongs to the SOERE F-ORE-T network and is located in the Morvan (47°18' N, 4°5' E, France), in the northeastern part of Massif Central. It is located on a plateau at an altitude of 638 m with a gentle northwestern facing slope. The average air temperature is 9°C with a mean annual precipitation of 1280 mm.yr<sup>-1</sup>. The Bedrock is a granite with two micas, showing small variations in the grain sizes (about 0.1 to 1 mm) linked to the granite cooling rate. This granite contains quartz (34 to 35%), K-feldspar (23.8 to 24.2%), albite (30.3 to 31.2%) with small inclusions of white micas, muscovite/white mica (8.1 to 8.9%), and biotite (1.2 to 2.2%) as well as typical granite accessory minerals (apatite and zircon) (Mareschal *et al.*, 2010 ; Mareschal *et al.*, 2012). Although this granite shows little evidences of hydrothermal alteration, only scattered traces of fluid circulations are identified by precipitation of hematite, destabilization of albite into white mica and biotite into chlorite.

The chemical compositions of primary and associated secondary minerals were determined in an earlier study from numerous thin sections by microprobe analysis (Casmeca Camebax type MBX)

performed at the chemistry department of Henri Poincaré-Nancy I (UHP) university (Mareschal, 2008). Results are reported in table IV-1. The cationic exchange capacity (CEC) is very low in this soil (table IV-2). The higher value observed in the 0-5 cm horizon is explained by the high concentration of organic matter. The soil belongs to the Alocrisol series (Mareschal, *et al.*, 2010 ; Mareschal, *et al.*, 2012).

*Table IV-1: composition of primary and secondary minerals from well-preserved and weathered granite samples determined by transmission electronic microscopy (Mareschal, 2008) , except for gibbsite, for which the chemical composition was taken from Deer et al, 1996.*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>1</sup>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	Total
<b>Biotites</b>	34.91	18.44	22.2	0.01	3.8	9.18	0.25	0.62	3.5	93.17
<i>STD (1 σ)</i>	0.66	1.47	0.71	0.02	0.35	0.27	0.07	0.15	1.11	0.56
<b>Muscovites</b>	46.01	32.23	2.45	0.01	1.03	10.4	0.70	0.04	0.12	93.06
<i>STD (1 σ)</i>	1.31	1.59	0.56	0.0	0.32	0.37	0.19	0.09	0.09	0.52
<b>K-feldspar</b>	64.27	18.07	0.06	0.03	0.01	15.5	0.88	0.02	1d0.01	98.95
<i>STD (1 σ)</i>	0.37	0.40	0.07	0.03	0.01	0.96	0.59	0.02	0.01	0.23
<b>Albite</b>	66.37	20.68	0.04	1.38	1d0.01	0.57	10.5	0.04	0.01	99.6
<i>STD (1 σ)</i>	0.37	0.29	0.05	0.23	0.01	0.17	0.28	0.05	0.02	0.46
<b>Kaolinite</b>	45.00	39.50	1.00	-	0.06	0.08	0.10	0.00	0.20	86.6
<i>STD (1 σ)</i>	1.11	0.99	0.02	-	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	-
<b>Vermiculite</b>	49.0	33.6	1.70	-	1.09	1.47	0.08	0.11	0.14	87.22
<i>STD (1 σ)</i>	1.15	0.79	0.02	-	0.02	0.76	0.01	0.01	0.02	-
<b>Gibbsite</b>	0.00	65.4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	34.6
<i>STD (1 σ)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>total Fe (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Two main mineral transformations are identified in the soils: 1) in the upper soil horizons (20-30 cm), transformation of muscovites and biotites in 2:1 and hydroxy-interlayered phyllosilicates (vermiculite or smectite) and 2) in the deeper soil horizons (>1 m), destabilization of biotite and albite into kaolinite and gibbsite (Mareschal, 2008).

*Table IV-2: main physico-chemical properties of the Breuil-Chenu forest soils defined by the study of reference soil profile (Mareschal, 2008 ; Mareschal, et al., 2010)*

Depth (cm)	pH (water)	Clay / %	Silt / %	Sand / %	E.A. <sup>a</sup> ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	C.E.C. <sup>b</sup> ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )
<b>0-5</b>	3.8	17.1	25.2	57.7	7.49	9
<b>5-15</b>	4.4	17.3	25.2	57.5	5.35	5.8
<b>15-40</b>	4.6	19.2	26.0	54.8	2.82	3.1
<b>40-55</b>	4.6	17.7	23.1	59.2	2.46	2.7
<b>55-70</b>	4.5	19.0	24.0	57.0	2.47	2.7
<b>70-100</b>	4.7	18.9	27.3	53.8	3.76	3.9
<b>100-140</b>	5.0	17.4	21.4	61.2	5.18	5.4

<sup>a</sup>Exchange acidity (EA) =  $\text{H}^+ + \text{Al}_{\text{tit}}$ .

<sup>b</sup>Cation exchange capacity (C.E.C.) =  $(\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Al}_{\text{tit}})$ .

## 2.2. Separated minerals

For this study, samples corresponding to habitus of the four main primary minerals of the granite (biotite, muscovite, albite and K-feldspars) have been handpicked from bulk soil samples using tweezers under a binocular microscope. They were sampled in different soil layers (20-30 cm; 110-120 cm; 120-130 cm and 130-140 cm) in both > 200  $\mu\text{m}$  and 50–200  $\mu\text{m}$  soil fractions as well as in three granite blocks (noted 1, 0x and 0y) collected at three locations in the trench (30 m length \* 1.5 m depth). Granite blocks were crushed before minerals were picked. Each sample

contains relics of the parent minerals with variable amounts of accessory minerals or replacement phases.

*Table IV-3: list of the mineral samples and their name in the present study. a and b correspond to samples taken at same depth but in distinct boreholes to assess spatial variations. The non-weathered granite block 2 has been sampled to assess the biotite variability in the parent bedrock.*

	<b>biotite</b>	<b>muscovite</b>	<b>albite</b>	<b>K-feldspar</b>
<b>Hydrothermalized albite sample</b>	-	-	AH	-
<b>20-30 cm depth, 50-200µm fraction</b>	B6a, B6b	-	-	-
<b>20-30 cm depth, &gt; 200 µm fraction</b>	B5a, B5b	-	-	-
<b>110- 120 cm depth</b>	B4	M4	A4	F4
<b>120 - 130 cm depth</b>	B3	M3	A3	F3
<b>130-140 cm depth</b>	B2	M2	A2	F2
<b>Non-weathered granite block<sup>1</sup></b>	B1	M1	A1	F1
<b>Non-weathered granite block<sup>2</sup></b>	B0x, B0y	-	-	-

The granite block #1 was sampled in the soil between 0.8 and 1 m depth and presents evidences of weathering (iron deposition in veins). Only biotite (samples 0x, 0z) were analyzed in the granite block #0x and #0y sampled at a depth of about 1.4 m. Locally, the bedrock showed evidences of hydrothermal alteration (vein of quartz + hematite). Albite minerals containing traces of hematite were sampled in the soil between 1.3 and 1.4 m depth (noted AH). Samples are listed in table IV-3.

Well preserved parent minerals, showing no agglomeration or imbrication with other minerals, were handpicked using the same procedure immediately after the granite blocks were crushed into mm-size grains.

In the upper horizon (20-30 cm), only biotites were singled out from bulk soil. Coarse biotites (> 200 µm) and fine ones (50-200 µm) were sampled to test the influence of the grain size on the B isotope fractionation. The finest minerals were separated from the bulk soil using a magnetic sector and vibrator (AA DYNA-MITE Electric vibrator 230V 50Hz, 10VA). Following this procedure, traces of

impurities (fragments of other minerals for example) may subsist in the selected minerals, especially for minerals extracted from the unweathered granite bedrock.

### **2.3. Soil solution extraction**

Soil solutions were collected during the spring season in horizons corresponding to the solid samples (20-30 cm and the last 20 cm before the bedrock). Few tens kg of soil have been collected and water was recovered in the laboratory by centrifugation (Jouan KR422 centrifuge) with double bottomed polycarbonate containers. Centrifugation consisted in two successive 20 min steps of 1000 rpm (corresponding to an acceleration of  $\sim 180$  G,  $pF = 3.25$ ) and 3000 rpm ( $\sim 2750$  G,  $pF = 4.2$ ) in order to extract free and trapped porewater, respectively (Turpault *et al.*, 2005). A total volume of 250 mL of interstitial water was extracted for each depth, corresponding to a mass of soil of  $\sim 11$  kg for the 20-30 cm horizon and  $\sim 25$  kg in the deepest horizon.

## **3. Analytical methods**

In order to determine the relative proportions of original and secondary phases, a combination of several methods was applied. The aim is to deduce from bulk soil analyses the nature, the chemical composition and the relative proportion of each of the individual mineral phases. This approach was successfully applied in previous studies (Fichter *et al.*, 1998 ; Ezzaïm *et al.*, 1999 ; Mareschal, 2008) and is detailed in the following sections.

### **3.1. Differential thermal analyses**

Differential thermal analyse was used to determine the amount of gibbsite and kaolinite present in the mineral assemblage. Analyses were conducted on a TA Instrument SDT Q600 at the Laboratoire Hydrasa (Université de Poitiers) on ca. 10 mg of solid sample (Caner *et al.*, 2011). Temperature is

increased at a rate of 10°C/min from 25 to 1000°C, while precisely weighting (Kissinger, 1957). The mass loss between 250 and 285°C yields direct quantification of gibbsite from sample as follows:

$$X_{gibbsite} = \frac{\Delta_{wt-spl}}{\Delta_{wt-gibbsite}} \quad (\text{eq. IV-1})$$

where  $X_{gibbsite}$  is the fraction of gibbsite in the solid sample,  $\Delta_{wt-spl}$  and  $\Delta_{wt-gibbsite}$  correspond to the relative weight loss between 250 and 285°C of the sample and the pure gibbsite, respectively ( $\Delta_{wt-gibbsite} = 31.2\%$ , (Dejou, 1977)).

Similarly, the relative amount of kaolinite can be inferred from the relative weight loss of the sample between 440 and 550°C ( $\Delta_{wt-kaolinite} = 13.6\%$ , (Dejou, 1977)).

### 3.2. X-ray diffraction

X-ray diffraction analyses were performed to identify the major mineral phases present in the different samples using a Siemens D5000 diffractometer at the Laboratoire of Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA, Champenoux) fitted with a graphite monochromator which selected Cu-K $\alpha$  radiation (30 mA/40 kV) (Mareschal, *et al.*, 2012). Non-oriented samples powder were deposited on glass slides with a drop of water and evaporated to dryness. Data were collected from 1.5° to 31°2' with an increment of 0.02° and 4 s of acquisition.

### 3.3. Scanning electron microscopy

The presence of the identified primary and secondary mineral phases was verified by scanning electron microscopy (SEM). A Tescan Vega II microscope equipped with an Edax Pegasus X-ray analysis device was used at the Laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie de Strasbourg. The carbon coated samples were deposited on glass slides. Both secondary electrons and back scattered

electrons detectors were analyzed. The accelerating tension as well as the type of detector that was used are reported on each picture.

### 3.4. Major and traces elements concentrations

Samples were dried at 110°C before calcination at 1000°C to evaluate samples wetness and loss on ignition, respectively. After alkali fusion, concentrations of major and trace elements were determined by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) and inductively-coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), respectively. 50 mg of calcinated samples was mixed with lithium tetraborate with a sample/flux ratio of 7.5 and placed at 1000°C for 30 minutes in an oven under controlled Ar atmosphere. The fusion residue was then dissolved in a nitric acid/glycerin solution (Besnus et Rouault, 1973 ; Samuel *et al.*, 1985). The overall analytical uncertainty is < 3 % ( $\pm 2\sigma$ ) for major element concentrations and < 10% ( $\pm 2\sigma$ ) for trace element concentrations.

### 3.5. Quantitative mineralogy

X-ray diffraction (see annex Fig. IV-A1) and SEM observations were combined in order to list all the significant mineral phases present in the samples (see table IV-4).

*Table IV-4: list of phases identified in each mineral habitus. They are determined by a combination of XRD, SEM and differential thermal analyses and used for quantitative mineralogy (Eq. 3 in text)*

<b>Minerals</b>	<b>Identified mineral phases</b>
<b>Biotites</b>	Biotite, kaolinite, vermiculite, titane oxides, K-feldspar, quartz, gibbsite
<b>Muscovites</b>	Muscovite, K-feldspar, quartz
<b>K-feldspar</b>	K-feldspar
<b>Albite</b>	Albite, kaolinite, gibbsite, muscovite, quartz, hematite (hydrothermalised sample)

After subtraction of the kaolinite and gibbsite contribution (assessed by differential thermal analyses), the relative proportion of each phase, is determined by solving the following system of equations (Fichter, *et al.*, 1998 ; Turpault, 2006):

$$\begin{cases} SiO_{2total} = \sum X_i \times SiO_{2i} \\ Al_2O_{3total} = \sum X_i \times Al_2O_{3i} \\ FeO_{total} = \sum X_i \times FeO_i \\ MgO_{total} = \sum X_i \times MgO_i \\ K_2O_{total} = \sum X_i \times K_2O_i \\ Na_2O_{total} = \sum X_i \times Na_2O_i \end{cases} \quad (\text{eq. IV-2})$$

where  $SiO_{2total}$ ,  $Al_2O_{3total}$ ,  $FeO_{total}$ ,  $MgO_{total}$ ,  $K_2O_{total}$ ,  $Na_2O_{total}$  are the concentrations of the different cations in the mineral assemblage;  $X_i$  is the mass fraction of the mineral  $i$  and  $SiO_{2i}$ ,  $Al_2O_{3i}$ ,  $FeO_i$ ,  $MgO_i$ ,  $K_2O_i$ ,  $Na_2O_i$  correspond of the cation concentration in each mineral.

### 3.6. B concentrations and isotopic compositions

B was extracted from solid samples by  $K_2CO_3$  alkaline fusion following the procedure described in Lemarchand *et al.* (2012). Briefly, 50 mg of sample are analyzed for B and  $\delta^{11}B$ , which corresponds to a typical mass of 2.5  $\mu g$  B. The sample/flux ratio is set to 1:5 and the mixture is placed in an oven (that is not used for lithium tetraborate alkali fusion) at temperature of 950°C for 15 min in Pt-Au crucibles (Cividini *et al.*, 2010). B is then extracted from the fusion residue by 3 successive lixiviation steps using ultra-pure water (Cividini, *et al.*, 2010). The total procedure contamination is closed to 40 ng, mainly caused by the fusion step. This contamination typically represents less than 1.5% of the total analyzed B.

The B concentrations are determined by ICP-MS at the LHyGeS with no other chemical treatment than a 10x dilution of the recovered B solution to reduce the matrix effect caused by the large amount of carbon brought by the flux. Details can be found in Lemarchand *et al.* (2012). The long-term reproducibility is 6% ( $\pm 2\sigma$ ).

The B isotopic compositions are determined by MC-ICP-MS after a chemical purification using the B-specific resin Amberlite IRA-743 (Voinot, *et al.*, Submitted) with a long-term reproducibility of 0.6 ‰ ( $\pm 2\sigma$ ,  $n = 19$ ). Details can be found in Lemarchand *et al.* 2012. Isotopic compositions are expressed as the deviation, expressed in permil, from the NIST SRM 951 standard proceeded through the whole chemical purification procedure

$$R = \left( \frac{\frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}}{\text{sample}}}{\frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}}{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{eq. IV-3})$$

Chemical compositions (major elements as well as boron concentration and isotopic composition) of the different samples are given in annex (table IV-A1).

## 4. Results

Identified mineral phases for each type of primary mineral are reported in table IV-5. Quantitative mineralogy, chemistry as well as B isotope data of the mineral assemblage found in habitus of K-feldspar, muscovite, biotite and albite forming the parent granite are illustrated in Fig. IV-1 and IV-2. Differential thermal and X-ray diffraction analyses are provided in Fig. IV-A1 and IV-A2.

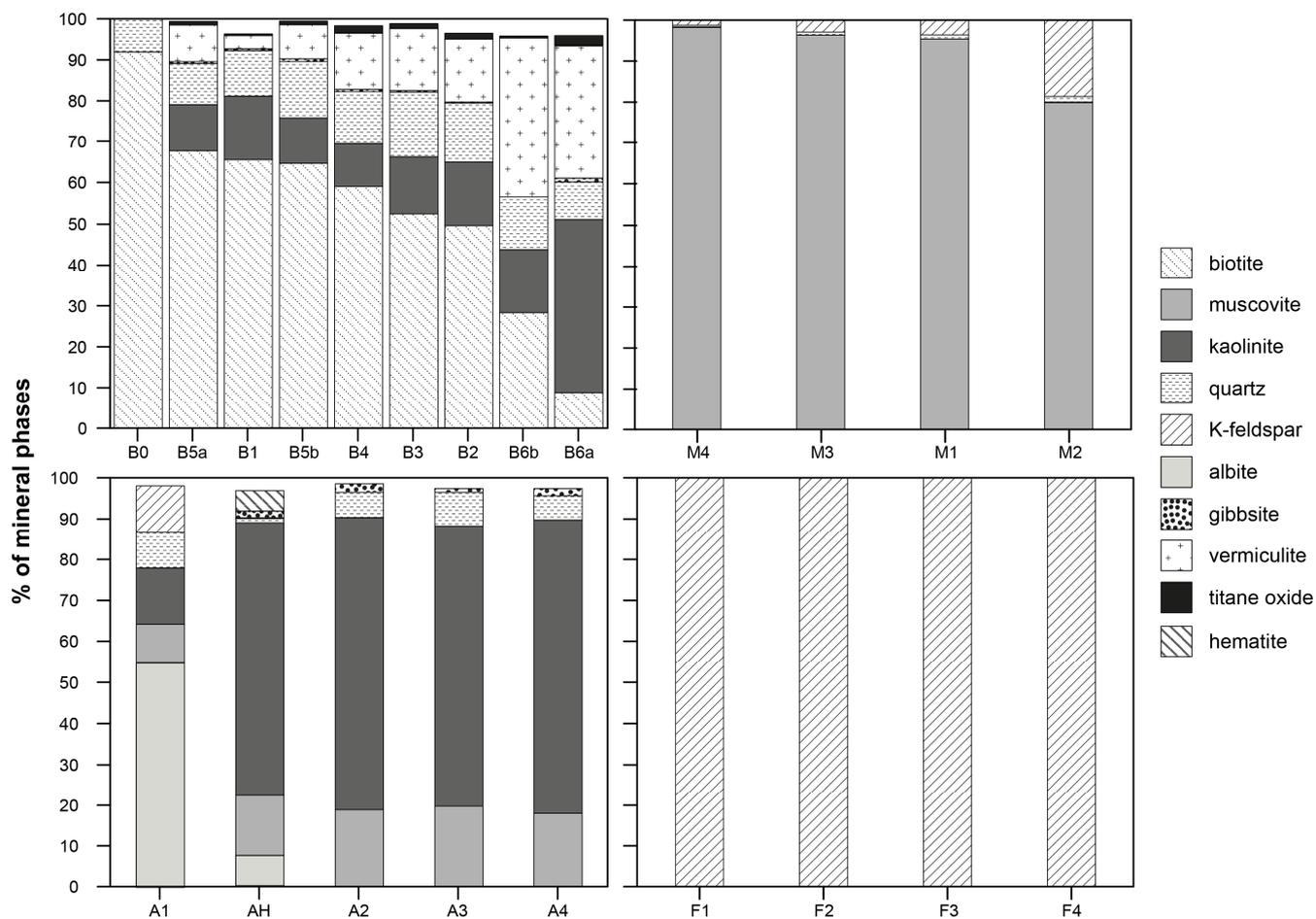


Figure IV-1: Proportion of the different mineral phases (identified by XRD, SEM and differential thermal analysis, see table IV-5) calculated by solving linear equation system IV-2 (see text). The height of the stacked bars represents the total recovery of calculation method. B0 stands for both B0x and B0y samples.

#### 4.1. K-feldspar

DRX, chemical and differential thermal analyses do not provide any evidence of traces of secondary phases in K-feldspars (samples F1, F2, F3 and F4). B chemical ( $6.2 < [B] < 11.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and isotopic compositions ( $-33.2 < \delta^{11}\text{B} < -30.3 \text{‰}$ ) cover a narrow range of values, in line with a rather inert behavior of these minerals with respect to weathering reactions in our soils.

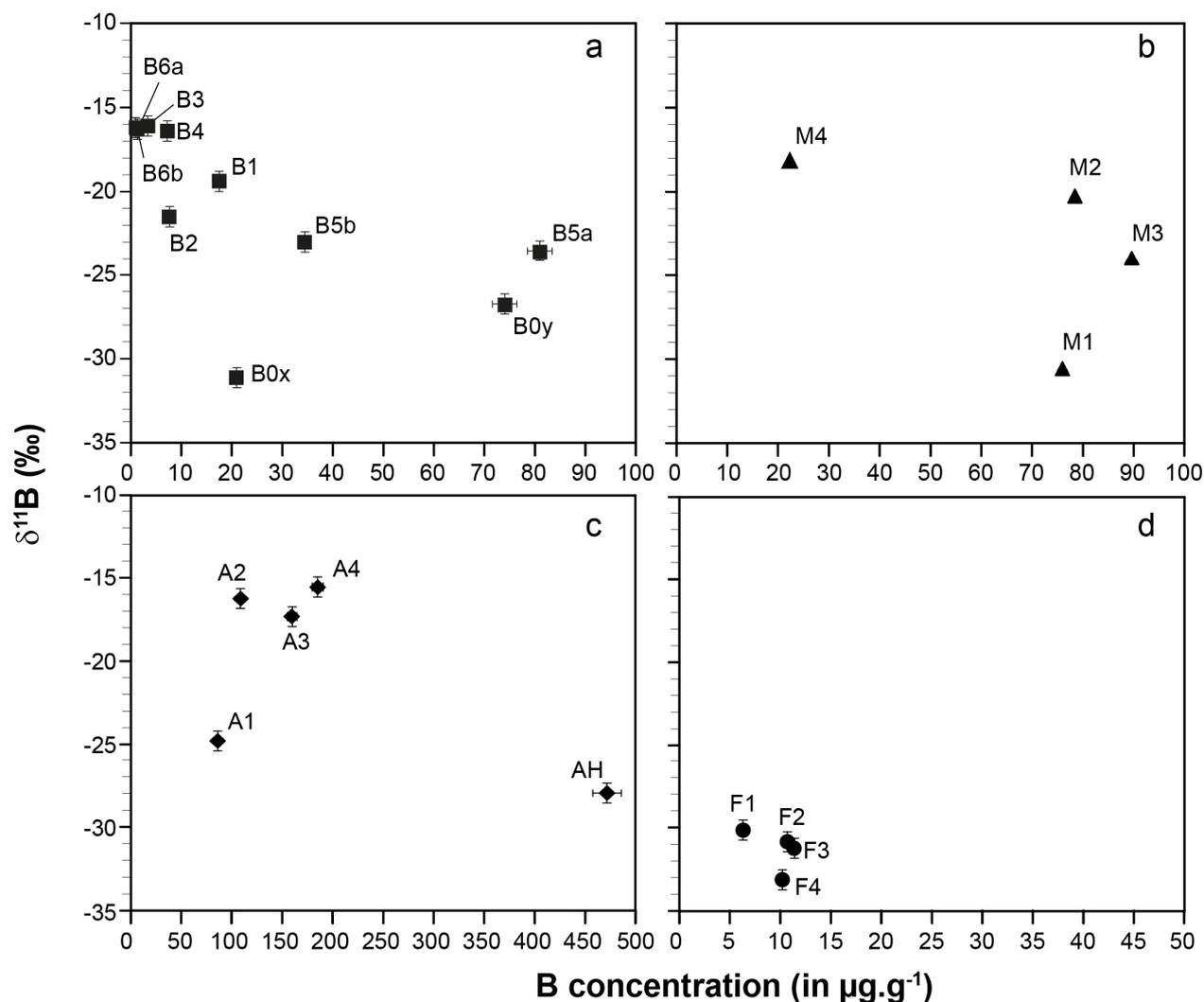


Figure IV-2: Boron chemical and isotopic compositions in the different mineral assemblages (see table IV-3 for abbreviations).

## 4.2. Muscovite

Only traces of K-Feldspar and quartz were found associated with muscovite samples (samples M1, M2, M3 and M4). These traces are inherited from an imperfect separation of these minerals and no evidence of weathering is detected. In contrast with this apparent steady-state of mineralogy and major elements chemistry, B concentrations and  $\delta^{11}\text{B}$  values cover a large range of values (from 90 to 20  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and from -31 to -18 ‰, respectively). M1-M3 samples show variable  $\delta^{11}\text{B}$  values but near-constant B concentrations. The uppermost sample in the soil profile (M4 sample) shows the lowest B concentration associated with the highest  $\delta^{11}\text{B}$  value.

## 4.3. Biotite

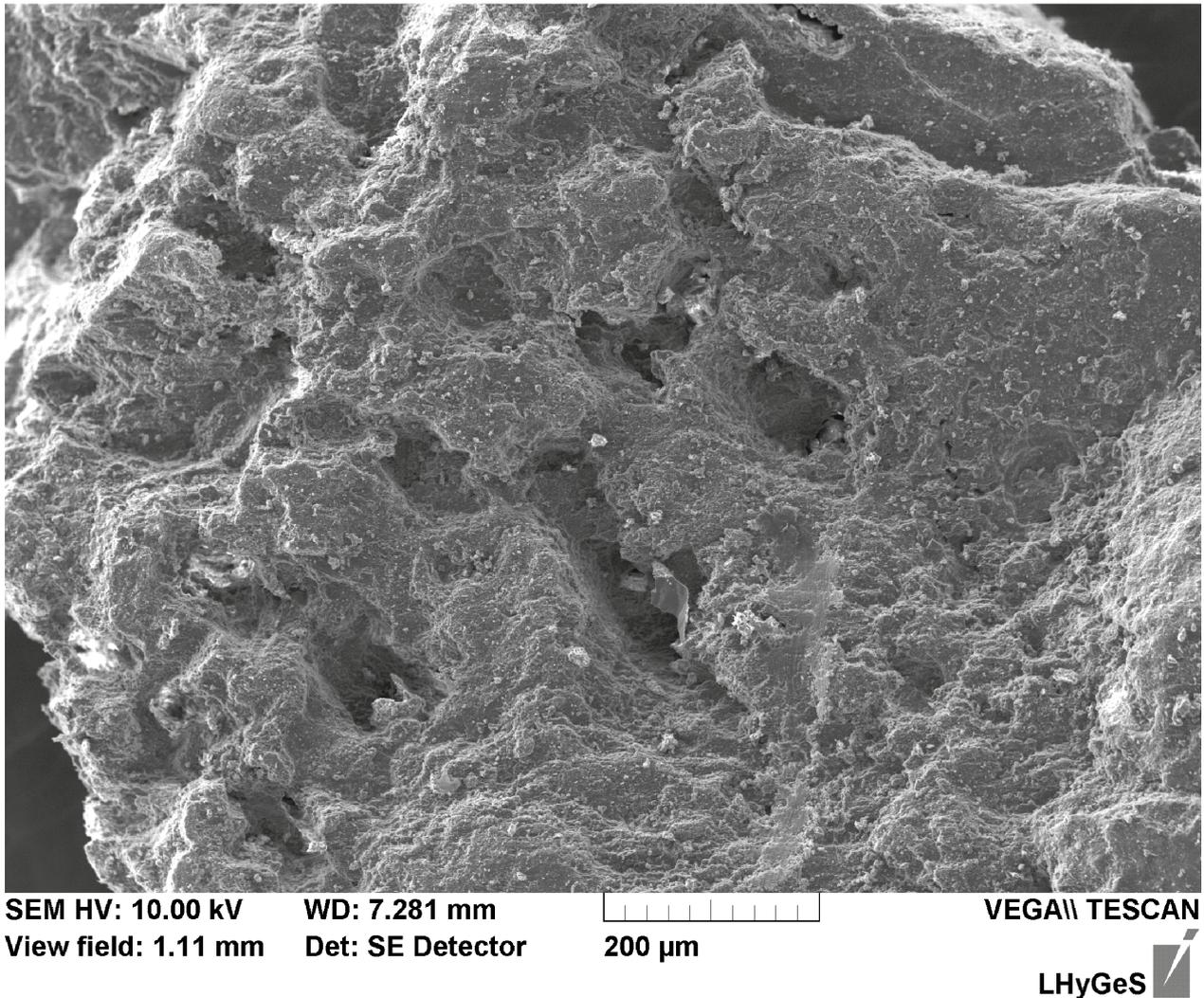
Quantitative mineralogy in biotite habitus sampled in the deep horizons (B1, B2, B3 and B4) show a gradual decrease of the proportion of parent biotite (from 90 to 60 %) replaced by an increasing presence of vermiculite and kaolinite. Approximately 10 % of quartz is systematically found in samples (including biotite grains picked from the fresh granite block, B0), corresponding to imperfect mineral separation. Traces of Ti oxides (typically close to 1 %) are also found. In the uppermost soil horizon (20-30 cm), coarse biotite grains (B5a, B5b, > 200  $\mu\text{m}$ ) show similar mineralogy as biotite sampled in the deeper horizons whereas only little parent biotite is observed in finer grains (B6a, B6b, 50-200  $\mu\text{m}$ ), being largely replaced by vermiculite (30 - 40 %) and kaolinite (up to 40 % in B6a).

B concentrations in habitus of biotite samples cover a large range of values ( $0.5 < [\text{B}] < 80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Higher concentrations are found in samples showing the less evidence of mineralogical alteration (non-weathered granite block and 20-30 cm coarser fraction biotites). B concentration decrease as the amount of secondary phases increases. Similarly,  $\delta^{11}\text{B}$  values increase with the proportion of secondary phases, from -30.5 ‰ in the unweathered biotite to a homogeneous group close to -16 ‰ formed by most of the weathered samples. Unweathered biotite samples (B0x and B0y) have

variable B concentration (21 up to 74  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) but a restricted range of very negative  $\delta^{11}\text{B}$  values ( $\sim$ -31 ‰ and -26.6 ‰, respectively).

#### **4.4. Albite**

The quantitative mineralogy of albite habitus indicates a very early and fast mineral transformation. Quartz and muscovite are found, resulting from an imperfect mineral separation. Traces of hematite are found in the sample AH and diagnostic hydrothermal alteration. Traces of gibbsite (< 2 %) are also present in most samples. Even albite minerals picked from the fresh granite bedrock (A1) show evidence of weathering with approximately 15 % of kaolinite. SEM analysis of the sample A2 (130 - 140 cm) reveals a spongy organization (Fig. IV-3) dominated by kaolinite and some albite residue, evidencing significant dissolution. In albite habitus collected in the deepest soil horizons (samples A2, A3 and A4), the original albite is entirely replaced by kaolinite. By contrast to biotite, B concentrations increase in weathered albite habitus in correlation with those of elements like Hf, Zr or Ti, classically considered as particularly immobile during weathering processes. B isotopes vary from -24.7 ‰ in sample A1 and -15.4 ‰ in sample A4. Compared to other albite samples, the hydrothermally altered sample is characterized by much higher B concentration (472  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and the most negative  $\delta^{11}\text{B}$  value (-27.9 ‰).



*Figure IV-3: Secondary electron microscopy (SEM) picture of the albite sample A2 revealing a spongy structured mineral.*

#### 4.5. Soil solutions

The different centrifugation speeds allow separating the free water (20 min, 1000 rpm, chemically close to water collected by zero-tension lysimeter plates) and the trapped porewater (20 min, 3000 rpm, corresponding to water electrostatically trapped onto solid surfaces). Free waters were collected on June 2012 only in the uppermost soil layer (20-30 cm) because of the dryness of the deeper ones (110 – 140 cm). The B chemical and isotopic composition of the shallow free water is  $12 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and 30.3 ‰, respectively (Table IV-6). These data are close to those observed in the Strengbach catchment under comparable vegetation cover and climatic or lithologic context. The

shallow trapped pore-water sample shows slighter lower B concentration ( $8.4 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and lower  $\delta^{11}\text{B}$  (22.3 ‰). The deeper trapped pore-water is characterized by B slightly higher concentration ( $12.5 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and lower  $\delta^{11}\text{B}$  (18.9 ‰).

*Table IV-6: boron concentrations and isotopic compositions of free and interstitial waters sampled at the same depth as mineral assemblies.*

	[B] (in ng B/ mL)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	Water/rock ratio (mL/kg)
<b>20-30 cm horizon free water</b>	12.0	30.3	0.003
<b>20-30 cm horizon interstitial water</b>	8.4	22.3	0.025
<b>110-140 cm horizon free water</b>	-	-	0
<b>110-140 cm horizon interstitial water</b>	12.5	18.9	0.0127

## 5. Discussion

### 5.1. B isotopes in primary and weathered minerals.

**Parent minerals** - Except albite, for which the sample picked in the fresh granite block already presents evidence of weathering (presence of kaolinite), all B isotope data in unweathered minerals center on a very restricted range of values close to -31 ‰ (Fig. IV-2). This is consistent with previous analyses of soil profiles developed on granite bedrock from the Strengbach catchment (Cividini et al., 2010; Lemarchand et al, 2012) and the Guyana Shield (Spivack *et al.*, 1987) and indicates that cogenetic minerals in plutonic rocks have homogeneous B isotopic ratios. This can be explained by the small B isotopic fractionation ( $\alpha=1.005$ ) observed between silicate melt and biotite or tourmaline for example (Tonarini, *et al.*, 2003 ; Marschall, *et al.*, 2009). These authors also demonstrate that this isotopic fractionation is mainly controlled by the B coordination in the mineral structure most likely

in substitution for Al and Si in tetrahedral sites. Taken that all the unweathered minerals analyzed in this study have similar  $\delta^{11}\text{B}$ , it implies that 1) near-unity fractionation factors should also apply to other minerals than biotite to limit the magnitude of the isotopic drift of the silicate melt during fractional crystallization and 2) the B coordination in the different minerals should also be identical. The biotite sample B0y shows a slightly lower isotopic composition (-26.8 ‰) and higher concentrations, close to the albite sample (-27.9 ‰), that can be explained by local hydrothermal alteration (Mareschal, 2008).

**Weathered minerals** - The samples showing the strongest chemical and mineralogical evidences of weathering (biotites B3, B4, B6a, B6b and albites A2, A3 and A4, Fig. IV-1) as well as the muscovite sample M4 seem to converge to a unique  $\delta^{11}\text{B}$  value (close to - 16 ‰). Possible explanations may involve a B isotopic exchange between weathered minerals and porewaters or a preferential release of B from specific crystallographic sites characterized by distinct  $\delta^{11}\text{B}$ . Given that the trapped porewaters have  $\delta^{11}\text{B}$  values of + 18.9 ‰ and 22.3 ‰ in the 110-140 cm and 20-30 cm horizons respectively (Table IV-6) and taken that the typical B isotopic fractionation between solids and solution is  $\Delta_{\text{solid-solution}} \approx - 30 \text{ ‰}$  (Spivack et Edmond, 1987 ; Lemarchand *et al.*, 2007 ; Muttik *et al.*, 2011 ; Lemarchand *et al.*, 2012 and discussion therein), we expect that minerals in isotopic equilibrium with the analyzed trapped porewaters should have  $\delta^{11}\text{B}$  values close to - 10 ‰, not far from the weathered minerals analyzed in this study. By analogy with magmatic processes, the unique  $\delta^{11}\text{B}$  value of weathered minerals can be explained if  $\Delta_{\text{solid-solution}}$  actually depends on the B coordination rather than being a mineral-specific fractionation (Williams, *et al.*, 2001). Therefore, a mineral assemblage in isotopic equilibrium with the surrounding solution should have a bulk  $\delta^{11}\text{B}$  value being little dependent on the mineralogy as long as B occupies similar crystallographic sites.

Surprisingly, the  $\delta^{11}\text{B}$  value of the “weathered endmember” (- 16 ‰) appears already attained by minerals showing different extent of mineralogical or chemical evolution. This is particularly true for the muscovite sample M4 that still appears pristine according to the chemical and mineralogical

analyses performed in this study (Fig. IV-1, IV-A1 and IV-A2) but appears weathered according to B isotopes. Whatever the actual cause of B fractionation is, the results from the present study clearly indicate that the B mobility in some silicate minerals can be disconnected from transformation of their mineral structure.

## **5.2. B: a proxy of weathering pathways?**

The homogeneous B isotopic compositions of cogenetic silicate minerals distinguish B from other element like Sr or Li (Pistiner et Henderson, 2003 ; Drever, 2005 ; Teng *et al.*, 2008) and make B isotope in unweathered minerals a good tracer of the source of material. This particular B feature has been used in many works to investigate the continental and seawater chemical evolution from B isotopes in tourmaline (Chaussidon et Uitterdijk Appel, 1997). Therefore, analyses of B isotopes in minerals resistant to weathering like K-feldspar can provide strong information on the source bedrock and its possible conditions of formation. Similarly, the narrow range of  $\delta^{11}\text{B}$  values covered by different weathered mineral assemblages is interpreted as only reflecting the conditions of pedogenesis and variations of B isotope in soil minerals either result from the competition between reactions of mineral dissolution and precipitation in controlling the chemistry of the porewaters (Lemarchand, *et al.*, 2012) or the preferential destruction of specific crystallographic sites. Considering minerals being directly precipitated from porewaters (kaolinite for example), B isotopes are most likely controlled by isotopic exchange with the porewaters, but in the case of minerals subject to a solid-state transformation, like micas, the present study cannot firmly identify the exact mechanism(s) controlling the B isotope evolution during mineral weathering (solid diffusion of B or the structural breakdown of B sites). Further investigation at the crystallographic level should help unraveling this issue.

However, if B in parent and weathered material appears to be only controlled by local conditions (parent bedrock and pedogenesis), our results show that the B chemical and isotopic pathways

---

during weathering reactions strongly depends on the mineralogy. To make the comparison of the B behavior between different weathered minerals easier, we normalized the measured B concentrations by the one found in the corresponding freshest mineral (Fig. IV-4).

For biotite, best correlations are obtained when the coarse samples ( $> 200 \mu\text{m}$ , B5a,b) are normalized to the fresh biotite handpicked in the coarse grained granite, other biotite samples are normalized to the fresh biotite handpicked in the fine grained granite. Figure IV-4 emphasizes a common B behavior in all weathered minerals: 1)  $\delta^{11}\text{B}$  values first increase without significant changes of the B concentration and 2) B concentrations evolve in a second phase with smaller rates of isotopic drift. This is particularly true in albite minerals. In such a diagram, a non-linear relationship indicates that the main process is not a binary mixing between primary and secondary phase but should involve more complex mechanisms. Only the biotite samples B3 and B5b can be explained by such a binary mixing between unweathered biotite and a B-depleted secondary phase (kaolinite).

**Micas** - In both weathered biotite and muscovite habitus, B chemical and isotopic compositions evolve similarly, suggesting that B is controlled by similar reactions. In biotite habitus, the parent minerals are gradually replaced by kaolinite. In the present study, pure kaolinite samples have not been analyzed but taken that they are precipitated from a B-poor soil solution ( $\sim 10 \text{ ppb}$ ) we can assume that kaolinite should not bear large amount of B. However, by comparing B isotopes in mineral assemblages to the ratio of secondary to primary minerals (Fig. IV-4), it is clear that B evolves much faster than the rate of mineral transformation would predict. This is even clearer with muscovite samples, in which variations of B isotopes are observed without evidences of mineral transformation.

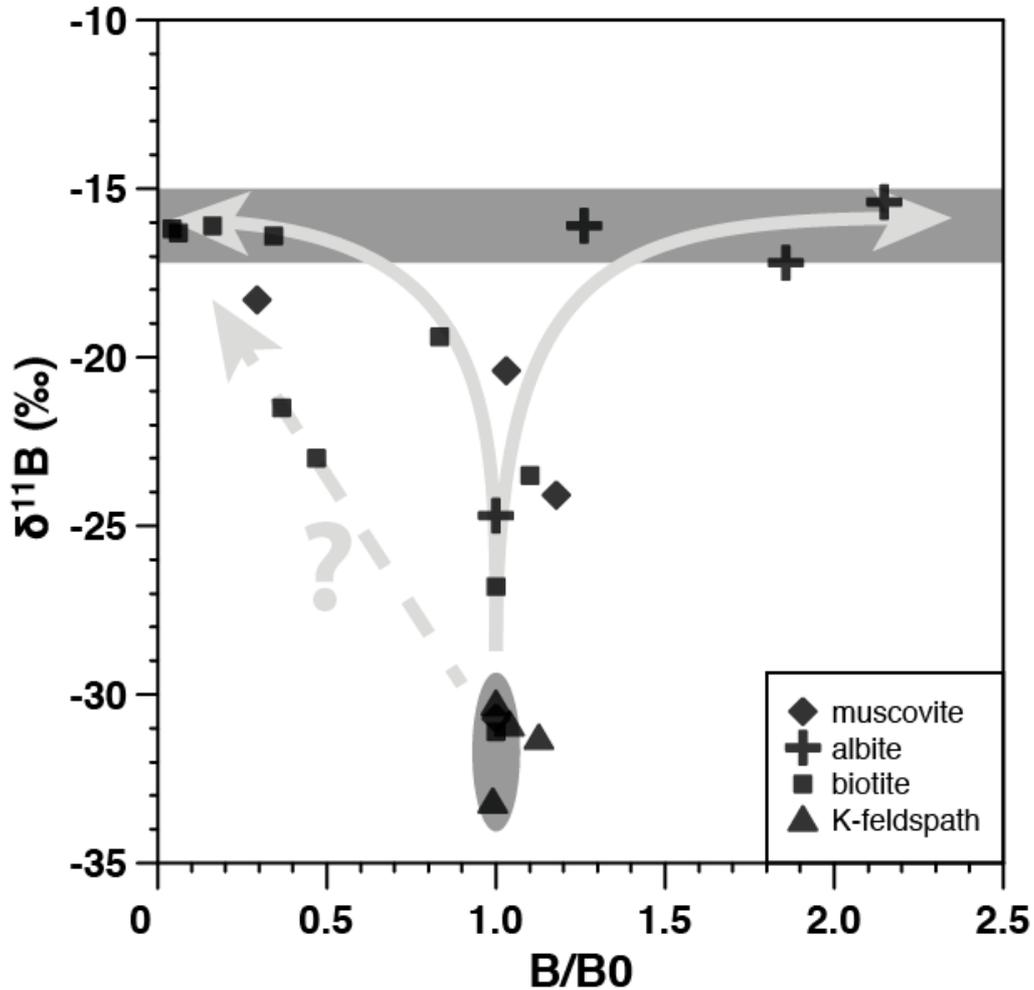


Figure IV-4: Evolution of B chemical and isotopic composition in the weathered minerals. B concentrations are normalized to the corresponding unweathered samples (see text for more details). The gray ellipse identifies a narrow range of  $\delta^{11}\text{B}$  values of the different primary minerals. The horizontal gray band illustrates the  $\delta^{11}\text{B}$  value to which all weathered minerals tend to converge. Curves with arrows illustrates two distinct weathering pathways as seen by B, the left one corresponds to micas whereas the right one corresponds to albite. The dashed line illustrates a simple binary mixing between pristine and weathered minerals that can explain some B data.

So far, the reaction by which B evolves is unclear and requires more investigation at the crystallographic scale. But it remains clear that B behaves like a very mobile element and the B release should be related to solid-state chemical exchange with the solution. It is also clear that B is more mobile in biotite than in muscovite.

**Albite** – B concentrations in habitus of weathered albite evolve much differently than in micas. They increase in correlation with elements classically considered as the most immobile ones (Ti, Hf and Zr, data not shown here). As a result, in the most weathered habitus of albite (A4), formed by about 95 % of kaolinite, the B concentration reaches 185 ppm, about twice the value of the less weathered sample (A1). Since all the samples analyzed in this study have been sampled in the same soil profile, we assume that the B partitioning coefficient with kaolinite is similar in micas and albite habitus. It is difficult to explain that all the B initially present in the albite mineral is still preserved in the few percents remaining. In this case, it would be also difficult to explain how B isotopes equilibrate with the solution. So far, one can only propose that the difference between micas and albite is the surface of water/rock interaction. Fig IV-3 is a SEM picture of the weathered albite A2 and shows channels produced by weathering. This is a well-known evolution of albite minerals for which the surface of water-rock contact can increase by a factor of two during weathering (White *et al.*, 2001). Similarly to the B-specific resin (Amberlite IRA 743), where the spongy structure leads to apparent huge partition coefficient (Lemarchand *et al.*, 2002), we may expect that nano-channels considerably increase the surface of reaction and promote the B accumulation in weathered albite.

### 5.3. Possible mechanisms of B release during silicate weathering

To explain the B chemical and isotopic evolution during weathering of primary silicate minerals, a mechanism leading to the early departure of B while preserving the mineral structure integrity is necessary. Diffusion controlled reactions meet these requirements, but timescale of these reactions is not compatible with observations made: considering Fick-like diffusion model (Brady, 1995) and a mean particle size of 100  $\mu\text{m}$ , about 20 million years are necessary to allow the near-total B departure from the solids. This timescale of acid soil pedogenesis is unrealistic. However, diffusion through nano-channels of minerals might better explain the B data. The water circulation through these nano-pores (with a radius comprised between one and three times the water molecule size –

0.2976 nm, (Oduola et Dyke, 1980)) can increase the rate of B transport by a factor up to five orders compared to solid-state diffusion (Bunker, 1994). Typically, interlayer spacing of mica-like phyllosilicates is close to 0.35 nm (Bailey, 1984 ; Da Fonseca *et al.*, 2000), with a pore/water size ratio of 1.2, thus limiting the water transport or any associated element. By contrast, interlayer spacing of vermiculite-like phyllosilicates (with a thickness up to 1 nm, (Gruner, 1934)) are characterized by pore/water size ratio up to around 3.5, adequate for water transport. Assuming a B transport through nano-channels, the B depletion from of 100  $\mu\text{m}$  could be completed in about 240 years. In albite, such porosity might form during dissolution of the primary mineral phase, which leads to formation of spongy solid residue. This could be valuable to compare B transport with elements, like Li, known to easily diffuse through the mineral structure (Verney-Carron *et al.*, 2011).

If this model of B transport through nano-channels may quantitatively explain the rate of B change while preserving the mineral structure, but it still fails in explaining why B first isotopically evolve before being removed (Fig. IV-4,  $\delta^{11}$  vs. B/B<sub>0</sub>). A two-steps process of B transport should certainly operate but remains unclear from our data.

## 6. Conclusion

Investigations of B concentrations and isotopic compositions in weathered silicate minerals (biotite, muscovite, albite and K-feldspar) with associated replacement phases (gibbsite, kaolinite, vermiculite) clearly emphasizes the B sensitivity to water-rock processes. The homogenous B isotopic signature in primary minerals in one hand and secondary ones in the other hand can greatly help understanding weathering conditions. In particular, combining B isotope analyses in minerals being differently resistant to weathering could help identifying the source of material and bring quantitative informations on the soil forming dynamic. Among the minerals analyzed in the present study, combined analyses of K-feldspar and muscovite minerals appear an ideal approach to investigate weathering processes, because these minerals show contrasted B behavior but appear

both resistant to weathering with respect to mineralogy analyses, thus limiting complicated interpretations caused by the presence of secondary phases. The second advance made by this study is to recognize different B behavior during weathering, indicating distinct weathering mechanisms. In particular, B appears chemically like a very mobile element in micas but correlates with immobile elements in plagioclase.

This study points to unresolved questions that require further investigations at the level of crystallographic sites. In particular, it remains unclear if the B isotopic composition of secondary phases reflects isotopic equilibrium with the surrounding solution or a preferential disruption of specific B-bearing sites. In biotite, the dominant presence of kaolinite - a solution-derived mineral – and the near-total B depletion rather favor the hypothesis of isotopic equilibration with the solution. Additionally, the large B mobility in minerals showing no evidence of crystallographic transformation also points to unknown nano-scale mechanisms controlling the B release. Solid-state diffusion would require unrealistic time of water-rock exposure. Even not resolving all questions, water transport through nano-channels may be part of the explanation.

Once the mechanisms controlling the B distribution in weathered silicate minerals will be understood, combined B analyses in soil or rivers detrital mineral grains would certainly provide strong information on the weathering controls and help understanding the sedimentary records.

## 7. Bibliographical references

- Bailey, S.W.** 1984. "Classification and Structures of the Micas." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 13(1), 1-12.
- Besnus, Y. and R. Rouault.** 1973. "Une Methode D'analyse Des Roches Au Spectrometre D'arc À Lecture Directe Par Un Dispositif D'électrode Rotative." *Analisis*, 2, 111-16.
- Brady, J.B.** 1995. "Diffusion Data for Silicate Minerals, Glasses, and Liquids." *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, 269-90.
- Bunker, B.C.** 1994. "Molecular Mechanisms for Corrosion of Silica and Silicate Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179(0), 300-08.
- Caner, L.; S. Petit; E. Joussein; E. Fritsch and A.J. Herbillon.** 2011. "Accumulation of Organo-Metallic Complexes in Laterites and the Formation of Aluandic Andosols in the Nilgiri Hills (Southern India): Similarities and Differences with Umbric Podzols." *European Journal of Soil Science*, 62(5), 754-64.
- Chaussidon, M. and P.W. Uitterdijk Appel.** 1997. "Boron Isotopic Composition of Tourmalines from the 3.8-Ga-Old Isua Supracrustals, West Greenland: Implications on the  $\Delta 11b$  Value of Early Archean Seawater." *Chemical Geology*, 136(3-4), 171-80.
- Cividini, D.; D. Lemarchand; F. Chabaux; R. Boutin and M.C. Pierret.** 2010. "From Biological to Lithological Control of the B Geochemical Cycle in a Forest Watershed (Strengbach, Vosges)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3143-63.
- Da Fonseca, M.G.; J.S. Barone and C. Airoidi.** 2000. "Self-Organized Inorganic-Organic Hybrids Induced by Silylating Agents with Phyllosilicate-Like Structure and the Influence of the Adsorption of Cations." *Clays and Clay Minerals*, 48(6), 638-47.
- Dejou, J.** 1977. *Évolution Superficielle Des Roches Cristallines Et Cristallophylliennes Dans Les Régions Tempérées*. Paris :: INRA.
- Drever, J.L.** 2005. "Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, 1st Edition" *Treatise on Geochemistry*, 5.
- Ezzaïm, A.; M.P. Turpault and J. Ranger.** 1999. "Quantification of Weathering Processes in an Acid Brown Soil Developed from Tuff (Beaujolais, France) Part Ii. Soil Formation." *Geoderma*, 87(3-4), 155-77.
- Fichter, J.; P. Bonnaud; M.P. Turpault and J. Ranger.** 1998. "Quantitative Determination of Minerals in Acid Forest Soils of Granite." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 161(2), 129-39.
- Ganor, J.; I.J. Reznik and Y.O. Rosenberg.** 2009. "Organics in Water-Rock Interactions." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1), 259-369.
- Geisinger, K.L.; R. Oestrike; A. Navrotsky; G.L. Turner and R.J. Kirkpatrick.** 1988. "Thermochemistry and Structure of Glasses Along the Join Naalsi3o8-Nabsi3o8." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(10), 2405-14.
- Gruner, J.W.** 1934. "The Structures of Vermiculites and Their Collapse by Dehydration." *American Mineralogy*, 19, 557-75.
- Hålenius, U.; H. Skogby; M. Edén; S. Nazzareni; P. Kristiansson and J. Resmark.** 2010. "Coordination of Boron in Nominally Boron-Free Rock Forming Silicates: Evidence for Incorporation of Bo3 Groups in Clinopyroxene." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19), 5672-79.
- Icenhower, J.P.; B.P. McGrail; W.J. Shaw; E.M. Pierce; P. Nachimuthu; D.K. Shuh; E.A. Rodriguez and J.L. Steele.** 2008. "Experimentally Determined Dissolution Kinetics of Na-Rich Borosilicate Glass at Far from Equilibrium Conditions: Implications for Transition State Theory." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), 2767-88.
- Irwin, A.D.; J.S. Holmgren and J. Jonas.** 1988. "Solid State 29si and 11b Nmr Studies of Sol-Gel Derived Borosilicates." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 101(2-3), 249-54.
- Kelly, E.F.; O.A. Chadwick and T.E. Hilinski.** 1998. "The Effect of Plants on Mineral Weathering." *Biogeochemistry*, 42(1), 21-53.
- Kissinger, H.E.** 1957. "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis." *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-06.
- Lemarchand, D.; D. Cividini; M.P. Turpault and F. Chabaux.** 2012. "Boron Isotopes in Different Grain Size Fractions: Exploring Past and Present Water-Rock Interactions from Two Soil Profiles in the Strengbach Catchment." *Geochim. Cosmochim. Acta*, In press.
- Lemarchand, D.; J. Gaillardet; C. Göpel and G. Manhès.** 2002. "An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples." *Chemical Geology*, 182(2-4), 323-34.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2007. "How Surface Complexes Impact Boron Isotope Fractionation: Evidence from Fe and Mn Oxides Sorption Experiments." *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 277-96.

- Mareschal, L.** 2008. "Effet Des Substitutions D'essences Forestières Sur L'évolution Des Sols Et De Leur Minéralogie : Bilan Après 28 Ans Dans Le Site Expérimental De Breuil (Morvan)." *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy-I.*
- Mareschal, L.; P. Bonnaud; M.P. Turpault and J. Ranger.** 2010. "Impact of Common European Tree Species on the Chemical and Physicochemical Properties of Fine Earth: An Unusual Pattern." *European Journal of Soil Science*, 61(1), 14-23.
- Mareschal, L.; M.P. Turpault; P. Bonnaud and J. Ranger.** 2012. "Relationship between the Weathering of Clay Minerals and the Nitrification Rate: A Rapid Tree Species Effect." *Biogeochemistry*, 1-17.
- Marschall, H.; C. Meyer; B. Wunder; T. Ludwig and W. Heinrich.** 2009. "Experimental Boron Isotope Fractionation between Tourmaline and Fluid: Confirmation from in Situ Analyses by Secondary Ion Mass Spectrometry and from Rayleigh Fractionation Modelling." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5), 675-81.
- Martens, R. and W. Müller-Warmuth.** 2000. "Structural Groups and Their Mixing in Borosilicate Glasses of Various Compositions – an Nmr Study." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265(1–2), 167-75.
- Muttik, N.; K. Kirsimäe; H.E. Newsom and L.B. Williams.** 2011. "Boron Isotope Composition of Secondary Smectite in Suevites at the Ries Crater, Germany: Boron Fractionation in Weathering and Hydrothermal Processes." *Earth and Planetary Science Letters*, 310(3-4), 244-51.
- Odutola, J.A. and T.R. Dyke.** 1980. "Partially Deuterated Water Dimers: Microwave Spectra and Structure." *Chem. Phys.*, 72, 5062-70.
- Pistiner, J.S. and G.M. Henderson.** 2003. "Lithium-Isotope Fractionation During Continental Weathering Processes." *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2), 327-39.
- Samuel, J.; R. Rouault and Y. Besnus.** 1985. "Analyse Multiélémentaire Standardisée Des Matériaux Géologiques En Spectrométrie D'émission Par Plasma À Couplage Inductif = Geological Materials Standardized Multi-Analysis with Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry." *Analisis*, 13(7), 312-17.
- Sanchez-Valle, C.; B. Reynard; I. Daniel; C. Lecuyer; I. Martinez and J.-C. Chervin.** 2005. "Boron Isotopic Fractionation between Minerals and Fluids: New Insights from in Situ High Pressure-High Temperature Vibrational Spectroscopic Data." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17), 4301-13.
- Spivack, A.J. and J.M. Edmond.** 1987. "Boron Isotope Exchange between Seawater and the Oceanic Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5), 1033-43.
- Spivack, A.J.; M.R. Palmer and J.M. Edmond.** 1987. "The Sedimentary Cycle of the Boron Isotopes." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7), 1939-49.
- Teng, F.-Z.; R.L. Rudnick; W.F. McDonough; S. Gao; P.B. Tomascak and Y. Liu.** 2008. "Lithium Isotopic Composition and Concentration of the Deep Continental Crust." *Chemical Geology*, 255(1–2), 47-59.
- Tonarini, S.; C. Forte; R. Petrini and G. Ferrara.** 2003. "Melt/Biotite 11b/ 10b Isotopic Fractionation and the Boron Local Environment in the Structure of Volcanic Glasses." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10), 1863-73.
- Turpault, M.P.** 2006. "Quantitative Mineralogy of Particle Size." *Handbook of Methods Used in Rhizosphere Research*, 237-38.
- Turpault, M.P.; C. Utérano; J.P. Boudot and J. Ranger.** 2005. "Influence of Mature Douglas Fir Roots on the Solid Soil Phase of the Rhizosphere and Its Solution Chemistry." *Plant and Soil*, 275(1), 327-36.
- Verney-Carron, A.; N. Vigier and R. Millot.** 2011. "Experimental Determination of the Role of Diffusion on Li Isotope Fractionation During Basaltic Glass Weathering." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), 3452-68.
- Voinot, A.; D. Lemarchand; C. Collignon; M. Granet; F. Chabaux and M.P. Turpault.** Submitted. "Experimental Dissolution Vs. Transformation of Micas in Acid Soil Conditions: Clues from Boron Isotopes." *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- White, A.F.; T.D. Bullen; M.S. Schulz; A.E. Blum; T.G. Huntington and N.E. Peters.** 2001. "Differential Rates of Feldspar Weathering in Granitic Regoliths." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(6), 847-69.
- White, A.F.; M.S. Schulz; D.V. Vivit; A.E. Blum; D.A. Stonestrom and J.W. Harden.** 2005. "Chemical Weathering Rates of a Soil Chronosequence on Granitic Alluvium: Iii. Hydrochemical Evolution and Contemporary Solute Fluxes and Rates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8), 1975-96.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig.** 2002. "Exploring Intra-Crystalline B-Isotope Variations in Mixed-Layer Illite-Smectite." *American mineralogist*, 87(11-12), 1564-70.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig.** 2005. "Lithium and Boron Isotopes in Illite-Smectite: The Importance of Crystal Size." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), 5705-16.

**Williams, L.B.; R.L. Hervig; J.R. Holloway and I. Hutcheon.** 2001. "Boron Isotope Geochemistry During Diagenesis. Part I. Experimental Determination of Fractionation During Illitization of Smectite." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1769-82.

## 8. Annexes

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	δ <sup>11</sup> B	B (µg/g)	110°C loss	L.O.I. <sup>1</sup>
D.L. <sup>2</sup> (2σ)	0,009	0,002	0,0007	0,002	0,002	0,003	0,00003	0,01	0,004	+/-0,5	0,7		
A1	67,1	18,7	0,7	0,3	0,1	0,02	0,01	5,8	0,2	-24,7	86,2	0,5	7,07
A2	48,9	33,8	0,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,2	2,1	-16,1	108,6	1,4	14,7
A3	47,2	35,0	0,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,2	1,9	-17,2	160,0	1,4	14,2
A4	47,8	35,1	0,5	0,1	0,6	0,0	0,1	0,1	2,0	-15,4	185,2	1,2	14,1
AH	43,8	33,6	0,6	0,0	5,7	0,1	0,0	0,8	1,6	-27,9	471,8	1,3	14,3
B0x	42,4	19,7	7,1	0,0	16,9	0,3	1,8	1,2	5,4	-31,1	21,0	0,6	4,1
B0y	43,0	18,9	4,2	0,1	19,0	0,5	2,4	0,7	7,2	-26,8	74,2	0,4	2,9
B1	41,7	21,4	4,3	0,1	15,3	0,5	2,2	0,6	5,5	-19,4	17,5	1,6	8,4
B2	42,3	20,2	4,8	0,0	15,5	0,4	2,9	0,3	4,2	-16,4	7,2	12,4	9,2
B3	44,1	20,2	4,8	0,0	16,1	0,5	2,6	0,3	4,4	-21,5	7,7	0,9	6,0
B4	41,1	19,9	5,5	0,0	18,7	0,5	3,3	0,3	5,0	-16,1	3,4	1,0	6,4
B5a	43,3	19,9	4,1	0,1	18,1	0,5	2,5	0,6	6,3	-23,5	81,0	0,6	4,6
B5b	43,5	20,8	4,1	0,1	17,1	0,5	2,7	0,4	5,4	-23,0	34,5	0,9	6,2
B6a	34,8	21,7	5,7	0,1	22,7	0,7	1,4	0,2	2,6	-16,3	1,3	2,6	11,2
B6b	39,5	20,8	3,4	0,1	19,0	0,8	1,3	0,5	2,4	-16,2	0,9	2,1	11,9
F1	64,6	18,2	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	3,3	11,4	-30,2	6,3	1,3	2,1
F2	64,7	18,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	2,7	12,1	-30,8	10,7	0,9	2,1
F3	64,0	18,3	0,1	0,1	0,3	0,0	0,0	2,6	12,2	-31,2	11,5	1,1	2,4
F4	62,7	18,4	0,1	0,1	0,5	0,0	0,0	2,1	12,7	-33,1	10,2	1,0	2,9
M1	44,8	31,3	1,3	0,1	3,4	0,1	0,1	0,9	9,5	-30,7	76,1	1,8	8,1
M2	44,3	31,2	1,4	0,0	3,0	0,1	0,1	1,0	9,5	-21,4	78,3	1,2	8,1
M3	45,3	31,4	1,4	0,0	3,1	0,1	0,1	0,8	9,4	-23,8	89,5	0,7	7,3
M4	45,7	32,1	1,3	0,0	3,1	0,1	0,1	0,7	9,7	-19,4	22,5	1,2	7,2

Table IV-A1: chemical composition of mineral samples.

<sup>1</sup>Loss on ignition (1000°C).

<sup>2</sup>Detection limit for all elements (except for boron isotopic composition where precision of the measurement is given).

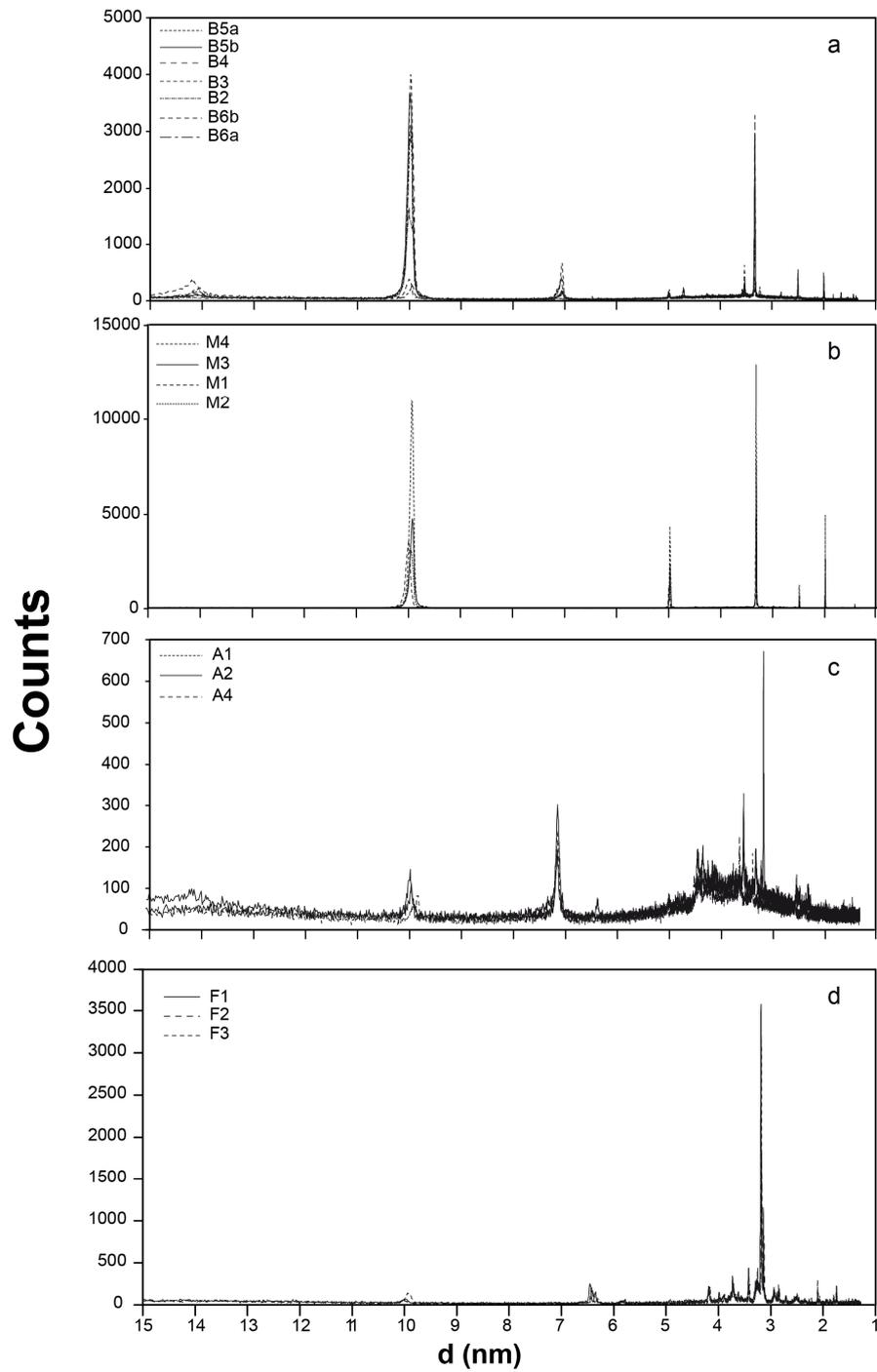


Figure IV-A1: weight loss in function of temperature during differential thermal analyses of samples (Correspondence between abbreviations and samples is given in table IV-3).

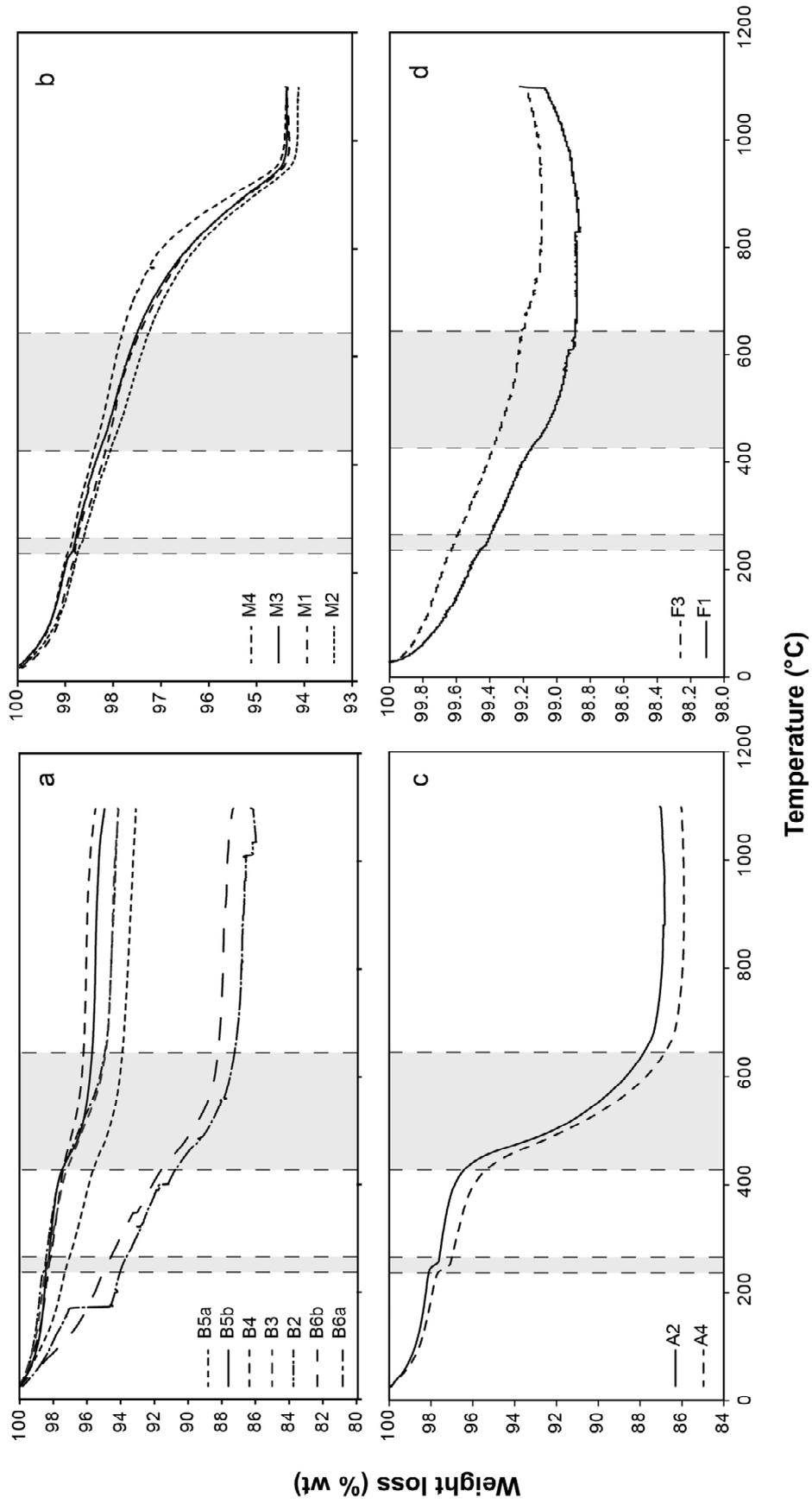
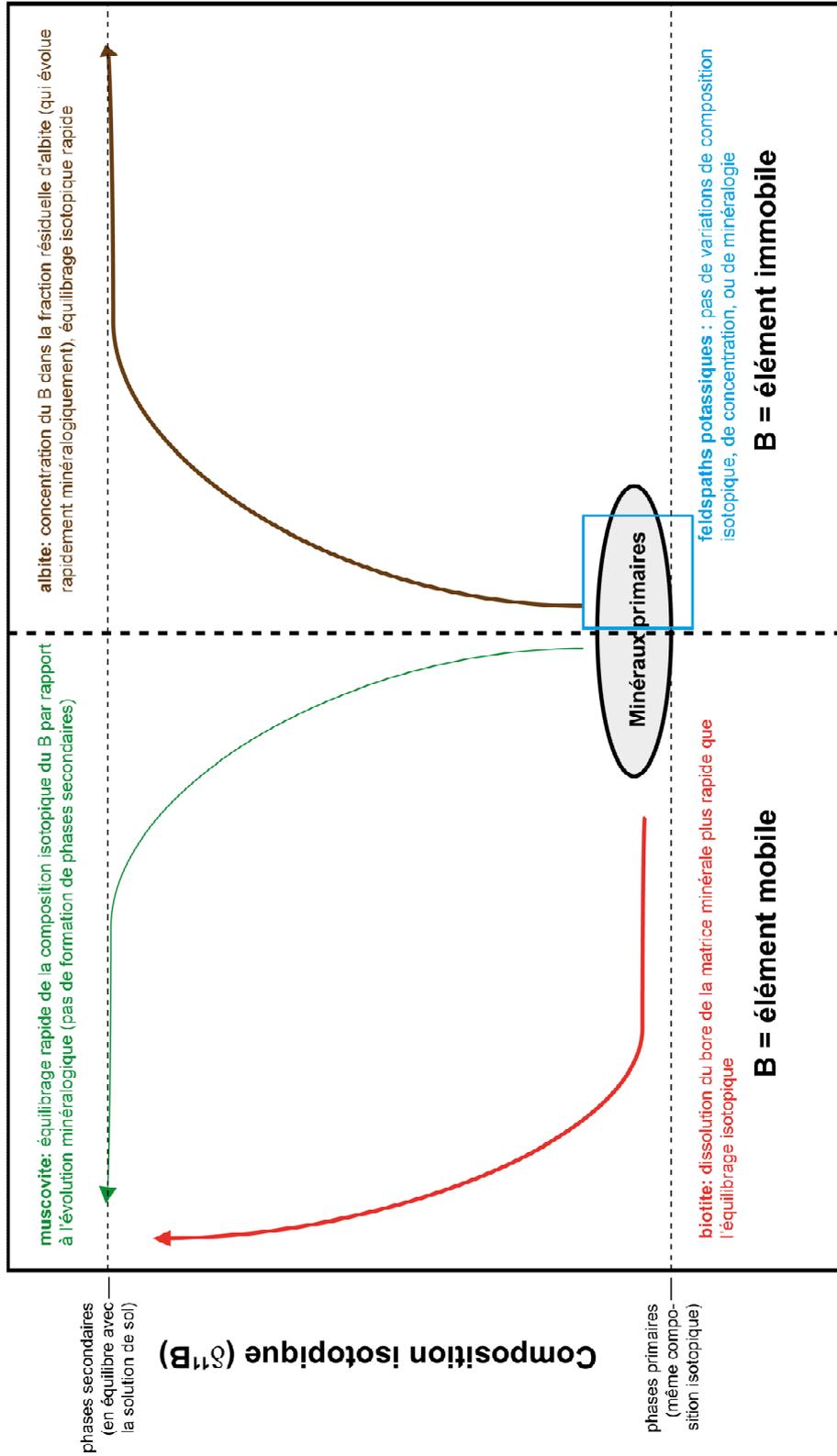


Figure IV-A2: X-ray diffraction analyses of samples (Correspondence between abbreviations and samples is given in table IV-3).



## 9. Synthèse



### Concentration en bore des assemblages minéralogiques

Figure IV-5: synthèse du comportement du bore et de ses isotopes lors de l'altération des différents minéraux silicatés étudiés dans ce chapitre (muscovite, albite, biotite et feldspath potassique).

L'étude du comportement du bore et de ses isotopes durant l'altération de différents minéraux silicatés (muscovite, albite, biotite et feldspath potassique) dans un sol (altération historique) a permis de révéler :

- **Les différents minéraux primaires issus d'un même granite ont la même composition isotopique.** De la même façon, **les produits de l'altération de certains minéraux** (biotite, muscovite, mais aussi albite) **tendent vers une composition isotopique identique**, à l'équilibre avec la solution de sol.
- **Le bore se montre très mobile, tant en concentration qu'en composition isotopique, dans la structure des phyllosilicates** (biotite et muscovite), et ce sans qu'il n'y ait de variations de la structure minéralogique.
- **Dans la structure des feldspaths, le comportement du bore montre un paradoxe certain** : il est totalement invariant durant la dissolution des feldspaths potassiques, alors qu'il se comporte comme un élément immobile lors de l'altération de l'albite, tout en s'équilibrant isotopiquement avec la solution de sol.
- Un transport du bore dans les nano-pores présents dans les minéraux (diamètre de l'ordre du nm) est envisagé pour expliquer les variations observées ; néanmoins, des études complémentaires à l'échelle cristallographique sont à envisager.



# Chapitre V

## Comportement du bore lors de la pédogénèse actuelle



---

Après avoir étudié l'évolution du bore et de ses isotopes dans différents minéraux au cours de leur altération dans un profil de sol, nous cherchons à évaluer leur sensibilité aux processus de la pédogenèse actuelle (notamment sous l'influence des plantes). Cette dernière étude s'attache ainsi à étudier la réactivité du bore aux effets de différentes essences forestières sur le moyen (35 ans) et le court terme (la saison) dans le sol, en contact ou non avec les racines.

Cette étude, à l'instar du chapitre précédent, a été menée sur des échantillons provenant du site expérimental multi-essences forestières de la forêt de Breuil-Chenue (SOERE F-ORE-T). Celui-ci a été mis en place en 1976 pour déterminer l'effet de différentes essences forestières sur un même sol après coupe à blanc.

Le choix de ce site est stratégique, car il a particulièrement été étudié, et on dispose de nombreuses données sur le sol telles que :

- l'évolution des minéraux qui le constituent en fonction de différentes essences (Mareschal, 2008; Mareschal *et al.*, 2011; Mareschal *et al.*, 2012),
- l'impact du fonctionnement des racines sur le sol et l'altération des minéraux dans la rhizosphère (volume de sol au voisinage des racines et directement sous leur influence) (Calvaruso *et al.*, 2009; Calvaruso *et al.*, 2011),
- la structuration des communautés bactériennes impliquées dans l'altération des minéraux (Calvaruso, 2006 ; Collignon *et al.*, 2012 ; Uroz *et al.*, 2007),
- les variabilités saisonnières de la minéralogie notamment des sols rhizosphériques et globaux (Collignon *et al.*, 2011a; Collignon *et al.*, 2011b).

Cette connaissance approfondie du site, ainsi que la disponibilité d'échantillons étudiés par ailleurs (thèse de C. Collignon), ont permis de définir une stratégie pour les échantillons analysés dans le cadre de ce chapitre afin de pouvoir répondre aux questions posées (détermination de la variabilité saisonnière, des effets essences et proximité des racines). Les variations de compositions isotopiques

et de concentrations du bore dans les compartiments sol global et sol rhizosphérique entre l'hiver et le printemps seront confrontées aux variations minéralogiques et physico-chimiques. Les mécanismes régissant les transferts et bilans de bore entre les différents compartiments seront discutés.

## 1. Différences entre les essences sur l'altération des sols

Le sol du site de la forêt de Breuil-Chenu (F-ORE-T) est un sol brun acide (Alocrisol) à tendance podzolique avec un horizon de surface acide ( $\text{pH}_{\text{eau}}$  entre 3.1 et 3.4) et riche en carbone organique ( $70$  et  $100 \text{ g.kg}^{-1}$ ) (Mareschal, 2008). Deux types de réactions minéralogiques sont observées dans le sol : en profondeur, une altération de la biotite et de l'albite en kaolinite et gibbsite, et en surface (profondeur  $< 30 \text{ cm}$ ) une transformation des micas (biotite et muscovite) en phyllosilicates 2:1 expansibles avec précipitation d'oxy-hydroxydes dans les interfoliaires (HIS ou HIV) (Mareschal, 2008). La minéralogie du sol est détaillée plus précisément dans le chapitre 2.

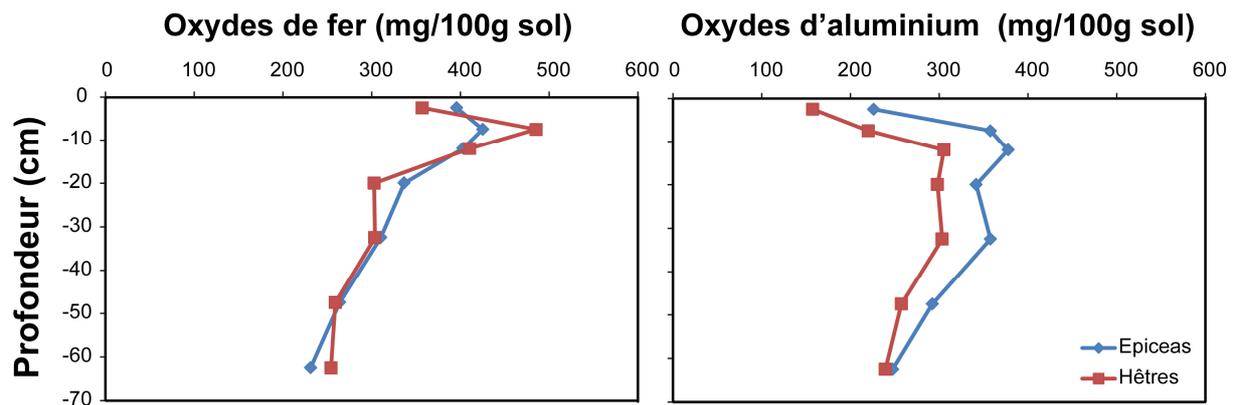


Figure V-1 : évolution avec la profondeur des proportions d'oxydes de fer et d'aluminium bien et mal cristallisés extraits respectivement par citrate-bicarbonate-dithionite et oxalate (voir chapitre II pour plus de détails sur les méthodes) (Mareschal, 2008).

Ce sol est caractérisé par un pic d'accumulation des éléments libres comme l'aluminium et le fer dans les horizons 10-23 cm et 3-10 cm respectivement (Fig. V-1). La teneur en matière organique décroît rapidement depuis l'horizon au contact de la litière (horizon A, 0-3 cm) avec l'augmentation de la profondeur (Fig. V-2).

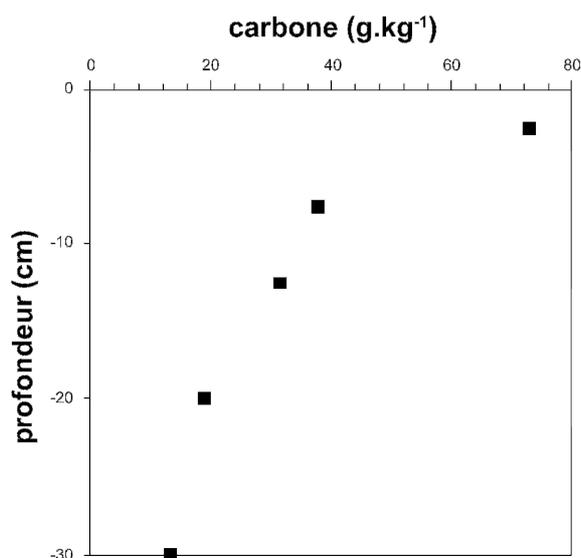


Figure V-2 : évolution de la teneur en carbone en fonction de la profondeur le long d'un profil de sol de référence (développé sous taillis-sous-futaie, bloc I) (Mareschal, 2008).

## 2. Effet essence, rhizosphère et saison : le site de la forêt de Breuil-

### Chenue

#### 2.1. Différences entre les essences sur l'altération des sols

L'effet altérant et acidifiant des différentes essences d'arbres sur les minéraux des sols a été montré lors d'études sur des minéraux en laboratoire (Calvaruso *et al.*, 2006 ; Hinsinger *et al.*, 1992 ; Raulund-Rasmussen *et al.*, 1995) ou sur des minéraux tests introduits dans des sols naturels (Augusto *et al.*, 2001 ; Augusto *et al.*, 2000 ; Sadio, 1982). Des approches ont également été menées sur des sols entiers pour comparer l'effet de différentes essences, qu'ils soient reconstitués et placés dans des cases lysimétriques (Bormann *et al.*, 1998) ou directement dans des expériences *in-situ* de plantations de différentes essences comme le site de Breuil (Mareschal, *et al.*, 2012).

Les différentes essences ont un effet sur le fonctionnement du sol via les flux entrants (Balsberg-Pahlsson *et al.*, 1995 ; Brown *et al.*, 1991) ou sortants des écosystèmes, les flux d'éléments internes à l'arbre, la structuration du sol, le microclimat et le régime hydrique (lié à la densité et le type de

feuilles), la microflore et la pédofaune. En dehors de la nitrification excédentaire observée sous certaines essences (Mareschal, *et al.*, 2012), les résineux ont souvent été décrit comme ayant un effet plus acidifiant sur les sols que les feuillus (Augusto, *et al.*, 2000 ; Bonneau *et al.*, 1979 ; Dupraz *et al.*, 1986 ; Nys, 1987 ; Ovington *et al.*, 1957). Cela s'explique notamment par une production plus importante d'acides organiques lors de la minéralisation de la litière sous ces essences (Ovington, 1953 ; Priha *et al.*, 1997; Raulund-Rasmussen et Vejre, 1995 ) et par une interception plus importante de dépôts atmosphériques (Hornung *et al.*, 1990). Ces effets liés aux différentes essences sont significatifs dans la première dizaine de centimètres du sol, et tendent à s'amoinrir vers la profondeur (Binkley *et al.*, 1991; Tice *et al.*, 1996 ).

Dans le site expérimental de Breuil, des effets essences importants ont été observés sur le fonctionnement et la minéralogie du sol (Collignon, *et al.*, 2012; Mareschal, 2008 ). L'effet acidifiant de l'essence sur la terre fine (fraction <2mm) est le plus marqué sous épicéa, alors que sous hêtre cet effet est le moins significatif (Mareschal, 2008). L'introduction de sachets de minéraux-tests (vermiculite) a permis de mettre en évidence une quantité d'aluminium hydroxylé en position interfoliaire, une saturation en magnésium et une acidité d'échange significativement plus importante sous épicéa par rapport au hêtre (Mareschal, 2008). L'aluminium libre est également plus élevé dans l'horizon d'accumulation sous épicéas, notamment à l'automne, les vermiculites et smectites des sols développés sous épicéas contenant plus d'hydroxydes d'aluminium dans leurs espaces interfoliaires (Collignon, *et al.*, 2011b).

L'effet des essences observé sur l'altération est visible en surface, mais n'est plus identifiable au-delà de 25 centimètres de profondeur (Mareschal, 2008).

- **Les essences peuvent avoir une influence sur l'altération des minéraux des sols sur des périodes très courtes (de 35 ans à la saison), et plus particulièrement sur les minéraux amorphes et les oxy-hydroxydes plus ou moins bien cristallisés. Ce contexte est idéal pour étudier l'effet des différentes essences sur le comportement du bore et de ses isotopes dans le sol.**

## **2.2. Rôle de la rhizosphère dans la nutrition minérale des arbres forestiers**

L'activité racinaire des arbres a un fort impact dans les sols acides sur les phases solides autour d'elles (rhizosphère) et en particulier sur l'altération des minéraux (Banfield *et al.*, 1999 ; Jones, 1998; Turpault *et al.*, 2005 ). Dans le site de Breuil, il a été montré que la composition chimique de la rhizosphère de l'épicéa et du chêne (dans le bloc 1, développé sur le granite à grains grossiers, voir chapitre 2) est significativement plus riche en silicium et moins riche en aluminium et en fer (Fig. V-3) (Calvaruso, *et al.*, 2009). Elle est également appauvrie en oxydes d'aluminium et de fer (extraits respectivement par le tricitrate à chaud et par le citrate-bicarbonate-dithionite, dont la méthode est détaillée dans le chapitre 2). En outre, dans les sols sous épicéas, les vermiculites et smectites contiennent plus d'hydroxyde d'aluminium dans leurs espaces interfoliaires.

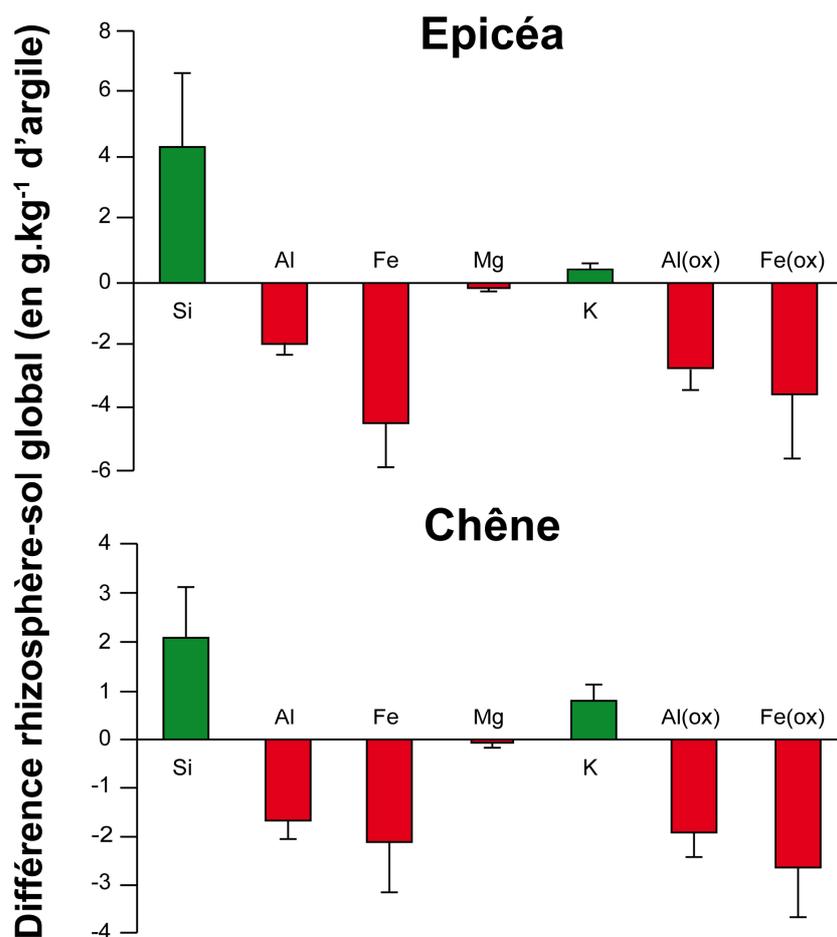


Figure V-3 : comparaison entre les quantités disponibles de certains cations majeurs ainsi que des oxydes biens et mal cristallisés d'aluminium et de fer (extraits respectivement par tricitrate à chaud et par citrate-bicarbonate-dithionite) entre la rhizosphère et le sol global sous épicéas et chêne dans le bloc 1 (granite à grains grossiers) (Calvaruso, 2006 ; Calvaruso, et al., 2009).

Les bilans iso-zirconium confirment la grande mobilité dans la rhizosphère d'éléments tels que l'aluminium, le fer et le magnésium, traduisant une forte dissolution (Fig. V-4). Dans ces sols (sols acides), la rhizosphère est estimée comme pouvant contribuer à 50 % du flux d'altération global du sol (Calvaruso *et al.*, 2007), notamment dans la rhizosphère de l'épicéa qui est significativement plus acide que le sol global (Calvaruso, *et al.*, 2011). Ceci s'explique par une exsudation de protons par la racine suite au prélèvement par celle-ci d'azote sous forme de  $\text{NH}_4^+$ , et ce afin d'assurer l'électroneutralité de la racine.

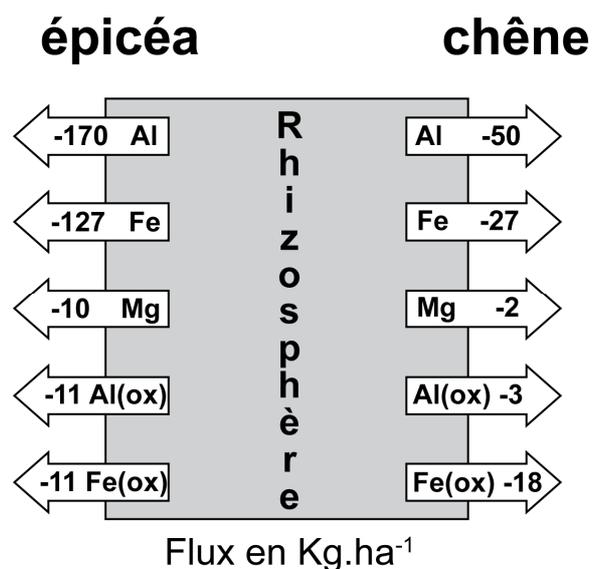


Figure V-4 : bilan des flux entre la rhizosphère et le sol global environnant pour les cations majeurs ainsi que les oxydes bien et mal cristallisés d'aluminium et de fer (Calvaruso, 2006 ; Calvaruso, et al., 2009).

L'étude des variations saisonnières de phases comme les oxydes d'aluminium et de fer dans le site de Breuil (sur le bloc 2) ont montré que les conditions régnant au sein de la rhizosphère durant la saison de croissance des arbres (printemps/été) accélèrent également la dissolution des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium plus ou moins bien cristallisés et la transformation des phyllosilicates (Collignon, 2011 ; Collignon, et al., 2012).

Ces résultats suggèrent que l'activité biologique dans la rhizosphère permet de réguler les niveaux de nutriments inorganiques et la toxicité aluminique au cours de l'année, et maintient des conditions nutritives favorables à la croissance de l'arbre.

Dans le cas du chêne, mais aussi du hêtre à Breuil, il a été montré que, des souches microbiennes à fort potentiel d'altération s'associent aux racines, favorisant ainsi l'altération des minéraux et la nutrition de l'arbre. Ces observations ont été confirmées dans d'autres sites d'études comme celui de la zone atelier de Fougères en Ille-et-Vilaine (réseau ALTER-NET) (Uroz et al., 2011). Par ailleurs, sur ce dernier site d'étude, des minéraux-tests introduits dans les sols ont permis de mettre en évidence une altération plus importante dans la rhizosphère d'arbres non fertilisés (Turpault et al.,

2009). Cependant, la présence de racines ne semble pas avoir d'effet sur les sols fertilisés. L'activité rhizosphérique agissant sur le processus d'altération des minéraux semble donc être contrôlée par la disponibilité en nutriments dans le sol.

Des études suggèrent la production d'agents altérants par les arbres et les microorganismes (sidérophores, acides organiques) en conditions de carences nutritives (Calvaruso, *et al.*, 2011; Hoffland *et al.*, 2004 ; Paris *et al.*, 1996 ; Sheng *et al.*, 2008 ; Van Schöll *et al.*, 2006 ; Wallander, 2000 ) de façon variable selon les essences forestières :

- sous épicéa la rhizosphère est fortement acidifiée et l'altération y est accélérée, tandis que la structuration des communautés bactériennes n'est pas favorisée.
  - sous hêtre et sous chêne, la croissance de bactéries cultivables à fort potentiel d'altération est favorisée, ces essences étant moins efficaces pour altérer les minéraux.
- **La rhizosphère des arbres développés sur sol acide, et notamment sur le site de Breuil, est une zone de forte altération (probablement 50 % du flux d'éléments du sol alors qu'elle représente un volume inférieur à 1 % du volume de sol total). Si la mobilité du bore est liée à l'altération des minéraux, alors cette zone est une très bonne candidate pour mettre en évidence la mobilité du bore actuelle liée à l'activité de la plante et des microorganismes associés. De plus, entre les différentes essences forestières, la rhizosphère de l'épicéa semble être la plus favorable. Il convient cependant de sélectionner un sol non fertilisé pour mener cette étude.**

### 2.3. Variabilités saisonnières des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium

Le sol du site de la forêt de Breuil-Chenue (SORE F-ORE-T) est un sol brun acide avec une cryptopodzolisation de surface. Cela se traduit par une accumulation des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium plus ou moins bien cristallisés dans les horizons 3-10 et 10-23 cm respectivement. Ces horizons sont observés sous tous les peuplements du site (Mareschal, 2008 ; Ranger *et al.*, 2004).

Dans les sols acides, plusieurs réactions modifient la dynamique et la mobilité de l'aluminium dans les phases solides : la dissolution et la précipitation d'aluminium sous forme libre (Gustafsson *et al.*, 2001) ou dans les espaces interfoliaires de phyllosilicates tels que la vermiculite ou la smectite (Dahlgren *et al.*, 1993), ou encore la complexation avec la matière organique (van Hees *et al.*, 2001).

La dynamique saisonnière des différentes formes d'aluminium et de ces différentes réactions dans les horizons étudiés est bien connue (Collignon, 2011; Collignon, *et al.*, 2012; Collignon, *et al.*, 2011b).

De fortes variations saisonnières ont été mises en évidence dans les échantillons de terre fine (fraction <200 $\mu$ m) ou dans la fraction argileuse (fraction <2 $\mu$ m) dans le stock d'éléments échangeables, le stock d'oxy-hydroxydes d'aluminium et de fer plus ou moins bien cristallisés ou encore les réactions dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates 2:1 expansibles (Collignon, *et al.*, 2012; Collignon, *et al.*, 2011a; Collignon, *et al.*, 2011b).

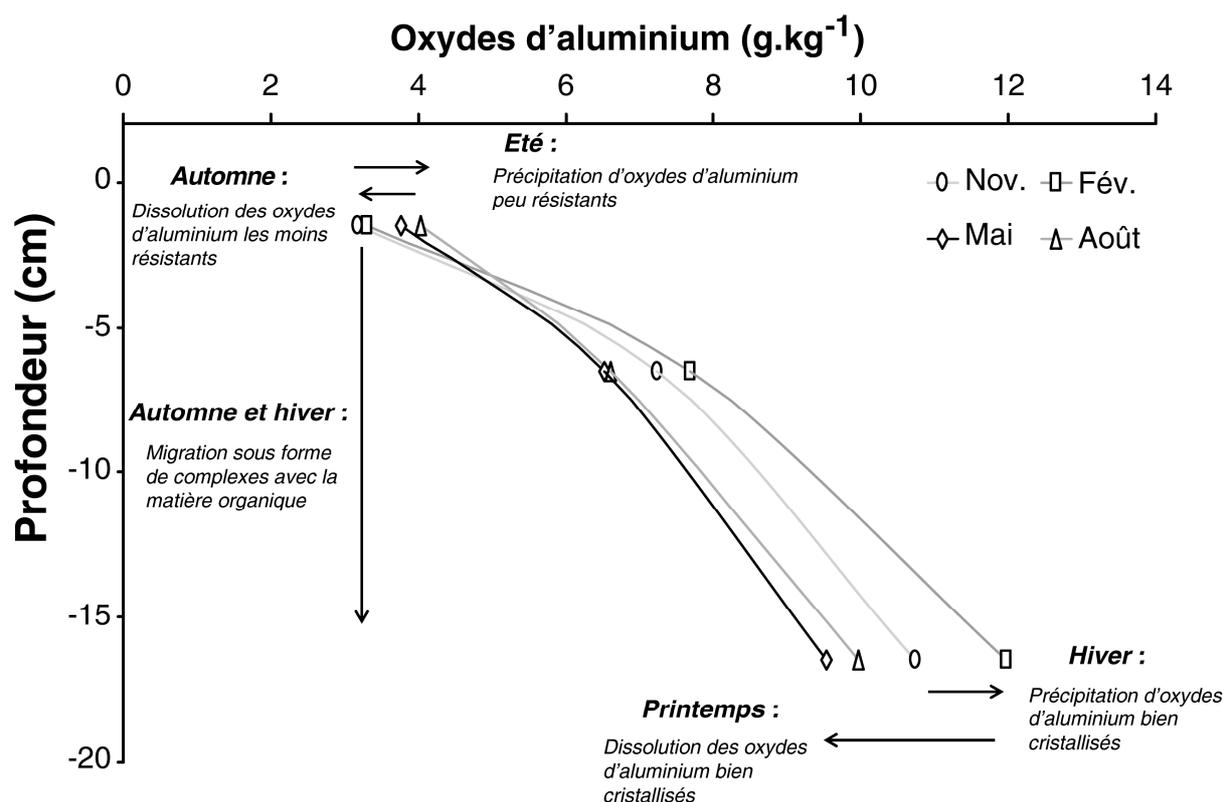


Figure V-5 : dynamique de l'aluminium au cours de l'année dans la fraction terre fine (< 200µm) sous épicéas (Collignon, et al., 2011b).

Ces variations sont fortement dépendantes de l'horizon, surtout en ce qui concerne l'aluminium (Fig. V-5) : en été, les formes les moins bien cristallisées des oxydes d'aluminium précipitent dans l'horizon de surface. Ces oxydes, peu résistants, se dissolvent à l'automne et sont mobilisés sous forme complexée avec la matière organique durant l'hiver jusqu'à l'horizon d'accumulation où ils sont précipités sous forme d'oxydes bien cristallisés.

- Cette étude prouve que les minéraux de ces sols sont sensibles (dissolution ou précipitation) à des variations saisonnières des conditions de milieu. L'ampleur du phénomène est suffisamment grande pour le mettre en évidence ; le stock d'oxyhydroxydes d'aluminium et de fer plus ou moins bien cristallisés peut varier de 50 % entre l'hiver et le printemps pour l'épicéa et l'hiver et l'été pour le hêtre. Ces sols, échantillonnés dans le cadre de la thèse de C. Collignon, semblent tout à fait appropriés pour l'étude de la mobilité du bore dans le solide lors de la pédogénèse actuelle. Etant donné la lourdeur des

---

analyses isotopiques du bore dans les phases solides, une sélection a été faite sur les échantillons :

- deux saisons ont été retenues (hiver et printemps) car elles semblent induire les effets les plus contrastés sur l'essence qui à l'impact le plus important dans la rhizosphère (l'épicéa).
- deux horizons ont été analysés : l'horizon A en surface (0-3 cm) et l'horizon d'accumulation (10-2 3cm). L'objectif est d'intégrer les flux de bore du premier vers le second.
- deux essences ont été choisies (épicéa et hêtre) afin de déterminer si la mobilité du bore dans le sol est influencée par des essences au fonctionnement contrasté.

De ce fait, pour la suite, nous allons dresser le bilan des variations observées dans les échantillons sélectionnés dans le comportement des oxydes de fer et d'aluminium.

### **2.3.1. Variations entre hiver et printemps : l'horizon superficiel (0-3 cm)**

Sous hêtres et épicéas, aucune évolution des oxy-hydroxydes d'aluminium bien et mal cristallisés dans cet horizon n'a été mise en évidence dans la fraction de terre fine (< 200µm) entre l'hiver et le printemps (Collignon, 2011). En revanche, dans le même temps, une précipitation dans la fraction argileuse (< 2µm) d'oxy-hydroxydes d'aluminium est observée. Ces oxydes sont libres, et ne précipitent pas dans les espaces interfoliaires des minéraux phyllosilicatés (Table V-1). Sous épicéas, une augmentation de la proportion d'aluminium sur le complexe d'échange est observée entre hiver et printemps.

Table V- 1 : réactions contrôlant la mobilité de l'aluminium dans les différents horizons observés dans la fraction terre fine (< 200  $\mu\text{m}$ ) et la fraction argileuse (< 2  $\mu\text{m}$ ) (Collignon, 2011).

Essence	Profondeur	Evolution constatée (Hiver -> Printemps)
<b>Epicéa</b>	0-3 cm	<b>Terre fine</b> : Pas d'évolution des oxy-hydroxydes <b>Argiles</b> : Précipitation d'aluminium libre, pas de variation dans les sites interfoliaires
	10-23 cm	<b>Terre fine</b> : dissolution des oxy-hydroxydes bien et mal cristallisés <b>Argiles</b> : Précipitation d'aluminium libre et d'hydroxydes dans les espaces interfoliaires (HIV/HIS)
<b>Hêtre</b>	0-3 cm	<b>Terre fine</b> : Pas d'évolution des oxy-hydroxydes <b>Argiles</b> : Précipitation d'aluminium libre, pas de variation dans les sites interfoliaires
	10-23 cm	<b>Terre fine</b> : dissolution des oxy-hydroxydes bien et mal cristallisés <b>Argiles</b> : dissolution de l'aluminium libre et des hydroxydes présents dans les espaces interfoliaires.

### 2.3.2. Variations entre hiver et printemps : l'horizon d'accumulation (10-23 cm)

A cette profondeur, des variations d'aluminium dans les sites interfoliaires sous les deux essences ont été mises en évidence dans la fraction argileuse (< 2 $\mu\text{m}$ ). Au printemps, on observe une précipitation des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium bien et mal cristallisés sous épicéas, alors que sous hêtre ceux-ci se dissolvent. Cette réaction conduit à la néoformation de vermiculites et de smectites hydroxylumineuses (HIV et HIS) au printemps dans l'horizon d'accumulation sous épicéa (Fig. V-6).

Les oxy-hydroxydes dans la fraction de terre fine (<200 $\mu\text{m}$ ) précipitent en hiver sous forme de complexes avec la matière organique. Des agrégats se forment entre la matière organique et les oxy-hydroxydes, et ces derniers sont physiquement et chimiquement protégés contre la dégradation microbienne. Ces structures peuvent protéger les oxydes de l'action des protons et acides organiques en hiver quand les activités microbiennes sont ralenties, ce qui n'est pas le cas pour les oxydes présents dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates, qui restent accessibles aux agents altérants.

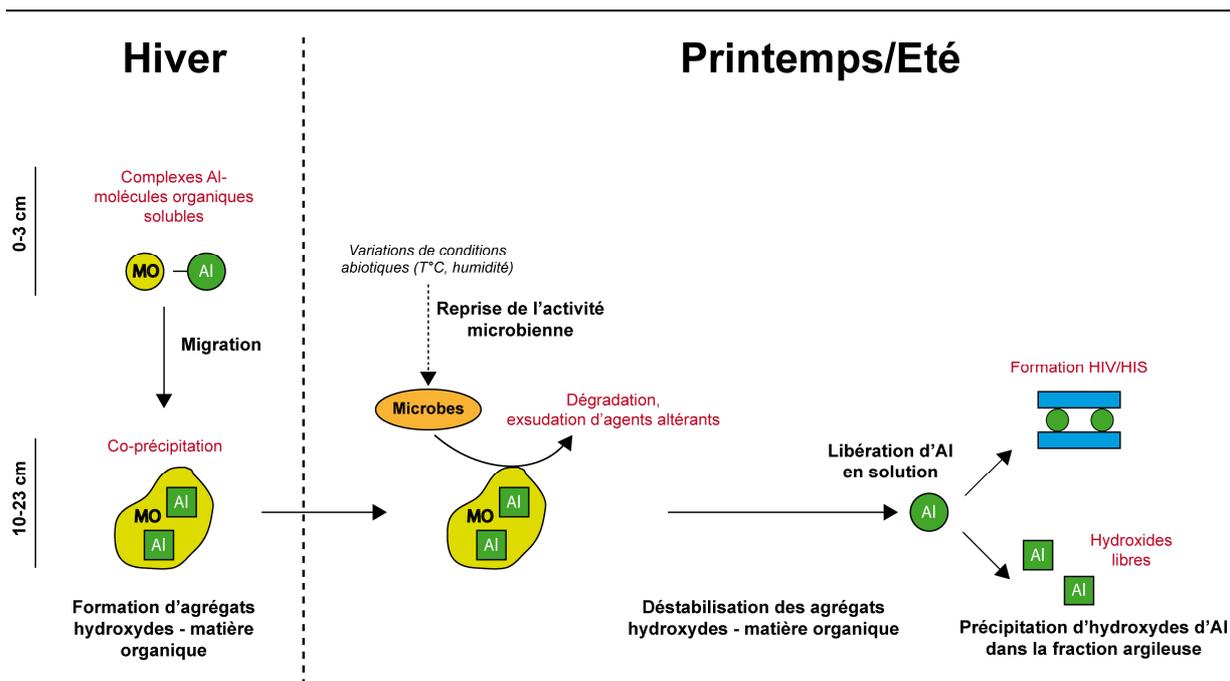


Figure V-6 : figure de synthèse de l'évolution des complexes alumino-organiques entre l'hiver et la reprise de l'activité biologique (schéma issu de la thèse de C. Collignon) (Collignon, 2011)

Lors de la reprise de l'activité des organismes décomposeurs ces complexes se dissolvent, remobilisant ainsi l'aluminium piégé pendant l'hiver (Fig. V-6). Ces agrégats sont des habitats pour les microorganismes des sols, ce qui explique que lors de la reprise de l'activité biologique (au printemps sous épicéas, en été sous hêtres), ceux-ci se dissolvent en premier.

L'aluminium peut dès lors précipiter sous forme d'hydroxydes libres ou dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates 2:1 expansibles. Ce processus a également été observé dans un autre sol forestier de région tempérée (Turpault *et al.*, 2008).

## 2.4. Les approches de la géochimie isotopique

Jusqu'ici, les approches basées sur les isotopes stables ont été employées pour étudier l'évolution du végétal dans les contextes de variations saisonnières et de proximité avec la rhizosphère. Les isotopes du carbone permettent de déterminer les provenances des eaux prélevées par les différentes espèces d'arbres (Valentini *et al.*, 1994), ou de retracer dans les feuilles de ceux-ci les

variations saisonnières de paramètres physiques tels que la température et l'humidité du sol (Wang *et al.*, 2008). Les isotopes du carbone permettent également le traçage de l'activité des différentes espèces de bactéries à proximité de la rhizosphère (Lu *et al.*, 2007), et sont également fractionnés dans la rhizosphère par la respiration des végétaux (Skinner, 2011; Zhu *et al.*, 2011 ).

Certains éléments (K, Mg, Ca par exemple) ont été utilisés avec succès pour étudier et tracer le prélèvement des nutriments inorganiques dans la rhizosphère par la végétation (Göttlein *et al.*, 2005).

Cette étude vise à déterminer quels mécanismes régissent les transferts du bore entre la végétation et le sol environnant et quelle est la sensibilité du bore à des variations à courte échelle de temps (saison). L'objectif est également d'évaluer la capacité du bore et de ses isotopes à tracer les mécanismes et bilans de l'altération des minéraux liée à ces variations spatio-temporelles fines et donc apporter une approche cette fois-ci de la variation des phases minérales.

### **3. Matériel et méthodes**

#### **3.1. Présentation des échantillons**

Les sols ont été prélevés sous hêtres (*Fagus sylvatica* L.) et sous épicéas (*Picea abies* (L.) Karst) dans l'horizon superficiel et l'horizon d'accumulation de l'aluminium dans la phase solide (0-3 cm et 10-23 cm respectivement) (Collignon, 2011; Collignon, *et al.*, 2012 ; Collignon, *et al.*, 2011a ). Les saisons sélectionnées sont l'hiver (février 2008) et le printemps (mai 2008), celles-ci montrant le plus de variations en terme de comportement des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Le sol est échantillonné couche par couche. Les racines dont le diamètre est inférieur à 2 mm ont ensuite été retirées à la main, le sol restant et n'adhérant pas aux racines est conservé pour former le compartiment sol global. Les racines prélevées dans chaque horizon sont ensuite secouées pour séparer le sol resté collé à celles-ci qui va constituer le sol rhizosphérique, représentant moins de 5

% du volume de sol total (Collignon, *et al.*, 2011a). Les échantillons sont ensuite séchés à 30°C puis tamisés à 200 µm (terre fine) avant de procéder aux analyses chimiques afin d'obtenir une fraction granulométrique comparable entre les différents compartiments et d'éliminer les fractions grossières (200-2000 µm, sables grossiers), représentant environ 47 % de la masse de la terre fine (Mareschal, 2008) mais ne contenant que très peu d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium (Collignon, *et al.*, 2011a). Les différents résultats sont présentés dans la table V-2.

Dans le temps imparti, seule une des quatre répétitions disponibles pour chaque condition de profondeur, de saison ou d'essence a été analysée. Afin que cette étude reste représentative des variations mises en évidence dans la thèse de C. Collignon, les échantillons les plus proches des variations moyennes des oxydes de fer et d'aluminium ont été sélectionnés.

### **3.2. Méthodes analytiques**

Les variations de concentrations et de compositions isotopiques du bore dans les différents compartiments seront étudiées et comparées à l'évolution des différents oxy-hydroxydes d'aluminium et de fer ainsi que de la matière organique mesurés par C. Collignon durant sa thèse (Collignon, 2011) . La distinction sera faite entre sol rhizosphérique (dans le champ d'action du système racinaire) et sol global. La différence entre les deux compartiments permettra d'évaluer l'effet direct de la végétation sur les mécanismes ayant lieu dans le sol.

Les différentes méthodes analytiques employées sont présentées dans le chapitre 2.

Table V- 2 : tableau de résultat des différentes mesures effectuées sur les échantillons de terre fine (0-200 µm).

\*données C. Collignon (Collignon, 2011)

<sup>1</sup>CEC : capacité d'échange cationique.  $CEC = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + Mn^{2+} + Fe^{2+} + K^+ + Al_{tit} + H^+$ .

<sup>2</sup>Fe<sub>c</sub> : oxydes de fer extraits par la méthode Citrate-Bicarbonate-Dithionite (voir chapitre 2).

<sup>3</sup>Al<sub>c</sub> : oxydes d'aluminium extraits à l'aide de tricitrate à chaud (voir chapitre 2).

n.d. : non déterminé

	Essence	Saison	Compartiment	B µg/g	δ <sup>11</sup> B ‰	Argiles* en % (masse)	Matière organique* en % (masse)	CEC <sup>1</sup> * en cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup>	pH sol*	Fe <sub>c</sub> <sup>2</sup> * en g.kg <sup>-1</sup>	Al <sub>c</sub> <sup>3</sup> * en g.kg <sup>-1</sup>
0-3 cm	Épicéa	Hiver	global	41,0	-7,8	6,1	50,3	16,9	3,9	8,5	2,6
	Épicéa	Hiver	rhizosphère	23,1	-7,6	4,4	72,4	20,9	3,8	5,2	1,8
	Épicéa	Printemps	global	25,3	-10,6	9,9	40,3	n.d.	4,0	8,3	2,6
	Épicéa	Printemps	rhizosphère	11,6	-8,4	6,9	59,2	20,7	3,9	5,8	2,3
	Hêtre	Hiver	global	19,4	-16,8	13,6	32,0	15,3	3,9	10,0	3,4
	Hêtre	Hiver	rhizosphère	32,7	-17,2	12,7	45,0	31,9	3,9	8,9	3,4
	Hêtre	Printemps	global	18,8	-17,0	12,7	33,5	16,8	n.d.	9,2	3,3
	Hêtre	Printemps	rhizosphère	35,1	-16,3	10,7	51,3	15,4	3,9	9,4	3,2
10-23 cm	Épicéa	Hiver	global	18,7	-12,6	14,0	11,5	7,8	4,6	13,0	12,3
	Épicéa	Hiver	rhizosphère	39,6	-11,6	13,3	20,7	10,5	4,6	12,3	10,5
	Épicéa	Printemps	global	39,5	-17,7	14,2	11,8	8,9	4,7	17,5	9,3
	Épicéa	Printemps	rhizosphère	66,6	-15,4	14,3	17,8	11,5	4,6	14,7	7,8
	Hêtre	Hiver	global	61,4	-18,7	17,6	3,7	7,5	4,7	11,8	10,5
	Hêtre	Hiver	rhizosphère	45,1	-18,1	19,9	7,6	9,7	4,6	12,0	9,4
	Hêtre	Printemps	global	35,2	-19,6	15,3	7,2	6,8	4,8	14,3	8,6
	Hêtre	Printemps	rhizosphère	51,0	-17,5	15,4	13,2	8,7	4,8	11,3	8,6

## 4. Résultats

### 4.1. Effet essence

Sans considération de profondeur, de saison ou de compartiment (sol rhizosphérique ou sol global), un effet essence peut être observé au premier ordre, les échantillons prélevés sous épicéas ayant une composition isotopique sensiblement supérieure à ceux prélevés sous hêtres (Fig. V-7).

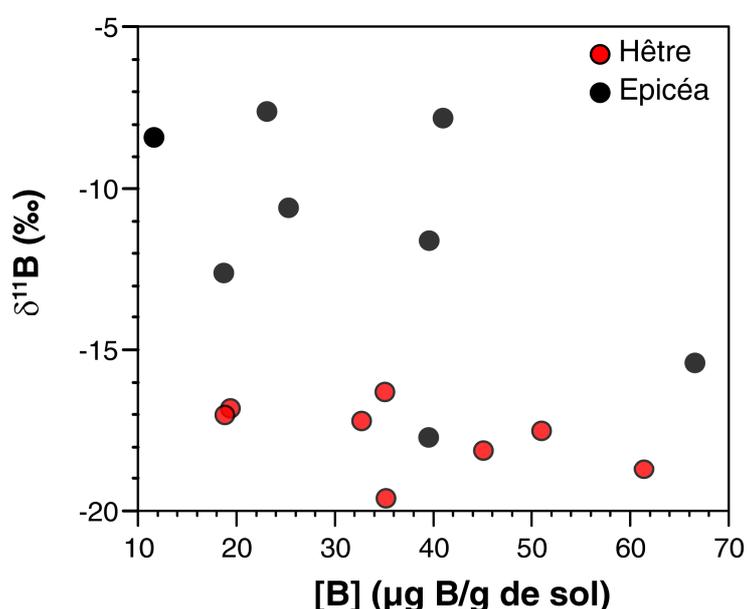


Figure V-7 : composition isotopique en fonction de la concentration en bore - comparaison entre hêtre et épicéa.

Un effet lié aux différentes essences est également observé en comparant les compositions isotopiques des sols sous hêtres et épicéas en fonction des proportions d'argiles, de la capacité d'échange cationique et des quantités d'oxydes de fer bien et mal cristallisés (extraits par citrate-bicarbonate-dithionite) (Fig. V-8) : la composition isotopique globale du sol diminue avec l'augmentation des proportions d'argiles et d'oxydes de fer bien et mal cristallisés et la diminution de la capacité d'échange cationique.

Dans le même temps, la concentration en bore augmente parallèlement aux proportions d'argiles et d'oxydes de fer bien et mal cristallisés et diminue avec l'augmentation de la capacité d'échange cationique (Fig. V-8). La tendance est la même sous hêtres et sous épicéas sans aucune distinction entre les deux essences d'arbres.

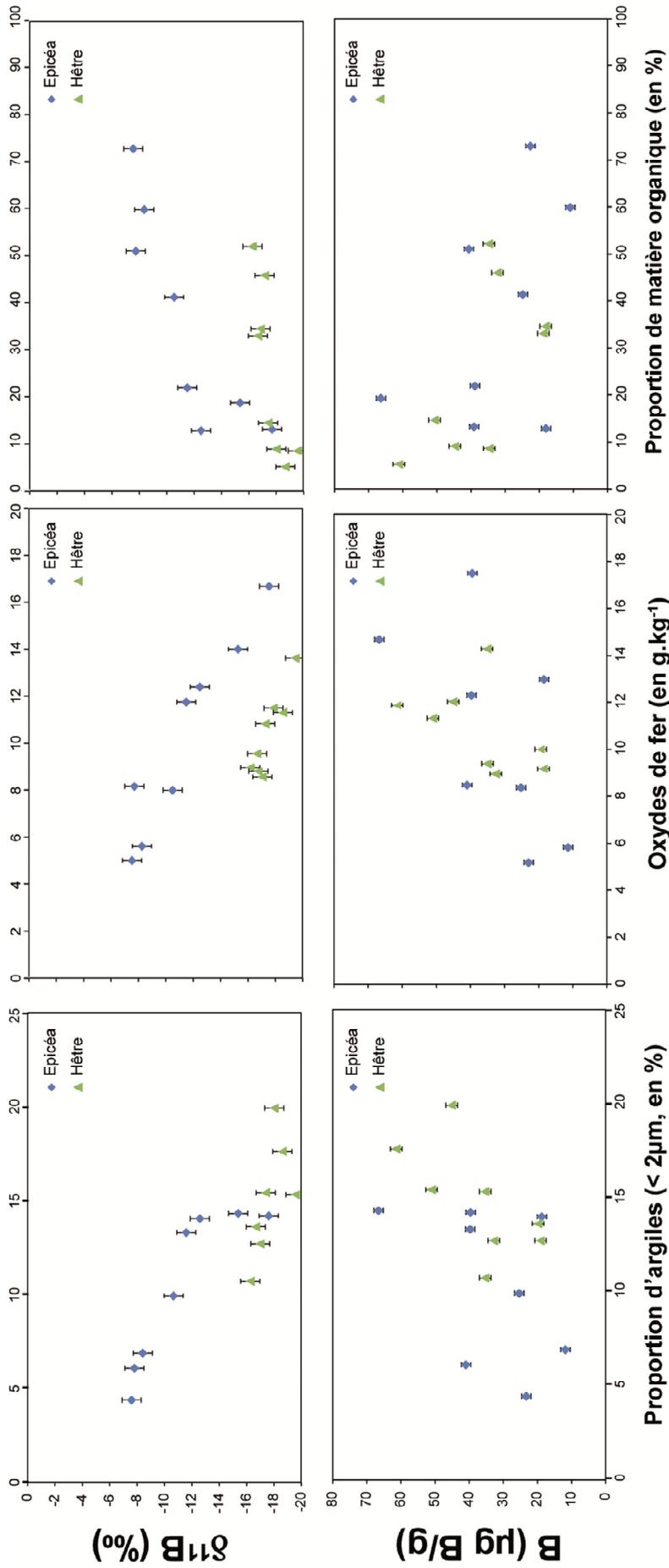


Figure V-8 : comparaison des concentrations et compositions isotopiques du bore dans les échantillons aux proportions d'argiles, d'oxydes de fer biens et mal cristallisés et de matière organique dans les échantillons en fonction des essences d'arbres.

## 4.2. Effet profondeur

De la même façon que pour l'effet essence, un effet lié à la profondeur est observé au premier ordre, l'horizon superficiel (0-3 cm) ayant une composition isotopique globale plus élevée ainsi qu'une concentration en bore plus faible que l'horizon d'accumulation (10-23 cm) (Fig. V-9).

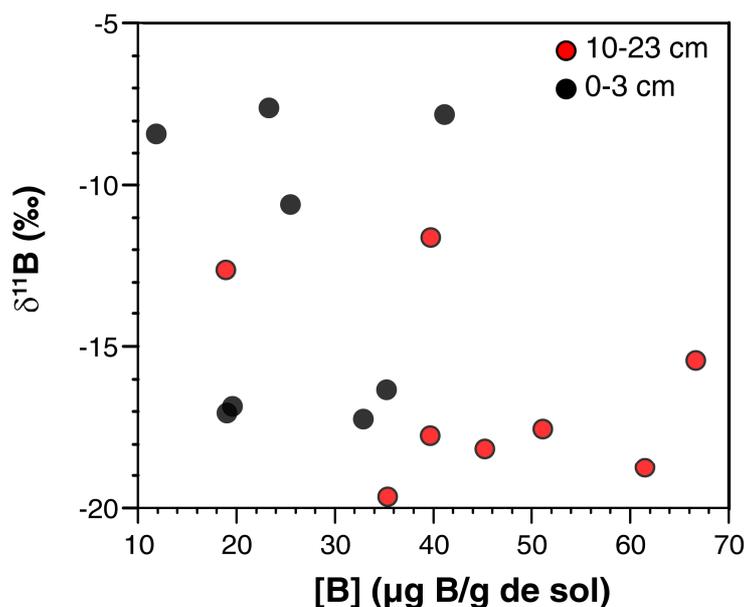


Figure V-9 : composition isotopique en fonction de la concentration en bore - comparaison entre l'horizon superficiel (0-3 cm) et l'horizon d'accumulation (10-23 cm).

Entre l'horizon de surface et l'horizon d'accumulation, des variations significatives de proportions d'argiles, de matière organique et d'oxydes de fer bien ou mal cristallisés sont observées, permettant ainsi de diviser les échantillons en deux groupes distincts en fonction de la profondeur à laquelle ils ont été échantillonnés (Fig. V-10). Ces groupes sont également observables en comparant les concentrations et compositions isotopiques à ces variables : la composition isotopique diminue alors que la concentration en bore augmente avec l'augmentation de la proportion d'argiles et d'oxydes de fer et une diminution de la proportion de matière organique dans l'horizon d'accumulation par rapport à l'horizon superficiel (Fig. V-10).

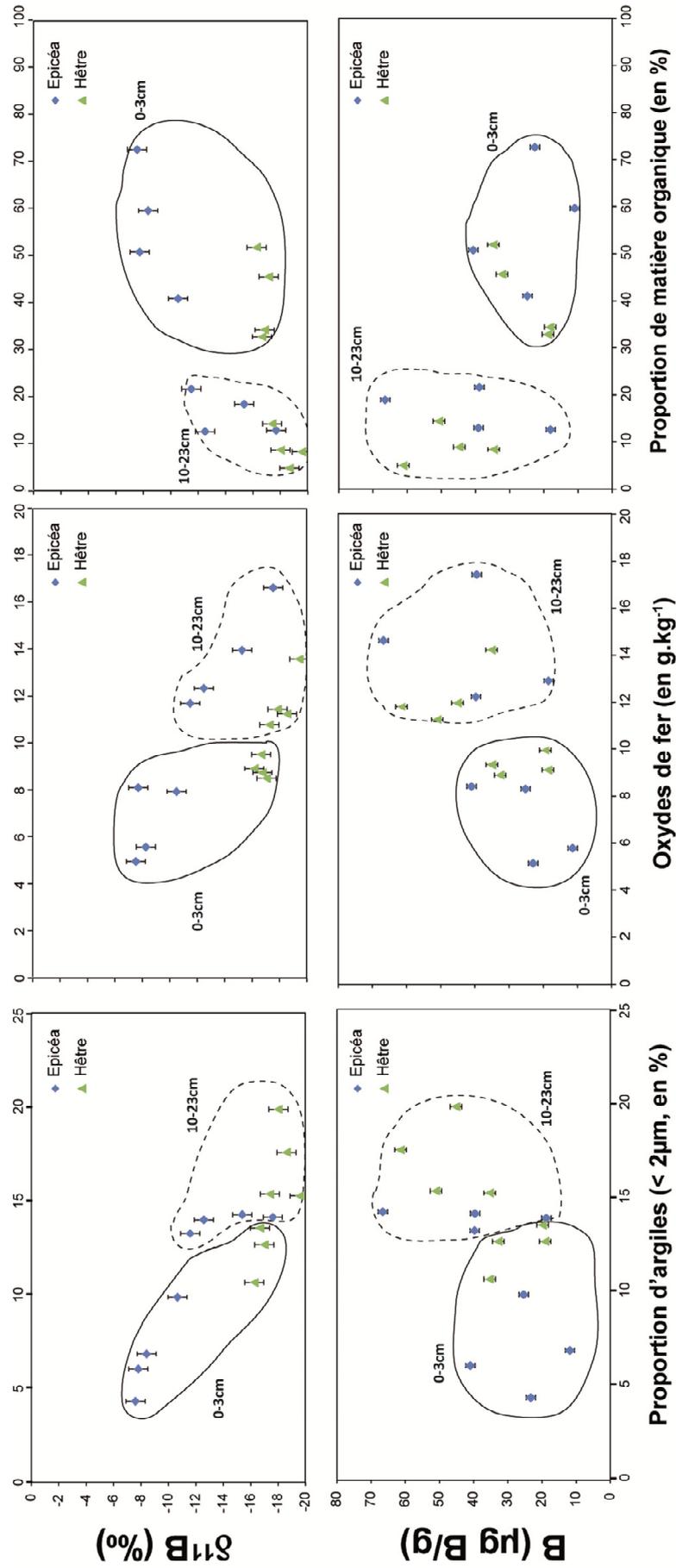


Figure V-10 : comparaison des concentrations et compositions isotopiques du bore dans les échantillons aux proportions d'argiles, d'oxydes de fer biens et mal cristallisés et de matière organique dans les échantillons en fonction des essences d'arbres

### 4.3. Effet rhizosphère/effet saison

Au premier ordre, aucun effet lié à la rhizosphère ou au changement de saison n'est observé (Fig. V-11).

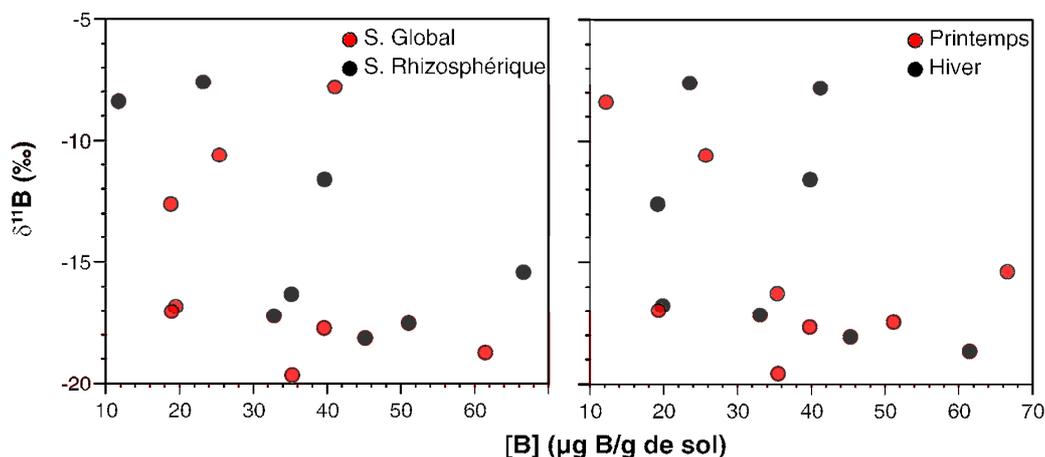


Figure V-11 : composition isotopique en fonction de la concentration en bore - comparaison des effets rhizosphère et saison.

Des effets au second ordre sont néanmoins observables entre les différents échantillons et sont variables suivant l'essence.

#### 4.3.1. Epicéas

Sous épicéas, dans l'horizon le plus superficiel (0-3 cm), les quantités de bore et de matière organique sont plus faibles au printemps qu'en hiver, que ce soit dans le sol global (B) ou le sol rhizosphérique (R) (Fig. V-12). Le sol rhizosphérique montre de plus une concentration en bore systématiquement plus faible que le sol global avec une proportion de matière organique plus élevée (Fig. V-12). La composition isotopique du bore dans les différents échantillons de ce même horizon ne montre pas de variations significatives avec une valeur d'environ -8 ‰, excepté pour l'échantillon de sol global au printemps qui a une composition isotopique légèrement plus faible (environ -10 ‰) (Fig. V-12).

Dans l'horizon d'accumulation (10-23 cm), contrairement à l'horizon superficiel (0-3 cm), les échantillons montrent très peu de variabilité du pourcentage de matière organique (entre 10 et 20 %) (Fig. V-12). On peut observer une concentration en bore systématiquement plus élevée dans le compartiment de sol rhizosphérique en comparaison avec le sol global, avec une grande variabilité de composition isotopique (de -18 à -11 ‰) (Fig. V-12). La concentration au printemps est plus élevée dans les deux compartiments qu'en hiver, avec une composition isotopique systématiquement plus faible.

#### **4.3.2. Hêtres**

Dans l'horizon de surface sous hêtres, on observe une tendance opposée à celle mise en évidence dans le même horizon sous épicéas : la concentration ainsi que le pourcentage de matière organique sont plus élevés dans le sol rhizosphérique que dans le sol global (Fig. V-12).

Aucune variabilité significative entre l'hiver et le printemps n'est observée pour les deux compartiments. Les compositions isotopiques sont également très homogènes dans cet horizon (entre -16 et -17 ‰) (Fig. V-12).

En profondeur dans l'horizon d'accumulation, la concentration en bore dans le sol global diminue fortement entre l'hiver et le printemps sans variations de composition isotopique et ne montre pas de variations significatives dans le sol rhizosphérique, tant en concentration qu'en composition isotopique (Fig. V-12).

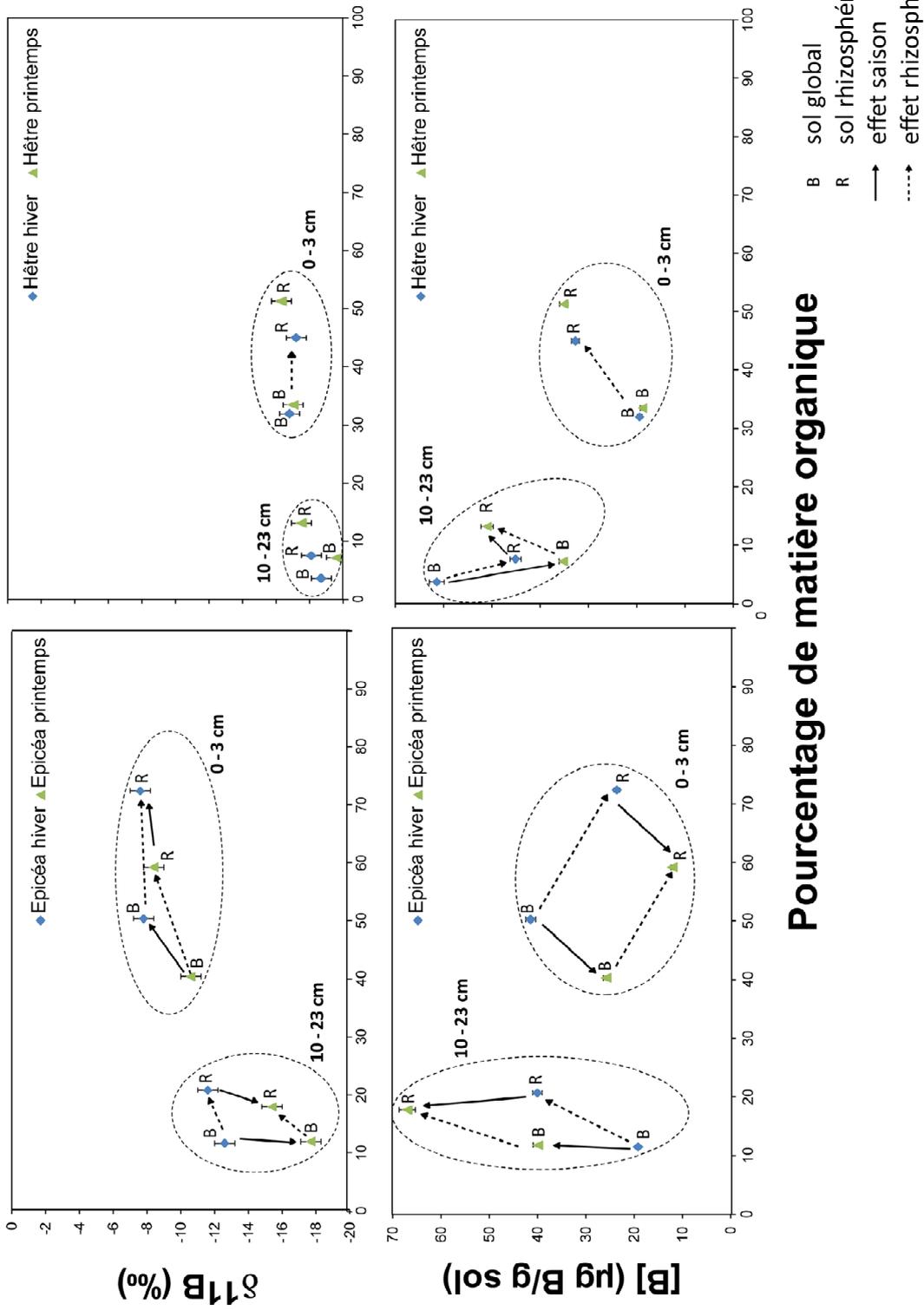


Figure V-12 : évolution de la concentration et de la composition isotopique du bore dans les échantillons de la fraction terre fine (< 200µm) de sol global (B) et rhizosphérique (R) prélevés sous hêtre et épicea en février (hiver) et mai (printemps) 2008

## 5. Discussion

### 5.1. Le rôle de la végétation dans le cycle du bore

#### 5.1.1. Relation avec la matière organique

L'horizon superficiel (0-3 cm) sous hêtres et épicéas montre une proportion élevée de matière organique (jusqu'à plus de 70 % du sol total) (Table 1). La matière organique dans le sol à cette profondeur est en cours de transformation par les micro-organismes présents dans l'horizon A.

La tendance générale observée est une diminution de la concentration en bore dans les sols avec l'augmentation de la proportion de matière organique (Fig. V-8). Des concentrations comprises entre 10 et 15  $\mu\text{g B/g}$  ont été mesurées dans les feuilles et les aiguilles sur le site du bassin versant du Strengbach (Cividini *et al.*, 2010). Une telle concentration en bore peut donc expliquer cette tendance générale de dilution avec l'incorporation de matière organique dans le sol.

D'un autre côté, les compositions isotopiques de cet horizon sont homogènes mais très différentes suivant les essences. Ainsi, les compositions du sol sous hêtres ( $\delta^{11}\text{B} \approx -17 \text{‰}$ ) sont très inférieures à celles du sol provenant de l'horizon superficiel sous épicéas ( $\delta^{11}\text{B} \approx -8 \text{‰}$ ). Les différences de compositions isotopiques des différents compartiments de l'horizon d'accumulation sous les deux essences d'arbres sont plus faibles, l'ensemble des échantillons ayant des valeurs comprises entre -16 et -20 ‰, hormis les échantillons prélevés en hiver sous épicéas ( $\approx -12 \text{‰}$ ). De plus, ces compositions isotopiques sont beaucoup plus basses que celles des aiguilles et des feuilles fraîches ( $\delta^{11}\text{B}$  entre +28 et +34 ‰) mesurées sur le site du bassin versant du Strengbach (Cividini, *et al.*, 2010).

Les variations de compositions isotopiques du sol mesurées ne peuvent être expliquées par un mélange avec la matière organique : celle-ci était plus faiblement concentrée que les phases

minérales, un mélange entre les deux phases serait plus fortement influencé par la composition isotopique des phases minérales que de la matière organique.

L'évolution de la composition isotopique du bore lors de la décomposition de la matière organique est un phénomène qui n'est pas documenté dans la littérature. Néanmoins, la composition isotopique globale des horizons superficiels n'évolue pas entre l'hiver et le printemps, alors que la désintégration des complexes organiques par les micro-organismes des sols a été mise en évidence au printemps sous épicéa, mais ce phénomène n'étant pas quantifié, aucune relation directe ne peut être établie.

La matière organique dans le sol sous différentes essences d'arbres a donc un effet différent sur la composition isotopique globale du sol. Cette influence est visible dans les premiers centimètres du sol (horizon 0-3 cm) et diminue très rapidement avec la profondeur (les compositions isotopiques sont similaires entre les essences dans l'horizon 10-23 cm).

Ces compositions isotopiques différentes observées entre les essences peuvent être liées à une composition isotopique différente de la matière organique fraîche avant décomposition ou à des processus de minéralisation de la matière organique différents en fonction des essences (pouvant induire un fractionnement différent des isotopes du bore).

#### 5.1.2. Impact de la reprise de l'activité de la végétation sur le cycle du bore

Au printemps les arbres de même que la chaîne des décomposeurs de la matière organique (entraînant la minéralisation de cette dernière) reprennent une activité physiologique forte. Cette reprise de l'activité biologique au printemps a un impact immédiat sur les sols sous épicéa, alors que celle-ci n'est visible qu'en été (mois d'août) sous hêtre (Collignon, 2011).

Ce processus s'accompagne d'une diminution de la concentration totale en bore entre l'hiver et le printemps sous épicéa dans le sol global et rhizosphérique (Fig. V-12) alors que dans le même temps

la concentration du bore reste constante sous hêtre. Cette perte de bore n'est pas accompagnée d'un fractionnement isotopique (Fig. V-12).

Ces observations sont cohérentes avec un prélèvement du bore par la végétation sans fractionnement isotopique. Cette hypothèse confirme les observations faites sur un site d'étude similaire (site du bassin versant du Strengbach), où des compositions isotopiques similaires ont été mises en évidence entre les solutions de sol proches de la surface (de +31 à +41 ‰ sous épicéas et de +25 à +45 ‰ sous hêtres à 5 cm de profondeur) et la végétation (de +32 à +40 ‰ sous épicéas et de +23 à +44 ‰ sous hêtres) (Cividini, *et al.*, 2010).

## **5.2. Mobilité du bore lors de la pédogénèse actuelle**

### **5.2.1. Bilans des transferts de bore entre les compartiments du sol**

Afin d'étudier les cycles de bore entre les compartiments de sol à l'échelle de la variation saisonnière, les bilans des transferts entre les différents compartiments étudiés sont dressés. Ces bilans ont été calculés à partir d'analyses réalisées sur un seul échantillon à chaque fois, mais nous pouvons considérer qu'ils restent représentatifs du comportement global du bore dans le sol : les échantillons retenus sont ceux dont le comportement est le plus proche de la moyenne en termes de comportement des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium (Collignon, 2011). De plus, les échantillons de sol ont été prélevés dans des fosses sur une surface de 80x120 cm, ce qui de nouveau permet de s'assurer de la bonne représentativité des échantillons.

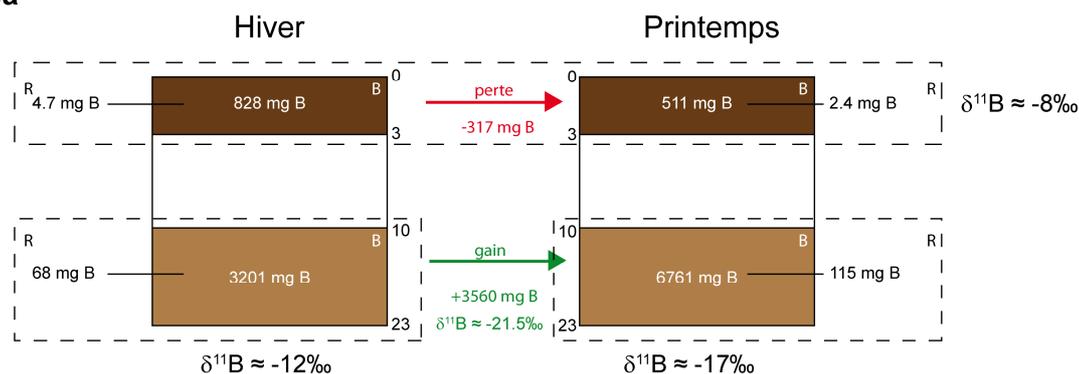
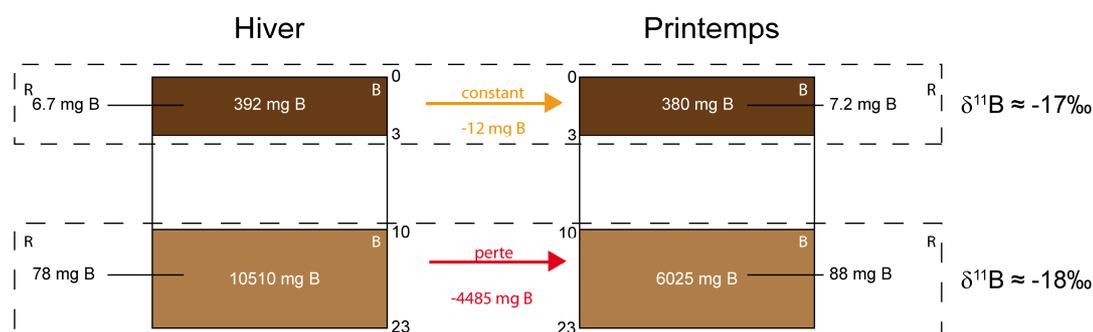
**Epicéa**

**Hêtre**


Figure V-13 : bilans des transferts entre hiver et printemps sous épicéa et hêtre par mètre carré de sol. Les masses rapportées par des traits correspondent aux masses de bore contenues dans les sols rhizosphériques respectifs.

R : sol rhizosphérique ; B : sol global.

Afin de comparer les pertes et gains de bore entre l'horizon superficiel et l'horizon d'accumulation, les concentrations sont normalisées à la masse totale de chaque compartiment (calculée pour une surface d'un mètre carré et corrigée de la densité de chaque horizon). Les données de densité sont issues de l'étude d'un profil de référence menée sur le même site (Mareschal, 2008).

**5.2.2. Flux entre les différents compartiments étudiés**

Le volume de sol rhizosphérique est très faible par rapport au sol total (environ 1 % (Calvaruso, *et al.*, 2007)). Le bore contenu dans le compartiment sol rhizosphérique reste négligeable devant les variations mises en évidence dans le compartiment sol global. L'essentiel des transferts entre les compartiments est donc calculé sur les échantillons correspondant au sol global (Fig. V-13).

Le bore se concentre fortement dans l'horizon d'accumulation par rapport à l'horizon superficiel (avec une masse de bore entre 4 et 30 fois supérieure). Le transfert de bore dans l'horizon superficiel est contrôlé par les flux liés à la végétation : un départ significatif de bore (environ 38 %) est observé entre l'hiver et le printemps sous épicéa pendant la reprise de l'activité biologique, alors qu'aucune variation n'est mise en évidence sous hêtres entre ces deux saisons (sans activité biologique observée).

Dans l'horizon d'accumulation, deux tendances s'opposent :

- Sous hêtres, le bore est lessivé entre l'hiver et le printemps sans fractionnement isotopique significatif.
- Sous épicéas un flux de bore entrant important (doublement global de la masse de bore dans l'horizon) est observé. Ce flux est d'un ordre de grandeur supérieur à celui observé dans l'horizon superficiel. Il est également accompagné d'un fractionnement isotopique significatif (environ -5 ‰). La composition isotopique du bore mis en mouvement peut être calculée par bilan de masse et est d'environ -21.5 ‰.

### 5.2.3. Les sources de bore à l'origine des flux observés

Quatre sources peuvent être à l'origine des flux de bore observés (Fig. V-13) : 1) l'atmosphère, 2) l'arbre (via les pluvio-lessivats ou les exsudats racinaires), 3) la matière organique (minéralisation) ou 4) les minéraux (altération).

La concentration moyenne des pluvio-lessivats n'a pas été mesurée sur le site de la forêt de Breuil-Chenue, mais celle-ci a été déterminée sur un site d'étude similaire (le site du bassin versant du Strengbach dans les Vosges (Cividini, *et al.*, 2010)) et est inférieure à 3 ng B/mL. La pluviométrie moyenne étant de 1280 L/m<sup>2</sup>/an, l'apport moyen de bore par les fluides météorologiques est d'environ 1 mg B/m<sup>2</sup> par saison. Cette valeur est négligeable devant les flux de bore observés entre les différents compartiments de sol (Fig. V-13).

Les variations de masses de bore observées dans l'horizon A (où a lieu la décomposition de la matière organique) ne permettent pas non plus d'expliquer celles mises en évidence dans l'horizon d'accumulation (Fig. V-13).

L'horizon 3-10 cm n'ayant pas été analysé durant cette thèse, il n'en reste pas moins la source potentielle la plus probable des flux de bore observés dans l'horizon 10-23 cm.

#### **5.2.4. Mécanismes de transport du bore entre les horizons**

Deux types de mécanismes peuvent expliquer les flux de bore observés entre les différents compartiments étudiés : un transport en solution ou en phase solide. Dans ce paragraphe nous allons discuter des arguments qui nous permettent de préciser le mécanisme mis en jeu.

##### *5.2.4.1. Transport du bore par les solutions de sol*

Le mécanisme le plus évident de transport du bore entre les compartiments est le transfert par percolation dans les solutions de sol. La concentration en bore de l'eau interstitielle étant d'environ 10 µg B/L (voir chapitre 4), il faudrait une circulation d'un volume de 400 000 L en une saison sur une surface d'un mètre carré pour transporter 4000 mg de bore (Fig. V-13), ce qui n'est clairement pas envisageable. Cela exclut donc un transport de bore par les solutions de sol. Cependant, une analyse de la solution de sol sous épicéa au printemps est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

##### *5.2.4.2. Transport du bore en phase solide*

Seuls des mécanismes permettant le transport du bore en phase solide sont envisageables pour expliquer l'intensité des mouvements de bore observés dans les échantillons. La diffusion solide à elle seule ne permet pas d'expliquer ces mouvements à des échelles de temps aussi courtes, les constantes de diffusion solide à température ambiante étant extrêmement faibles. Ces processus ne parviennent à expliquer que des distances parcourues significativement inférieures au nanomètre sur

une durée de trois mois (en considérant les constantes de diffusion de lithium :  $\log D_0 < -6$  (Brady, 1995; Jang *et al.*, 2001 ; Lowry *et al.*, 1982 )).

Une circulation du bore dans les réseaux formés par la nanoporosité (diamètre de pore de l'ordre du nanomètre) pourrait en revanche expliquer de telles variations, la circulation de fluides dans des pores dont le diamètre est supérieur à 3 fois celui d'une molécule d'eau (c'est-à-dire supérieur à 1 nm) pouvant atteindre des vitesses très proches d'une circulation libre (Bunker, 1994). Sur une longue distance (dans un sol ou un horizon de sol), une telle circulation serait ralentie par la formation d'agrégats multiparticulaires (avec la matière organique morte des sols) ainsi par la formation de minéraux secondaires qui vont fortement diminuer la perméabilité des sols (White *et al.*, 2005). Mais en l'état, nos données ne permettent pas de déterminer avec plus de précision ces mécanismes, des investigations à une échelle d'analyse beaucoup plus fine étant nécessaires.

### **5.2.5. Répartition du bore sur les phases minérales**

#### *5.2.5.1. Relation avec la dynamique des oxy-hydroxydes d'aluminium*

Dans cette dernière partie, les évolutions du bore dans la phase solide sont comparées aux réactions contrôlant la mobilité de l'aluminium dans les différents compartiments étudiés (Table V-3).

Dans l'horizon de surface, aucune relation ne peut être établie entre le bore et le comportement de l'aluminium. Les mécanismes observés pour ce dernier sont les mêmes entre les deux essences, alors que la concentration en bore diminue sous épicéa mais reste invariable sous hêtre.

Table V-3 : comparaison entre les réactions contrôlant la mobilité des oxy-hydroxydes d'aluminium dans les différents compartiment et les concentrations ([B]) et compositions isotopiques ( $\delta^{11}\text{B}$ ) dans la phase solide.

↗ : augmentation

↘ : diminution

≈ : pas de variabilité

Essence	Prof.	Evolution constatée (Hiver -> Printemps)	[B]	$\delta^{11}\text{B}$
<b>Epicéa</b>	0-3 cm	<b>Terre fine</b> : Pas d'évolution des oxy-hydroxydes <b>Argiles</b> : Précipitation d'aluminium libre, pas de variation dans les sites interfoliaires	↘	≈
	10-23 cm	<b>Terre fine</b> : dissolution des oxy-hydroxydes bien et mal cristallisés <b>Argiles</b> : Précipitation d'aluminium libre et d'hydroxydes dans les espaces interfoliaires (HIV/HIS)	↗	↘
<b>Hêtre</b>	0-3 cm	<b>Terre fine</b> : Pas d'évolution des oxy-hydroxydes <b>Argiles</b> : Précipitation d'aluminium libre, pas de variation dans les sites interfoliaires	≈	≈
	10-23 cm	<b>Terre fine</b> : dissolution des oxy-hydroxydes bien et mal cristallisés <b>Argiles</b> : dissolution de l'aluminium libre et des hydroxydes présents dans les espaces interfoliaires.	↘	≈

En revanche, dans l'horizon d'accumulation, une corrélation directe est observée : la concentration en bore augmente quand une précipitation d'hydroxydes d'aluminium est observée dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates expansibles (HIS/HIV), alors que celle-ci diminue quand ils se dissolvent.

De plus, la précipitation d'oxy-hydroxyde d'aluminium dans les espaces interfoliaires est accompagnée d'une diminution de la composition isotopique en bore de la phase solide. La dissolution au contraire n'engendre pas de variations de composition isotopique.

Ces résultats suggèrent que le comportement du bore dans la phase solide est lié au mécanisme de précipitation/dissolution des hydroxydes dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates.

### 5.2.5.2. Adsorption sur les surfaces des oxy-hydroxydes

La proportion d'oxydes d'aluminium dans l'horizon d'accumulation est comprise entre 0 et 2 % du sol total (Table V-2). Dans le même temps, entre l'hiver et le printemps, une augmentation d'environ 20 µg B/g de sol est observée (Fig. V-12). Une concentration minimum de bore de 1 mg B/g en considérant que la totalité du bore supplémentaire est adsorbée sur ces phases. La concentration de bore dans les solutions de sol étant d'environ 10 ng B/mL de solution (valeur mesurée en mai 2012 pour l'eau libre et liée entre 20 et 30 cm de profondeur, voir chapitre 4), le coefficient de partage ( $K_d$ ) entre la solution et la surface des oxydes peut être calculé. Ce coefficient quantifie l'affinité du bore à s'adsorber sur les surfaces, et notamment les polyols (molécules ayant de multiples fonctions –OH), très présents dans la matière organique. Dans ce cas de figure, la valeur du coefficient serait supérieur à  $5 \cdot 10^6$ . Cette valeur, très improbable, est de 5 ordres de grandeur supérieure à celle de coefficients de partage mesurés expérimentalement sur des oxydes, ( $K_d < 50$  à  $\text{pH} < 7$ , (Goldberg *et al.*, 1985 ; Lemarchand *et al.*, 2007), et de deux ordres de grandeur supérieure à la valeur de la résine échangeuse d'ions utilisée pour la purification chimique du bore des échantillons ( $K_d$  maximal d'environ 40 000 à  $\text{pH} 9$ , (Lemarchand *et al.*, 2002)). Cette valeur est d'autant plus improbable que l'adsorption du bore est maximale à un  $\text{pH}$  proche du  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$  ( $\text{pH} \approx 8-9$ ), alors que le  $\text{pH}$  du sol est plus acide (Table V-2), et que l'adsorption du bore sur les surfaces à  $\text{pH} < 5$  est considérablement amoindrie (Goldberg *et al.*, 1993; Goldberg et Glaubig, 1985 ; Lemarchand, *et al.*, 2002; Lemarchand, *et al.*, 2007 ).

## 6. Conclusion

La végétation et la matière organique présentes dans les sols semblent jouer un rôle important dans l'évolution du bore dans l'horizon superficiel du sol (0-3 cm), une composition isotopique variable suivant l'essence d'arbre étant mise en évidence dans cet horizon sous hêtres et sous épicéas. Cet **effet lié au type d'essence** n'est plus significatif dans l'horizon plus profond (10-23 cm). La végétation mobilise une quantité importante de bore dans cet horizon lors de la reprise de l'activité biologique, mais le prélèvement du bore par la végétation ne semble pas induire de fractionnement isotopique.

**Un effet lié à la proximité de la racine** sur le comportement du bore et de ses isotopes est moins évident. Ce compartiment ne représente qu'une faible proportion du bore total dans le sol, et n'intervient donc que très peu en tant que réservoir dans les bilans des transferts. Néanmoins, le bore prélevé par la plante transitant par la rhizosphère, ce compartiment joue un rôle important au niveau des flux de bore du sol vers la végétation.

Plus en profondeur, dans l'horizon d'accumulation des oxy-hydroxydes (10-23 cm), **une forte mobilité du bore est mise en évidence à l'échelle de deux saisons successives**. Les masses de bore mobilisées semblent très largement supérieures à celles pouvant être mobilisées par les solutions de sol et les réactions de précipitation sur les surfaces des oxy-hydroxydes présents dans les sols. Un mécanisme permettant le transport du bore en phase solide est envisagé (circulation dans des nanoporosités par exemple). Ce mécanisme semble être lié dans l'horizon d'accumulation aux réactions de dissolution et de précipitation des oxy-hydroxydes d'aluminium dans les espaces interfoliaires de certains phyllosilicates (vermiculite, smectite), mais les constantes d'adsorption de bore sur la surface des oxydes ne permettent pas d'expliquer l'intensité des variations observées.

## 7. Références bibliographiques

- Augusto, L.; J. Ranger; M.P. Turpault et P. Bonnaud.** 2001. "Experimental in Situ Transformation of Vermiculites to Study the Weathering Impact of Tree Species on the Soil." *European Journal of Soil Science*, 52, 81-92.
- Augusto, L.; M.-P. Turpault et J. Ranger.** 2000. "Impact of Forest Tree Species on Feldspar Weathering Rates." *Geoderma*, 96(3), 215-37.
- Balsberg-Pahlsson, A.M. et B. Berkvist.** 1995. "Acid Deposition and Soil Acidification at a Southwest Facing Edge of Norway Spruce and European Beech in South Sweden." *Ecological Bulletins*, 44, 43-53.
- Banfield, J.F.; W.W. Barker; S.A. Welch et A. Taunton.** 1999. "Biological Impact on Mineral Dissolution: Application of the Lichen Model to Understanding Mineral Weathering in the Rhizosphere." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3404-11.
- Binkley, D. et D. Valentine.** 1991. "Fifty-Year Biogeochemical Effects of Green Ash, White Pine, and Norway Spruce in a Replicated Experiment." *Forest Ecology and Management*, 40, 13-25.
- Bonneau, M.; A. Brethes; F. Lelong; G. Lévy; C. Nys et B. Souchier.** 1979. "Effets De Boisements Résineux Purs Sur L'évolution De La Fertilité Du Sol." *Revue forestière française*, XXXI, 198-207.
- Bormann, B.; D. Wang; M. Snyder; F.H. Bormann; G. Benoit et R. April.** 1998. "Rapid, Plant-Induced Weathering in an Aggrading Experimental Ecosystem." *Biogeochemistry*, 43(2), 129-55.
- Brady, J.B.** 1995. "Diffusion Data for Silicate Minerals, Glasses, and Liquids." *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, 269-90.
- Brown, A.H.F. et M.A. Iles.** 1991. "Water Chemistry Profiles under Four Tree Species at Gisburn, Nw England." *Forestry (Oxford)*, 64, 169-87.
- Bunker, B.C.** 1994. "Molecular Mechanisms for Corrosion of Silica and Silicate Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179(0), 300-08.
- Calvaruso, C.** 2006. "Quantification De L'effet Des Racines D'arbres Et Des Microorganismes Associés Sur L'altération Des Minéraux De Sol Forestiers : Observations En Forêt Et Expérimentations." *Thèse de l'université de Nancy I.*
- Calvaruso, C.; L. Mareschal; M.P. Turpault et E. Leclerc.** 2009. "Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem." *Soil Science Society of America Journal*, 73(1), 331-38.
- Calvaruso, C.; V. N'Dira et M.P. Turpault.** 2011. "Impact of Common European Tree Species and Douglas-Fir (Pseudotsuga Menziesii [Mirb.] Franco) on the Physicochemical Properties of the Rhizosphere." *Plant and Soil*, 342(1-2), 469-80.
- Calvaruso, C.; M.P. Turpault et P. Frey-Klett.** 2006. "Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: A Budgeting Analysis." *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2), 1258-66.
- Calvaruso, C.; M.P. Turpault; E. Leclerc et P. Frey-Klett.** 2007. "Impact of Ectomycorrhizosphere on the Functional Diversity of Soil Bacterial and Fungal Communities from a Forest Stand in Relation to Nutrient Mobilization Processes." *Microbial Ecology*, 54(3), 567-77.
- Cividini, D.; D. Lemarchand; F. Chabaux; R. Boutin et M.C. Pierret.** 2010. "From Biological to Lithological Control of the B Geochemical Cycle in a Forest Watershed (Strengbach, Vosges)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3143-63.
- Collignon, C.** 2011. "Facteurs Contrôlant L'altération Biologique Des Minéraux Dans La Rhizosphère Des Écosystèmes Forestiers." *Thèse de l'université de Nancy I.*
- Collignon, C.; J.P. Boudot et M.P. Turpault.** 2012. "Time Change of Aluminium Toxicity in the Acid Bulk Soil and the Rhizosphere in Norway Spruce (Picea Abies (L.) Karst.) and Beech (Fagus Sylvatica L.) Stands." *Plant and Soil*, 1-16.
- Collignon, C.; C. Calvaruso et M.P. Turpault.** 2011a. "Temporal Dynamics of Exchangeable K, Ca and Mg in Acidic Bulk Soil and Rhizosphere under Norway Spruce (Picea Abies Karst.) and Beech (Fagus Sylvatica L.) Stands." *Plant and Soil*, 349(1-2), 355-66.
- Collignon, C.; J. Ranger et M.P. Turpault.** 2011b. "Seasonal Dynamics of Al-and Fe-Bearing Secondary Minerals in an Acidic Forest Soil: Influence of Norway Spruce Roots (Picea Abies (L.) Karst.)." *International Symposium of Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms 2011, Montpellier.*

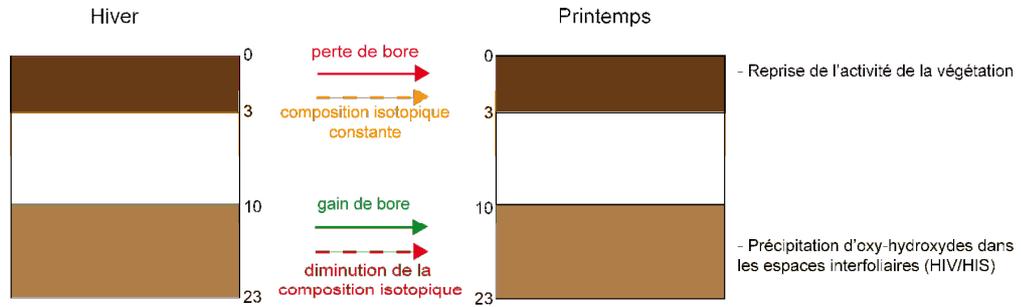
- Dahlgren, R.A. et W.J. Walker.** 1993. "Aluminum Release Rates from Selected Spodosol Bs Horizons: Effect of Ph and Solid-Phase Aluminum Pools." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(1), 57-66.
- Dupraz, C.; F. Lelong et M. Bonneau.** 1986. "Effects of Pure Conifer Stands on the Development of Soil Fertility: Preliminary Results from Experimental Catchments Areas on Mont Lozere, Lozere Department, France." *Annales des Sciences forestières*, 43, 147-64.
- Goldberg, S.; H.S. Forster et E.L. Heick.** 1993. "Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects." *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 704-08.
- Goldberg, S. et R.A. Glaubig.** 1985. "Boron Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals." *Soil Science Society of America Journal*, 49(6), 1374-79.
- Göttlein, A.; A. Heim; A.J. Kuhn et W.H. Schröder.** 2005. "In-Situ Application of Stable Isotope Tracers in the Rhizosphere of an Oak Seedling." *European Journal of Forest Research*, 124(2), 83-86.
- Gustafsson, J.P.; D. Berggren; M. Simonsson; M. Zysset et J. Mulder.** 2001. "Aluminium Solubility Mechanisms in Moderately Acid Bs Horizons of Podzolized Soils." *European Journal of Soil Science*, 52(4), 655-65.
- Hinsinger, P.; B. Jaillard et J.E. Dufey.** 1992. "Rapid Weathering of a Trioctahedral Mica by the Roots of Ryegrass." *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56(3), 977-82.
- Hoffland, E.; T.W. Kuyper; H. Wallander; C. Plassard; A.A. Gorbushina; K. Haselwandter; S. Holmström; R. Landeweert; U.S. Lundström; A. Rosling, et al.** 2004. "The Role of Fungi in Weathering." *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2(5), 258-64.
- Hornung, M.; B. Reynolds; P.A. Stevens et S. Hughes.** 1990. "Water Quality Changes from Input to Stream." *Acid waters in Wales*.
- Jang, Y.-I.; B.J. Neudecker et N.J. Dudney.** 2001. "Lithium Diffusion in  $\text{Li X CoO}_2$  ( $0.45 < X < 0.7$ ) Intercalation Cathodes." *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(6), A74-A77.
- Jones, D.L.** 1998. "Organic Acids in the Rhizosphere - a Critical Review." *Plant and Soil*, 205(1), 25-44.
- Lemarchand, D.; J. Gaillardet; C. Göpel et G. Manhès.** 2002. "An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples." *Chemical Geology*, 182(2-4), 323-34.
- Lemarchand, E.; J. Schott et J. Gaillardet.** 2007. "How Surface Complexes Impact Boron Isotope Fractionation: Evidence from Fe and Mn Oxides Sorption Experiments." *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 277-96.
- Lowry, R.K.; P. Henderson et J. Nolan.** 1982. "Tracer Diffusion of Some Alkali, Alkaline-Earth and Transition Element Ions in a Basaltic and an Andesitic Melt, and the Implications Concerning Melt Structure." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(3), 254-61.
- Lu, Y.; W.R. Abraham et R. Conrad.** 2007. "Spatial Variation of Active Microbiota in the Rice Rhizosphere Revealed by in Situ Stable Isotope Probing of Phospholipid Fatty Acids." *Environmental Microbiology*, 9(2), 474-81.
- Mareschal, L.** 2008. "Effet Des Substitutions D'essences Forestières Sur L'évolution Des Sols Et De Leur Minéralogie : Bilan Après 28 Ans Dans Le Site Expérimental De Breuil (Morvan)." *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy-I.*
- Mareschal, L.; J.D.D. Nzila; M.P. Turpault; A. Thongo M'Bou; J.C. Mazoumbou; J.P. Bouillet; J. Ranger et J.P. Laclau.** 2011. "Mineralogical and Physico-Chemical Properties of Ferralic Arenosols Derived from Unconsolidated Plio-Pleistocenic Deposits in the Coastal Plains of Congo." *Geoderma*, 162(1-2), 159-70.
- Mareschal, L.; M.P. Turpault; P. Bonnaud et J. Ranger.** 2012. "Relationship between the Weathering of Clay Minerals and the Nitrification Rate: A Rapid Tree Species Effect." *Biogeochemistry*, 1-17.
- Nys, C.** 1987. "Fonctionnement Du Sol D'un Écosystème Forestier. Conséquences Des Enrésinements." *Nancy I.*
- Ovington, J.D.** 1953. "Study of the Development of Woodland Conditions under Different Trees. Part I- Soil Ph." *Journal of Ecology*, 42, 71-80.
- Ovington, J.D. et H.A.I. Madgwick.** 1957. "Afforestation and Soil Reaction." *Journal of Soil Science*, 8, 141-49.
- Paris, F.; B. Botton et F. Lapeyrie.** 1996. "In Vitro Weathering of Phlogopite by Ectomycorrhizal Fungi." *Plant and Soil*, 179(1), 141-50.
- Priha, O. et A. Smolander.** 1997. "Microbial Biomass and Activity in Soil and Litter under Pinus Sylvestris, Picea Abies and Betula Pendula at Originally Similar Field Afforestation Sites." *Biology and Fertility of Soils*, 24, 45-51.
- Ranger, J.; F. Andreux; S. Bienaimé; J. Berthelin; P. Bonnaud et J.P. Boudot.** 2004. "Effet Des Substitutions D'essences Sur Le Fonctionnement Organo-Minéral De L'écosystème Forestier Et Sur La Diversité Des Communautés Fongiques, Mycorhiziennes Et Saprophytes." *Rapport final du contrat INRA-GIP Ecofor 2001-24*, 202.
- Raulund-Rasmussen, K. et H. Vejre.** 1995. "Effect of Tree Species and Soil Properties on Nutrient Immobilization in the Forest Floor." *Plant and Soil*, 168-169, 345-52.

- Sadio, S.** 1982. "Altération Expérimentale De Phyllosilicates-Tests Sous Végétations Forestières Acidifiantes." *Thèse de l'université de Nancy I.*
- Sheng, X.F.; F. Zhao; L.Y. He; G. Qiu et L. Chen.** 2008. "Isolation and Characterization of Silicate Mineral-Solubilizing Bacillus Globisporus Q12 from the Surfaces of Weathered Feldspar." *Canadian Journal of Microbiology*, 54(12), 1064-68.
- Skinner, R.H.** 2011. "Quantifying Rhizosphere Respiration for Two Cool-Season Perennial Forages." *Crop Sci.*, 51(6), 2904-10.
- Tice, K.R.; R.C. Graham et H.B. Wood.** 1996. "Transformations of 2:1 Phyllosilicates in 41-Year-Old Soils under Oak and Pine." *Geoderma*, 70, 49-62.
- Turpault, M.-P.; C. Nys et C. Calvaruso.** 2009. "Rhizosphere Impact on the Dissolution of Test Minerals in a Forest Ecosystem." *Geoderma*, 153(1-2), 147-54.
- Turpault, M.P.; D. Righi et C. Utérano.** 2008. "Clay Minerals: Precise Markers of the Spatial and Temporal Variability of the Biogeochemical Soil Environment." *Geoderma*, 147(3-4), 108-15.
- Turpault, M.P.; C. Utérano; J.P. Boudot et J. Ranger.** 2005. "Influence of Mature Douglas Fir Roots on the Solid Soil Phase of the Rhizosphere and Its Solution Chemistry." *Plant and Soil*, 275(1), 327-36.
- Uroz, S.; C. Calvaruso; M.P. Turpault; J.C. Pierrat; C. Mustin et P. Frey-Klett.** 2007. "Effect of the Mycorrhizosphere on the Genotypic and Metabolic Diversity of the Bacterial Communities Involved in Mineral Weathering in a Forest Soil." *Applied and Environmental Microbiology*, 73(9), 3019-27.
- Uroz, S.; P. Oger; C. Lepleux; C. Collignon; P. Frey-Klett et M.P. Turpault.** 2011. "Bacterial Weathering and Its Contribution to Nutrient Cycling in Temperate Forest Ecosystems." *Research in microbiology*, 162(9), 820-31.
- Valentini, R.; T. Anfodillo et J.-R. Ehleringer.** 1994. "Water Sources and Carbon Isotope Composition ( $\Delta^{13}C$ ) of Selected Tree Species of the Italian Alps." *Canadian journal of forest research*, 24(8), 1575-78.
- van Hees, P.; U. Lundström; R. Danielsson et L. Nyberg.** 2001. "Controlling Mechanisms of Aluminium in Soil Solution – an Evaluation of 180 Podzolic Forest Soils." *Chemosphere*, 45(6-7), 1091-101.
- Van Schöll, L.; E. Hoffland et N. Van Breemen.** 2006. "Organic Anion Exudation by Ectomycorrhizal Fungi and Pinus Sylvestris in Response to Nutrient Deficiencies." *New Phytologist*, 170(1), 153-63.
- Wallander, H.** 2000. "Use of Strontium Isotopes and Foliar K Content to Estimate Weathering of Biotite Induced by Pine Seedlings Colonised by Ectomycorrhizal Fungi from Two Different Soils." *Plant and Soil*, 222(1-2), 215-29.
- Wang, Y.T.; J.Y. Li; W. Cheng; C. Chen et X. Geng.** 2008. "Study on Seasonal Variation in Carbon Isotope Composition Correspond with Soil Temperature and Humidity and Weather Factors for Main Greening Tree Species in Beijing." *Shengtai Xuebao/ Acta Ecologica Sinica*, 28(7), 3143-51.
- White, A.F.; M.S. Schulz; D.V. Vivit; A.E. Blum; D.A. Stonestrom et J.W. Harden.** 2005. "Chemical Weathering Rates of a Soil Chronosequence on Granitic Alluvium: Iii. Hydrochemical Evolution and Contemporary Solute Fluxes and Rates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8), 1975-96.
- Zhu, B. et W. Cheng.** 2011. " $^{13}C$  Isotope Fractionation During Rhizosphere Respiration of C 3 and C 4 Plants." *Plant and Soil*, 342(1-2), 277-87.



## 8. Synthèse

### Epicéa



### Hêtre

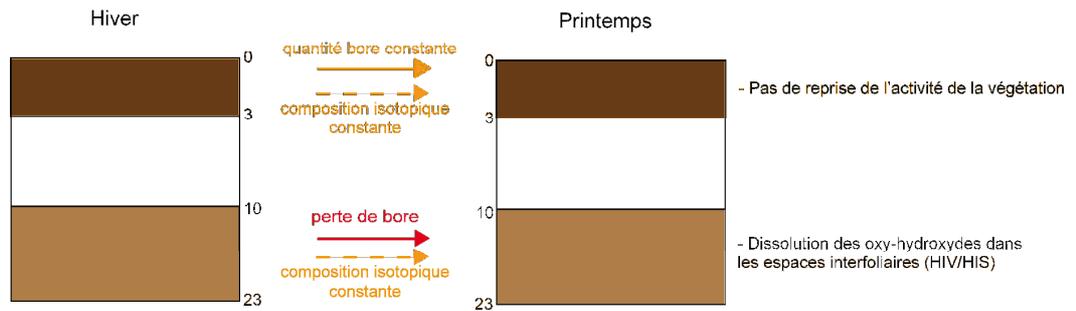


Figure V-14 : synthèse des bilans des transferts de bore et des variations de composition isotopique entre hiver et printemps sous épicéa et hêtre.

L'étude du comportement du bore et de ses isotopes dans des variations spatio-temporelles courtes (à l'échelle de la saison et de la proximité avec la végétation) a permis de révéler :

- Un **effet lié au type de végétation (effet essence)** : une composition isotopique globale ainsi qu'une évolution de la concentration de bore dans l'horizon de sol le plus superficiel (0-3 cm) différentes suivant l'essence d'arbre ( $\approx -17$  ‰ sous hêtres et  $-8$  ‰ sous épicéas). La composition isotopique de cet horizon de sol riche en matière organique (jusqu'à 70 % du sol total) est très différente de la composition isotopique de la matière organique fraîche (supérieure à  $+25$  ‰ dans les feuilles et les aiguilles), et ne correspond pas à un mélange entre une phase minérale et une phase organique. La composition isotopique de la matière organique est donc fractionnée au cours de sa dégradation, mais ce fractionnement n'est pas lié au prélèvement du bore par les arbres : au printemps, lors de la reprise de l'activité végétale sous épicéas, une quantité importante de bore est mobilisée dans l'horizon mais sans fractionnement isotopique. Ces observations confortent la thèse d'un prélèvement par la végétation sans fractionnement isotopique.
- **Une mobilité importante du bore à l'état solide** : le bore se montre très mobile dans le compartiment solide du sol, et des flux importants de bore ont lieu à **l'échelle saisonnière** et à **l'échelle de la proximité avec la racine (rhizosphère)**. L'importance des flux mis en évidence permet également de remettre en question la mobilisation du bore via les solutions de sol et les processus de précipitation et d'adsorption sur les surfaces (celles-ci ne représentant qu'une partie négligeable du flux total observé). Un transport solide du bore est envisagé, et ce mécanisme montre un lien évident avec les réactions de dissolution et de précipitation des oxy-hydroxydes d'aluminium dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates.



# Chapitre VI

## Discussion générale et perspectives

---

L'étude de l'altération des minéraux des sols est primordiale dans la compréhension des cycles biogéochimiques et la nutrition des arbres forestiers, ce phénomène étant la principale source de nutriments dans les écosystèmes forestiers à faibles intrants (sans fertilisation). Dans l'optique d'une sylviculture durable et plus généralement d'une meilleure compréhension des sols, il est donc nécessaire de développer des outils capables de tracer l'évolution des phases minérales en leur sein.

Nous avons vu que divers facteurs biotiques et abiotiques interviennent dans les mécanismes d'altération des minéraux dans les sols, ce qui peut considérablement modifier les bilans à l'échelle du sol de certains éléments (notamment les éléments majeurs tels que Si, Al, Fe ou K) via le prélèvement par la végétation ou la précipitation dans des phases secondaires par exemple.

Le but de cette étude était d'évaluer le comportement du bore et de ses isotopes durant les différentes réactions d'altération de phases minérales (dissolution, transformation, précipitation) et de préciser les paramètres contrôlant la mobilité du bore.

Pour y parvenir, des analyses minéralogiques et isotopiques ont été combinées durant ce travail de thèse afin d'étudier les mécanismes d'altération de différents minéraux. Plusieurs stratégies ont été adoptées : une approche expérimentale en conditions contrôlées, mais également de l'observation *in-situ* de l'impact de la pédogénèse historique et récente dans un profil de sol.

Cette thèse a permis de préciser certaines sources de bore dans les minéraux, de mettre en évidence des mécanismes de mobilité du bore encore insoupçonnés et de dresser à l'aide des flux de bore les bilans de l'altération des minéraux silicatés dans les sols.

L'objectif de ce chapitre est de discuter ces résultats vis-à-vis de la littérature et d'identifier des pistes de recherches futures.

Cette discussion va s'articuler autour de la possibilité à partir de l'étude du bore à tracer les sources inter- et intra-minérales des flux d'altération (différents minéraux ou différents sites réactionnels au sein d'un même minéral) ainsi qu'à identifier et quantifier les différents mécanismes d'altération dans les sols.

## 1. Les différentes sources de bore dans les minéraux silicatés

Nous avons vu que le bore se localise dans différents sites réactifs des minéraux silicatés :

- adsorbé sur les surfaces (Keren et Mezuman, 1981 ; Goldberg et Glaubig, 1985 ; Palmer *et al.*, 1987 ; Goldberg *et al.*, 1993 ; Lemarchand *et al.*, 2005 ; Lemarchand *et al.*, 2007 ),
- dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates (Williams et Hervig, 2002 ; 2005),
- dans les matrices silicatés en substitution de l'aluminium ou du silicium (Stubican et Roy, 1962 ; Geisinger *et al.*, 1988 ; Hawthorne *et al.*, 1996 ; Williams, *et al.*, 2002 ; 2005 ).

La géométrie et la réactivité du bore dans ces différentes structures minérales sont variables suivant les sites dans lesquels il se situe. Il va se présenter majoritairement sous deux formes : trigonale plane (chaque atome de bore est entouré de trois atomes d'oxygène, également nommée B3) ou sous forme tétraédrique (chaque atome de bore est entouré de quatre atomes d'oxygène, nommée B4).

Les différentes approches menées au cours de cette thèse permettent de discuter des différences de réactivité et de composition isotopique des différents sites réactifs des minéraux.

### 1.1. Le bore adsorbé sur les surfaces

Dans les milieux acides (comme ceux étudiés : altération expérimentale de la biotite et Alocrisol de la forêt de Breuil-Chenué), les réactions d'adsorption ne sont pas favorisées. En effet, si le bore montre une forte affinité pour les surfaces (minérales ou organiques) contenant des sites de type polyols (groupements –OH multiples), cette affinité est maximale pour un pH situé entre 8 et 9 pour la majorité des surfaces et diminue rapidement avec celui-ci (Goldberg, *et al.*, 1985 ; Goldberg, *et al.*, 1993 ; Su et Suarez, 1995 ; Lemarchand *et al.*, 2002 ; Lemarchand, *et al.*, 2005 ; Lemarchand, *et al.*, 2007 ; Goli *et al.*, 2011). Cela est souligné par une désorption du bore initialement adsorbé sur la

surface de la biotite en moins de 24h (observée lors de l'altération expérimentale de la biotite de Bancroft à pH acide). L'évolution du stock de bore adsorbé sur les surfaces des minéraux des sols acides peut être considérée comme négligeable dans les bilans d'altération globaux du bore dans les sols.

### **1.2. Le cas du bore situé dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates (micas)**

Lors de l'altération, le bore interfoliaire est libéré plus rapidement que celui provenant des sites structuraux (non-stœchiométrie systématique associée à une composition isotopique plus élevée que le bore moyen du minéral lors de l'altération expérimentale de la biotite de Bancroft).

De plus, la composition isotopique du bore situé dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates est systématiquement largement plus élevée que celle des sites structuraux de ces mêmes minéraux. Dans les illites, une différence de près de 40 ‰ a été mise en évidence (Williams *et al.*, 2007), alors que dans la biotite de Bancroft (cette étude) cette différence atteint près de 80 ‰.

Cette composition isotopique associée à l'affinité bien établie de l'isotope  $^{11}\text{B}$  pour l'espèce acide borique ( $\text{B}(\text{OH}_3)$ ) ainsi qu'à la réactivité du bore interfoliaire laissent à penser que le bore situé dans ces sites est intégré sous forme d'acide borique (Williams, *et al.*, 2007). De plus, le coefficient de fractionnement isotopique mesuré entre la surface des sites interfoliaires et la solution ( $\alpha \approx 1.005$ ) semble indiquer que le bore est adsorbé au sein des espaces interfoliaires par des liaisons de type monodendates (Lemarchand, *et al.*, 2007). Cette géométrie particulière pourrait correspondre au groupement  $-\text{OH}$  situé dans la cavité hexagonale. (Fig. VI-1).

Notre étude sur la biotite semble confirmer la différence de composition isotopique du bore entre les espaces interfoliaires (enrichis en  $^{11}\text{B}$ ) et le feuillet des phyllosilicates déjà mis en évidence par Williams *et al.*, (2007) dans des illites. Ce fractionnement isotopique pourrait permettre de suivre les transformations des micas en vermiculites dans les sols.

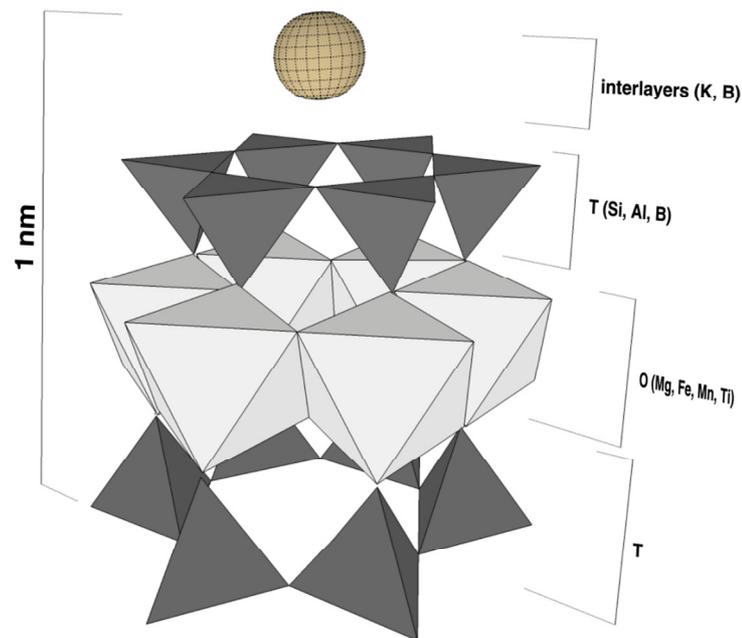


Figure VI-1 : structure cristallographique de la biotite montrant la répartition des cations ainsi que du bore dans les différents sites. T = sites tétraédriques ; O = sites octaédriques.

### 1.3. Composition isotopique des différents minéraux au sein d'une même roche

Le bore est un élément très incompatible lors des processus magmatiques (Chaussidon et Libourel, 1993 ; Brenan *et al.*, 1998 ; Adam et Green). Mais les coefficients de fractionnement isotopique lors de l'intégration du bore dans la structure des minéraux sont proches de 1 à haute température, que ce soit lors de la précipitation de biotite ( $\alpha$  variant de 1.002 à 1.007 pour une température variant de 750 à 850°C, (Tonarini *et al.*, 2003)) ou de tourmaline ( $\alpha=1.005$  à 700°C et 600 MPa, (Marschall *et al.*, 2009)). Cela explique les compositions isotopiques similaires observées entre les différents minéraux du granite de Breuil (muscovite, feldspath potassique et biotite).

A notre connaissance, il n'existe pas d'autres études des compositions isotopiques du bore sur l'ensemble des minéraux constituant une même roche. Ce résultat doit donc être confirmé, par l'analyse notamment de minéraux séparés dans d'autres roches non altérées.

## 2. Réactivité et bilans du bore lors de différents mécanismes d'altération

### 2.1. L'altération des phyllosilicates : dissolution vs transformation

Le bore est libéré rapidement des sites interfoliaires de la biotite et sa composition isotopique est très différente de celle des sites structuraux. Ces caractéristiques font du bore un bon traceur de la réactivité des sites interfoliaires lors de l'altération de phyllosilicates frais n'ayant pas été en contact avec des fluides altérants (micas), et permet de tracer expérimentalement en solution les réactions de transformation des phyllosilicates avec une sensibilité supplémentaire par rapport au potassium.

Mais le bore montre également un départ plus rapide des sites structuraux (feuillet) par rapports aux éléments tels que le silicium, l'aluminium, le fer ou le magnésium. Dans les sols, cela se traduit par un départ prématuré de l'ensemble du bore des micas (muscovite et biotite) par comparaison aux éléments majeurs et à l'évolution minéralogique, et ce plus rapidement dans la muscovite que dans la biotite.

Parallèlement à ce départ de bore, un équilibrage de la composition isotopique de l'ensemble du bore restant de ces mêmes minéraux avec le bore de la solution de sol a été mis en évidence. Quel que soit le minéral considéré et son évolution minéralogique (transformation, dissolution ou précipitation), la composition isotopique globale du bore évolue vers une même valeur lors de l'altération. L'ensemble des minéraux secondaires (transformés ou néoformés) ont ainsi la même composition isotopique, correspondant à l'équilibre isotopique avec la solution environnante. Dans le cas de la muscovite, l'équilibrage isotopique intervient avant que le bore ne quitte la structure minérale, alors que pour la biotite la composition isotopique évolue progressivement avec la perte de bore. Les micas dans les sols ont donc la capacité de s'équilibrer isotopiquement à l'état solide avec le fluide environnant, et donc, en quelque sorte, enregistrent la signature du fluide. Cette

capacité d'enregistrement des fluides par les phyllosilicates a également été observée lors de la transformation d'illite en smectite (Williams, *et al.*) ainsi que lors de la transformation de serpentinite en talc (Boschi *et al.*, 2008).

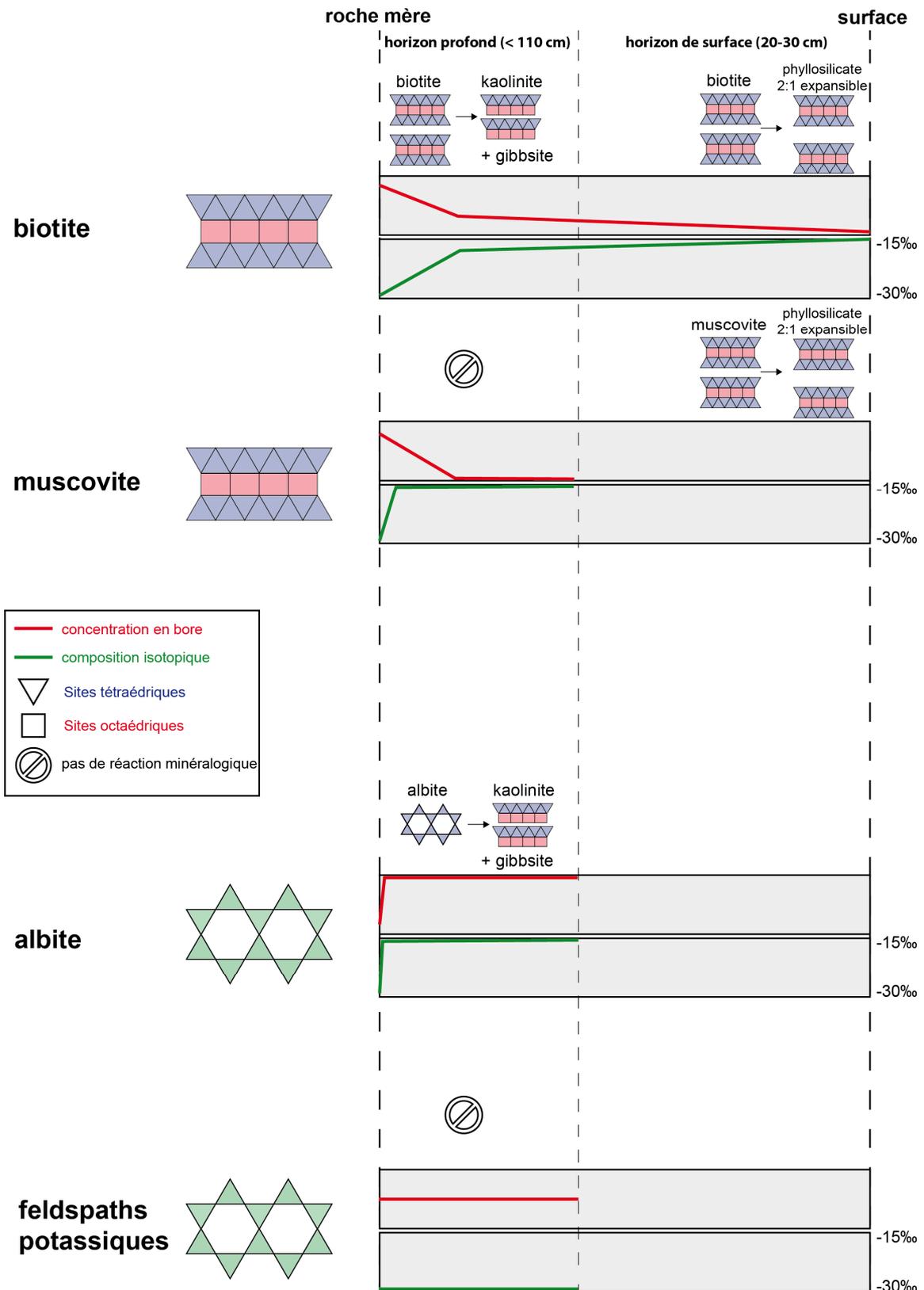


Figure VI-2 : évolution des compositions isotopiques et des concentrations en bore des différents minéraux (biotite, muscovite, albite et feldspath K) lors de leur altération dans un profil de sols. En profondeur, la kaolinite et la gibbsite précipitent. En surface (20-30 cm) les micas sont transformés en phyllosilicates 2:1 expansibles (vermiculite, vermiculite hydroxyalumineuse et smectite hydroxyalumineuse).

## 2.2. Le paradoxe des feldspaths (tectosilicates)

Lors de l'altération des minéraux de la famille des tectosilicates (albite et feldspath potassique ; Fig. VI-2) dans le profil du sol, le comportement du bore montre une apparente contradiction :

- les feldspaths potassiques se dissolvent sans aucune variation de minéralogie (pas de précipitation de phases secondaires dans leur habitus), et sans variation de concentration ou de composition isotopique du bore au sein du minéral.
- l'albite se dissout très rapidement dès la circulation des premiers fluides altérants. De la kaolinite et un peu de gibbsite précipitent dans les vides laissés par la dissolution. Durant ce processus, le bore se comporte comme un élément immobile en se concentrant dans le résidu solide, mais sa composition isotopique évolue vers une valeur similaire à celle vers laquelle évoluent les phyllosilicates.

Le bore dans la matrice des albites montre une capacité à s'équilibrer isotopiquement avec la solution environnante. Mais il semblerait que ce processus ne soit pas accompagné par un départ du bore contenu dans les phases solides. Le mécanisme impliqué n'est donc pas un simple processus d'adsorption/désorption entre la surface et la solution, l'acidité de la solution de sol ainsi que sa faible concentration en bore induiraient des coefficients de partage aberrants (voir discussion du chapitre IV).

## 2.3. Mécanismes régissant la mobilité du bore dans les minéraux

Le mécanisme régissant la mobilité du bore dans les phases minérales au sein des sols varie en fonction du type de minéral. Le bore montre une capacité de transfert et d'équilibrage isotopique avec la solution de sol environnante, et ce à l'état solide, sans relation avec la dissolution du minéral. Le transfert du bore du solide vers la solution s'effectue sans dissolution pour certains minéraux (phyllosilicates), et celui-ci s'équilibre isotopiquement à l'état solide dans la structure minérale. Cette

capacité d'équilibrage est observée également lors de l'étude du sol global. De plus, l'étude à l'échelle spatio-temporelle plus fine révèle des flux de bore importants à des échelles de temps très courtes (une saison).

Cette capacité d'échange isotopique peut être comparée à la capacité d'échange cationique d'un sol, à la différence que l'intégralité du bore du minéral s'échange avec la solution environnante plutôt qu'uniquement les surfaces.

L'environnement cristallographique (forme et composition du réseau) et la géométrie du bore dans la structure des minéraux semblent également être des critères déterminants : le bore intégré dans le réseau des feldspaths potassiques ne quitte pas la matrice durant la dissolution du minéral contrairement aux micas (dans la structure des plagioclases il agit également comme un élément immobile, mais sa composition isotopique s'équilibre tout de même avec le fluide environnant).

Dans les plagioclases borosilicatés (reedmergnerite par exemple) la proportion de bore trigonal diminue avec l'augmentation de la proportion de bore (Geisinger, *et al.*, 1988), alors que dans la structure des feldspaths potassiques il est intégré sous forme tétraédrique en substitution de l'aluminium (Krzhizhanovskaya *et al.*, 2012). Dans les structures des micas et des minéraux argileux, le bore se substitue principalement à l'aluminium dans les sites tétraédriques (Stubican, *et al.*, 1962 ; Hawthorne, *et al.*, 1996), mais une proportion importante de bore trigonal (entre 35 et 50 %) a été mise en évidence dans la structure de biotites (Tonarini, *et al.*, 2003).

Néanmoins, un lien direct entre la géométrie du bore dans les différentes structures minérales et son comportement durant l'altération est toutefois difficile à établir, les deux formes (trigonales et tétraédriques) étant potentiellement présentes dans les deux types de matrices minérales.

Des réactions de diffusion à travers le solide ne permettent pas d'expliquer le comportement du bore, les flux observés étant largement supérieurs aux constantes de diffusion mesurées dans ces minéraux (Brady, 1995). Une diffusion du bore via la solution circulant dans les nanopores des

---

minéraux pourrait expliquer la réactivité des minéraux (des circulations jusqu'à 10 ordres de grandeur plus rapides que la diffusion solide pure étant possibles dans ces réseaux poreux (Bunker, 1994)), mais aucun argument ne permet d'appuyer cette hypothèse, d'autant plus qu'aucune étude dans la littérature n'a mis en évidence un tel mécanisme pour le bore.

Dans les horizons de surface (de 0 à 23 cm), la mobilité du bore est liée aux variations saisonnières de certaines phases secondaires : au printemps sous épicéas, lorsque l'activité biologique reprend et que les agrégats organo-alumineux formés pendant l'hiver se dissolvent, la concentration de bore augmente dans le sol. La mobilisation du bore semble ainsi être favorisée par la dissolution de ces phases.

#### **2.4. Le rôle de la matière organique sur le cycle du bore**

La proportion de matière organique est importante dans les dix premiers centimètres de sol (jusqu'à plus de 70 % en proportion du sol total), puis diminue rapidement avec la profondeur (voir l'évolution du carbone, Fig. VI-3) (Mareschal, 2008).

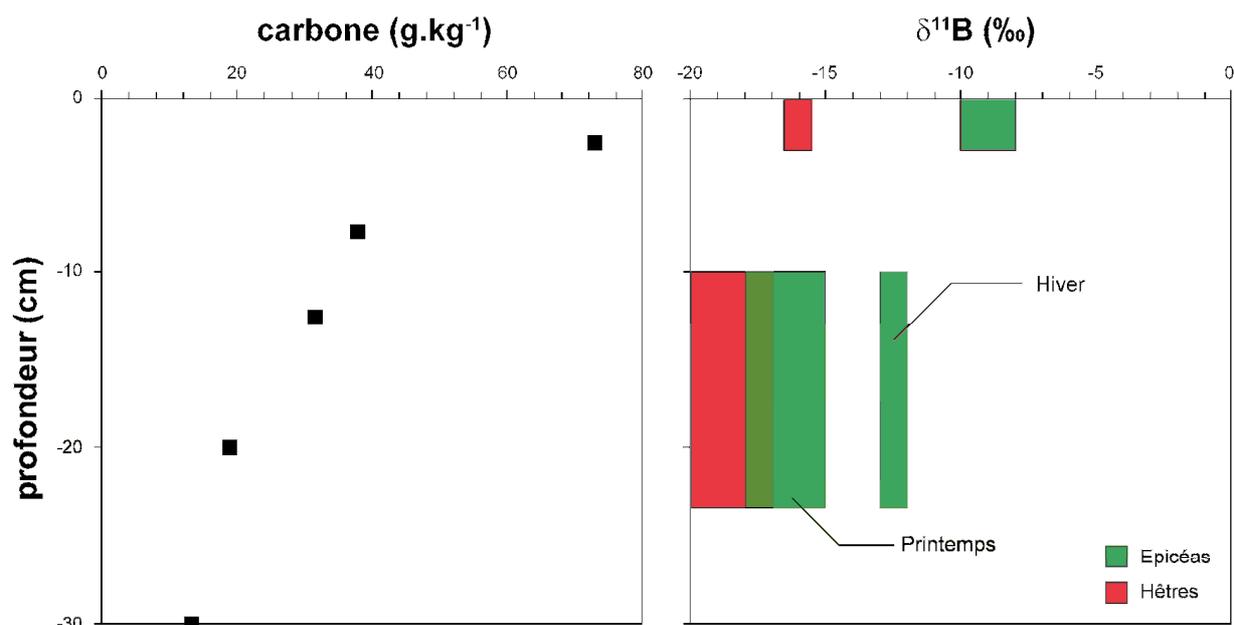


Figure VI-3 : évolution de la teneur en carbone du sol en fonction de la profondeur (profil de référence) (Mareschal, 2008) par rapport à l'évolution de la composition isotopique du bore pour les deux profondeurs étudiées.

En terme de composition isotopique globale du sol, la matière organique exerce un rôle important dans l'horizon le plus superficiel du sol (0-3 cm), mais cette influence n'est plus observée dans l'horizon d'accumulation des oxydes d'aluminium et de fer (10-23 cm), excepté sous épicéas en hiver (Fig. VI-3). La composition isotopique du sol global dans l'horizon de surface est variable suivant l'essence d'arbre ( $\approx -16$  ‰ sous hêtres et de  $-10$  ‰ à  $-8$  ‰ sous épicéas).

Le sol global montre ainsi une capacité d'équilibrage isotopique comparable à celles des minéraux étudiés séparément (phyllosilicates et albite). La cinétique de cet équilibre isotopique est rapide, des variabilités saisonnières et spatiales (proximité de la racine) étant observées (Fig. VI-3 par exemple).

### 3. Bilan des flux de bore dans les sols

Les différentes approches réalisées au cours de ce travail de thèse permettent de dresser un schéma de l'évolution du bore et de ses isotopes lors de l'altération de différents minéraux silicatés dans les sols, depuis la roche mère jusqu'à l'horizon superficiel (Fig. VI-4).

---

En profondeur (depuis l'interface avec la roche mère jusqu'à 23 cm de profondeur), la composition isotopique des différents minéraux (hormis les feldspaths potassiques) s'équilibre progressivement avec la solution de sol. La répartition du bore entre les différentes phases minérales évolue également avec un appauvrissement rapide du bore dans les phyllosilicates. Finalement, il semble qu'une grande partie des minéraux s'équilibre rapidement avec la solution du sol (notamment dans les horizons profonds) et que seul le feldspath potassique conserve la signature de la roche mère.

Certaines phases minérales du sol réputées comme évoluant lentement (minéraux à organisation à courte distance, interfoliaires des phyllosilicates 2:1 expansibles ou oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium) sont en fait très réactives à l'échelle de variations saisonnières ou de la proximité avec les racines des végétaux (Collignon *et al.*, 2012). Dans l'horizon d'accumulation (10-23 cm), la mobilité du bore dans les phases solides du sol semble être liée à la présence de certaines de ces phases. Elle est réduite en hiver sous épicéas lorsque les complexes organo-alumineux précipitent, et reprend au printemps lorsqu'ils se dissolvent sous l'action de la reprise de l'activité biologique. La mobilité du bore est donc régie par des conditions de milieu induites par les activités biologiques (plante, racine), et varie à des échelles de temps très courtes (saisons).

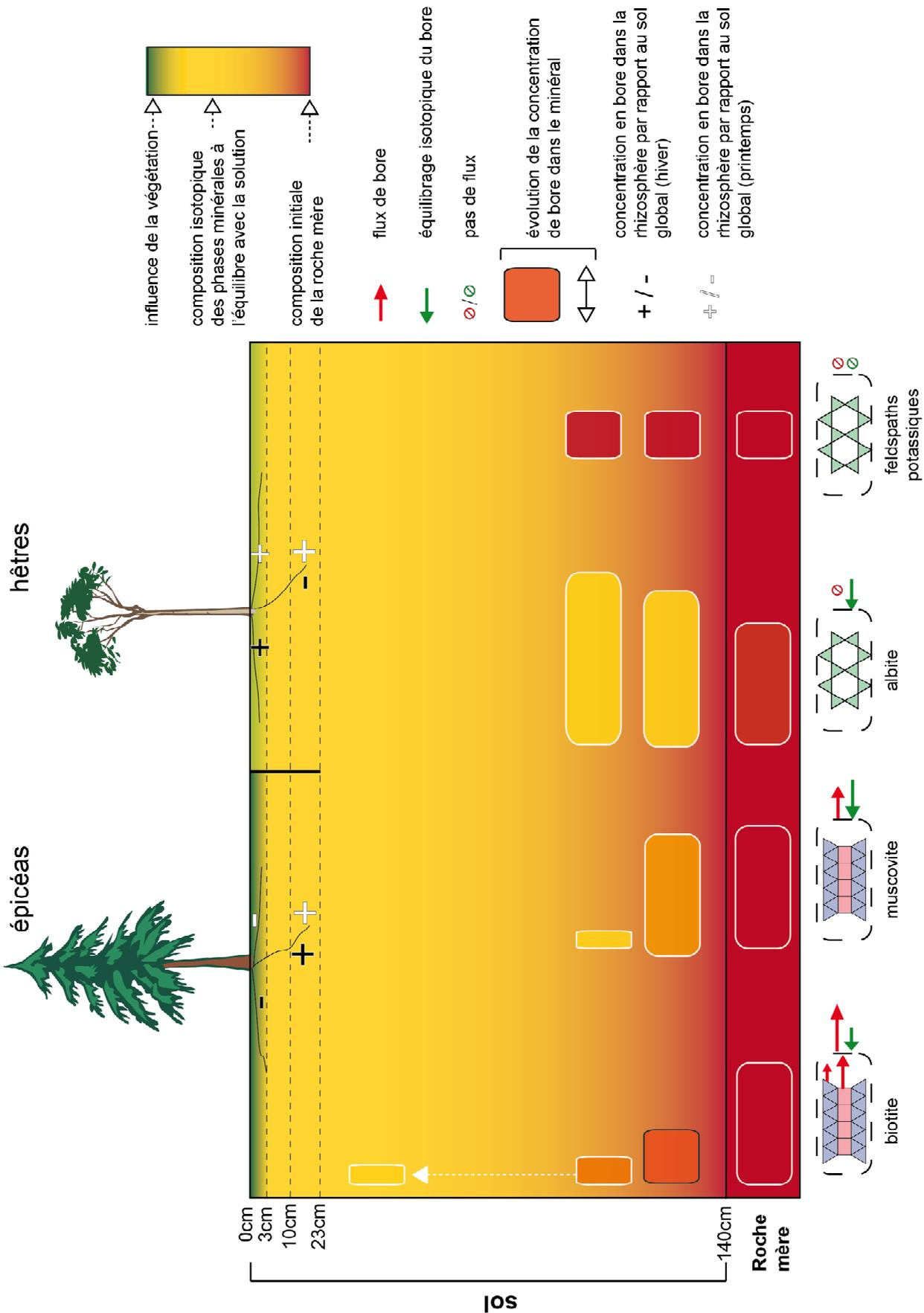


Figure VI-4 : bilans des flux de bore à l'échelle du profil de sol. Dans l'horizon superficiel, la composition isotopique globale de la phase solide est variable selon l'espèce d'arbre (influence de la végétation variable), ce qui se traduit par des compositions isotopiques plus ou moins contrastées (symbolisées par un vert plus ou moins sombre sur le schéma). L'intensité des flux ou de l'équilibre isotopique du bore suivant les minéraux est symbolisée par la taille de la flèche

Le prélèvement du bore par la végétation ne semble pas entraîner de fractionnement isotopique, aucune variation de composition isotopique n'étant mise en évidence dans la phase solide lors de la reprise de l'activité biologique.

## 4. Perspectives de recherche et applications

### 4.1. Perspectives

Une vérification de la différence de mobilité du bore suivant les minéraux dans d'autres contextes permettrait une généralisation des résultats de cette étude.

Les lois qui régissent la mobilité du bore dans les différents minéraux ainsi que sa capacité d'équilibrage isotopique restent à déterminer. Une étude cristalochimique plus fine de différents minéraux est nécessaire pour bien comprendre la localisation du bore, les différents types de liaisons du bore dans les minéraux et la migration du bore à travers une structure solide. En outre, il semble indispensable de déterminer les constantes cinétiques de cette réaction à l'aide d'expériences sur le moyen terme d'interaction minéral-solution (*in-situ* à l'aide de sac de minéraux-test introduits dans les sols ou en laboratoire avec des expériences de durée supérieure à quelques mois). L'objectif à terme est d'utiliser le bore comme un réel outil de quantification *in-situ* des flux d'altération dans les sols.

De la même façon, une étude plus exhaustive sur d'autres minéraux secondaires est nécessaire, afin de déterminer si tous ces minéraux montrent les mêmes propriétés que ceux étudiés lors de cette thèse. En effet, si la biotite, la vermiculite, la kaolinite et la muscovite montrent des propriétés comparables, le comportement du bore avec les oxydes de fer et d'aluminium n'est pas clair.

Ce travail de thèse s'est limité à la caractérisation quasi-exclusive du comportement du bore dans la

phase solide du sol. Il conviendrait d'engager une étude complète dans les écosystèmes forestiers comparant l'évolution des solutions interstitielles aux phases minérales dans le sol. Le but d'une telle démarche est l'établissement des réservoirs (minéraux mais aussi végétaux) et des flux (apports atmosphériques, drainage, exportation biomasse,...) de bore à l'échelle de l'écosystème. Cette approche est nécessaire pour contraindre au mieux le système eau/sol/plante dans son ensemble et déterminer le cycle biogéochimique du bore à cette échelle. L'étude du cycle biologique du bore (dans les tissus des plantes notamment) nécessite la mise au point d'une méthode valable pour mesurer les compositions isotopiques de matériel végétal.

#### **4.2. Applications**

Certains minéraux ayant une composition isotopique s'équilibrant rapidement avec la solution de sol (notamment les albites), le tri de minéraux peut également être envisagé pour déterminer l'évolution de la composition isotopique du bore de la solution de sol avec la profondeur. A l'heure actuelle, cette démarche est très laborieuse, de très grandes quantités de solution de sol étant nécessaire pour les analyses de concentration et de composition isotopique du bore. Mais cela nécessite également de mieux contraindre le processus d'équilibrage isotopique entre les minéraux et la solution de sol et le fractionnement isotopique associé qui a été observé au cours de cette thèse.

Le chemin réactionnel du bore et de ses isotopes lors de l'altération de minéraux dépend de leur cristalochimie. La signature isotopique du bore dans les différents minéraux d'un matériau altéré pourrait être étudiée un enregistrement potentiel des différents stades d'altération a subis depuis sa cristallisation (feldspath potassique qui semble garder la signature de la formation de la roche), des événements hydrothermaux (albite avec hématite) ou de la pédogénèse (biotite et muscovite).

La différence de comportement entre les micas pourrait également être exploitée, mais nécessite au préalable de mieux contraindre le mécanisme mobilisant le bore dans ces minéraux. Cela permettrait à terme d'utiliser la concentration et la composition isotopique dans les biotites et les muscovites

comme un traceur de la quantité de fluides altérants vue par les minéraux, et donc de l'intensité d'altération. Cet outil pourrait ainsi avoir de multiples applications en termes de déconvolution de l'histoire de l'altération d'une roche ou d'un sol.

## 5. Références

- Adam, J. and T. Green.** 2006. "Trace Element Partitioning between Mica- and Amphibole-Bearing Garnet Lherzolite and Hydrous Basanitic Melt : 1. Experimental Results and the Investigation of Controls on Partitioning Behaviour,"
- Boschi, C.; A. Dini; G.L. Früh-Green and D.S. Kelley.** 2008. "Isotopic and Element Exchange During Serpentinization and Metasomatism at the Atlantis Massif (Mar 30°N): Insights from B and Sr Isotope Data." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7), 1801-23.
- Brady, J.B.** 1995. "Diffusion Data for Silicate Minerals, Glasses, and Liquids." *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, 269-90.
- Brenan, J.M.; E. Neroda; C.C. Lundstrom; H.F. Shaw; F.J. Ryerson and D.L. Phinney.** 1998. "Behaviour of Boron, Beryllium, and Lithium During Melting and Crystallization: Constraints from Mineral-Melt Partitioning Experiments." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12), 2129-41.
- Chaussidon, M. and G. Libourel.** 1993. "Boron Partitioning in the Upper Mantle: An Experimental and Ion Probe Study." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23-24), 5053-62.
- Collignon, C.; J.P. Boudot and M.P. Turpault.** 2012. "Time Change of Aluminium Toxicity in the Acid Bulk Soil and the Rhizosphere in Norway Spruce (*Picea Abies* (L.) Karst.) and Beech (*Fagus Sylvatica* L.) Stands." *Plant and Soil*, 1-16.
- Geisinger, K.L.; R. Oestrike; A. Navrotsky; G.L. Turner and R.J. Kirkpatrick.** 1988. "Thermochemistry and Structure of Glasses Along the Join Naalsi3o8-Nabsi3o8." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(10), 2405-14.
- Goldberg, S.; H.S. Forster and E.L. Heick.** 1993. "Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects." *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 704-08.
- Goldberg, S. and R.A. Glaubig.** 1985. "Boron Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals." *Soil Science Society of America Journal*, 49(6), 1374-79.
- Goli, E.; R. Rahnemaie; T. Hiemstra and M.J. Malakouti.** 2011. "The Interaction of Boron with Goethite: Experiments and Cd-Music Modeling." *Chemosphere*, 82(10), 1475-81.
- Hawthorne, F.C.; P.C. Burns and J.D. Grice.** 1996. "The Crystal Chemistry of Boron." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1), 41-115.
- Keren, R. and U. Mezuman.** 1981. "Boron Adsorption by Clay Minerals Using a Phenomenological Equation." *Clays & Clay Minerals*, 29(3), 198-204.
- Krzhizhanovskaya, M.G.; R.S. Bubnova; W. Depmeier; N.-S. Rahmoun; S.K. Filatov and V.L. Ugolkov.** 2012. "A New Borosilicate Feldspar, Kbsi3o8: Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behavior." *Zeitschrift für Kristallographie*, 227(7), 446-51.
- Lemarchand, D.; J. Gaillardet; C. Göpel and G. Manhès.** 2002. "An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples." *Chemical Geology*, 182(2-4), 323-34.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2005. "Boron Isotopic Fractionation Related to Boron Sorption on Humic Acid and the Structure of Surface Complexes Formed." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3519-33.
- Lemarchand, E.; J. Schott and J. Gaillardet.** 2007. "How Surface Complexes Impact Boron Isotope Fractionation: Evidence from Fe and Mn Oxides Sorption Experiments." *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 277-96.
- Mareschal, L.** 2008. "Effet Des Substitutions D'essences Forestières Sur L'évolution Des Sols Et De Leur Minéralogie : Bilan Après 28 Ans Dans Le Site Expérimental De Breuil (Morvan)." *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy-I.*
- Marschall, H.; C. Meyer; B. Wunder; T. Ludwig and W. Heinrich.** 2009. "Experimental Boron Isotope Fractionation between Tourmaline and Fluid: Confirmation from in Situ Analyses by Secondary Ion Mass Spectrometry and from Rayleigh Fractionation Modelling." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5), 675-81.
- Palmer, M.R.; A.J. Spivack and J.M. Edmond.** 1987. "Temperature and Ph Controls over Isotopic Fractionation During Adsorption of Boron on Marine Clay." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2319-23.
- Stubican, V. and R. Roy.** 1962. "Boron Substitution in Synthetic Micas and Clays." *American mineralogist*, 47, 1166-73.

- Su, C. and D.L. Suarez.** 1995. "Coordination of Adsorbed Boron: A Ftir Spectroscopic Study." *Environmental Science and Technology*, 29(2), 302-11.
- Tonarini, S.; C. Forte; R. Petrini and G. Ferrara.** 2003. "Melt/Biotite 11b/ 10b Isotopic Fractionation and the Boron Local Environment in the Structure of Volcanic Glasses." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10), 1863-73.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig.** 2002. "Exploring Intra-Crystalline B-Isotope Variations in Mixed-Layer Illite-Smectite." *American mineralogist*, 87(11-12), 1564-70.
- Williams, L.B. and R.L. Hervig.** 2005. "Lithium and Boron Isotopes in Illite-Smectite: The Importance of Crystal Size." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), 5705-16.
- Williams, L.B.; A. Turner and R.L. Hervig.** 2007. "Intracrystalline Boron Isotope Partitioning in Illite-Smectite: Testing the Geothermometer." *American mineralogist*, 92(11-12), 1958-65.