



HAL
open science

Cycle biogéochimique du bore dans un écosystème forestier : étude de la hêtraie du site de Montiers

Philippe Roux

► **To cite this version:**

Philippe Roux. Cycle biogéochimique du bore dans un écosystème forestier : étude de la hêtraie du site de Montiers. Géochimie. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0258 . tel-01623747

HAL Id: tel-01623747

<https://theses.hal.science/tel-01623747>

Submitted on 25 Oct 2017

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE RESSOURCES PROCÉDÉS PRODUITS ENVIRONNEMENT

THÈSE

Pour l'obtention du titre de docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : Sciences agronomiques



Cycle biogéochimique du bore dans un écosystème forestier: étude de la hêtraie du site de Montiers

Présentée et soutenue publiquement le 07/04/16 par

Philippe ROUX

Thèse dirigée par Marie-Pierre TURPAULT et Damien LEMARCHAND

Jury

Mme TURPAULT Marie Pierre , Directrice de recherche, INRA Nancy	Directrice de thèse
M. LEMARCHAND Damien , Maître de conférence, Université de Strasbourg	Co-directeur de thèse
M. GAILLARDET Jérôme , Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris	Rapporteur
M. PONNETTE Quentin , Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
Mme CORNU Sophie , Directrice de recherche, INRA Aix-en-Provence	Examineur
M. GALY Albert , Professeur, Université de Lorraine	Examineur
M. THIRY Yves , Docteur, ANDRA	Examineur

Résumé de thèse

L'objectif de cette thèse est d'établir et comprendre le cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes au sein d'un écosystème forestier. Dans ce contexte, beaucoup de questions subsistent à propos du cycle biogéochimique du bore dans les écosystèmes terrestres, à savoir :

- Quelles sont les sources majeures de bore dans les écosystèmes forestiers ?
- Quelles sont les types de transfert entre les différents compartiments de l'environnement ?
- Quels mécanismes contrôlent ces échanges ?

Pour établir ce cycle, nous allons quantifier les différents stocks (végétation, sol) et flux (apports atmosphériques dissous et particulaires, pluviollessivats, ruissellements de tronc, litières, profils de sol et drainage) de bore dans le site atelier de l'OPE situé dans la forêt domaniale de Montiers-Sur-Saulx (Meuse). Il est important de noter que nous utiliserons les isotopes du bore (^{11}B et ^{10}B) afin de comprendre la dynamique de son cycle biogéochimique ainsi que les échelles de temps des échanges ayant lieu entre les différents compartiments environnementaux. Au final, cette thèse se divise en quatre parties distinctes

1. Une première partie de développement analytique, visant à la mise en place, l'extraction, la purification et la mesure du bore et de ses isotopes au sein des matrices végétales.
2. Une seconde partie focalisée sur les origines et mécanismes qui contrôlent les apports atmosphériques dissous et particulaires sur le site atelier de Montiers.
3. La troisième partie vise à établir les différents transferts de bore dans le système sol plante sur deux sols distincts : un rendisol, basique ainsi qu'un alocrisol, acide. Le but de cette démarche est d'évaluer dans un premier temps l'influence des composantes du cycle biogéochimique sur les transferts de bore puis, dans un second temps, d'évaluer l'influence des propriétés d'un sol sur la dynamique du cycle biogéochimique d'un écosystème.
4. La dernière partie vise à établir un modèle d'évolution du bore et de ses isotopes dans le système sol-plante. Ce modèle est principalement basé sur les observations réalisées durant l'année 2012.

Abstract

This thesis aims at establishing and understanding the biogeochemical cycle of boron and its isotopes within a forest ecosystem. In that context, many questions remain concerning the dynamics of boron within terrestrial ecosystems:

- What are the major sources of boron?
- What type of transfer occurs between the compartments of the environment?
- What mechanisms are controlling those transfers?

In order to establish this biogeochemical cycle, we quantified the different stocks (vegetation, humus and soil) and fluxes (atmospheric dust and dissolved deposition, throughfalls, stemfluxes, litterfall and drainage) of boron in the study site of Montiers. The use of boron isotopes will give us insight concerning the mechanisms controlling the dynamics of boron. This thesis is divided in 4 main parts:

1. The first part aims at establishing a new method of extraction, purification and measurement of boron and its isotopes within vegetation samples.
2. The second part focuses on the sources and mechanisms controlling boron within atmospheric dust and dissolved deposition on the study site of Montiers.
3. The third part aims at establishing the stocks and fluxes of boron on two distinct soils: a rendisol (basic pH) and an alocrisol (acid pH). The goal is to determine the influence of different soil properties on boron dynamics within its biogeochemical cycle.
4. The last part aims at establishing a model of boron and boron isotopes dynamics in the soil plant system. This model is mainly based of the measurement made in 2012.

Introduction générale.....	6
Chapite I Etat de l'art.....	7
1 Le bore : histoire, origine, sources.....	8
1.1 Histoire.....	8
1.2 Sources.....	8
1.3 Origine	9
1.4 Caractéristiques physico-chimiques générales.....	9
1.5 Spéciation minérale	12
2 Le cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes	13
2.1 Apport de la géochimie isotopique à la compréhension des cycles biogéochimiques globaux	13
2.2 Le cycle du bore à l'échelle globale	14
2.3 Etude des cycles à l'échelle des écosystèmes forestiers	15
2.4 Le bore dans l'atmosphère	17
2.4.1 Les apports atmosphériques dissous.....	18
2.4.2 Les apports atmosphériques particulaires.....	20
2.5 Le bore dans le sol.....	22
2.5.1 Adsorption	23
2.5.2 Altération.....	24
2.5.3 Dégradation de la matière organique	26
2.6 Le bore dans les plantes	28
2.6.1 Biochimie et dynamique du bore au sein des plantes	28
2.7 Recyclage biologique du bore	33
2.7.1 Echanges canopée-atmosphère.....	34
2.7.2 Chute de litière.....	36
Chapitre II Site d'étude, matériel et méthode	46
1 Site d'étude	47
2 Instrumentation et échantillonnage	52
2.1 Sol.....	55
2.2 Humus.....	55
2.3 Végétation.....	56
2.4 Les flux de solution.....	57
2.4.1 Solutions hors couvert (dépôt atmosphériques dissous).....	57

2.4.2	<i>Solutions sous couvert</i>	58
2.5	<i>Les flux de solides</i>	61
2.5.1	<i>Feuilles fraîches</i>	61
2.5.2	<i>Les litières</i>	61
3	<i>Procédures analytiques et mesures</i>	62
3.1	<i>Concentration en majeurs/traces</i>	62
3.2	<i>Bore</i>	63
3.2.1	<i>Echantillons standards de référence</i>	63
3.2.2	<i>Extraction du bore et purification</i>	65
3.2.3	<i>Mesure de concentration en bore</i>	68
3.2.4	<i>Mesure des compositions isotopiques en bore 11B/10B</i>	71
Chapitre III Développement analytique		75
1	<i>Fusion alcaline</i>	77
1.1	<i>La méthode classique et ses contraintes</i>	77
1.1.1	<i>Extraction-purification</i>	77
1.1.2	<i>Les contraintes</i>	77
1.2	<i>Le plan d'expérience</i>	79
1.2.1	<i>Temps de fusion</i>	79
1.2.2	<i>Volume de reprise</i>	81
1.2.3	<i>Type de fondant/reprise</i>	83
1.2.4	<i>Procédure de purification</i>	85
1.2.5	<i>Autres modification de protocole</i>	85
1.3	<i>Conclusion des tests et procédure définitive</i>	86
2	<i>Minéralisation des végétaux (annexe)</i>	86
Chapitre IV Boron and $\delta^{11}\text{B}$ atmospheric input to a forest ecosystem		103
1	<i>Abstract</i>	106
2	<i>Introduction</i>	106
3	<i>Materials and methods</i>	106
3.1	<i>Site</i>	108
3.2	<i>Sampling</i>	108
3.3	<i>Dust and dissolved deposition separation</i>	109
3.4	<i>Major elements concentration measurements</i>	110

3.5	<i>Boron extraction and measurements</i>	110
4	Results	111
4.1	<i>Mineralogy, organic content and deposition rate of dust</i>	111
4.2	<i>Major elements in dissolved deposition</i>	111
4.3	<i>Boron</i>	112
5	Discussion	113
5.1	<i>Atmospheric boron inputs</i>	113
5.2	<i>Origin of boron in atmospheric dust</i>	114
5.3	<i>Origin of boron in dissolved atmospheric inputs</i>	118
5.4	<i>Environmental implications</i>	120
6	Acknowledgments	121
Chapitre V Le cycle biogéochimique du bore sur le site de Montiers		
– Stocks et flux		
130		
1	Matériels et méthodes	133
1.1	Rappel d'échantillonnage	133
1.1.1	<i>Les stocks</i>	133
1.1.2	<i>Les flux</i>	134
1.2	Calcul des stocks, flux et de la croissance végétale	137
2	Résultats	139
2.1	Sols	139
2.2	Humus	142
2.3	Végétation : arbre et feuilles	145
2.4	Les chutes de litière	149
2.5	Les solutions	152
3	Résultats	163
3.1	Stocks de bore	163
3.1.1	<i>Sol</i>	163
3.1.2	<i>Végétation</i>	166
3.1.3	<i>Exportation de biomasse</i>	168
3.2	Flux de bore	171
3.2.1	<i>Interaction atmosphère canopée</i>	171
3.2.2	<i>Chute de litière</i>	176
3.2.3	<i>Les flux de drainage</i>	179

3.2.4	<i>Prélèvement racinaire.....</i>	181
3.2.5	<i>Minéralisation de l'humus.....</i>	182
3.2.6	<i>Altération et minéralisation dans le sol.....</i>	184
3.3	<i>Cycle biogéochimique du bore : bilans, conclusions et perspectives.....</i>	192
Chapitre VI Modélisation du système sol-plante		199
1	Le modèle de transfert sol-plante	201
1.1	<i>Les compartiments.....</i>	201
1.2	<i>Equations de conservation de masse à l'état stationnaire</i>	202
1.2.1	<i>Schéma fonctionnel</i>	202
1.2.2	<i>Le prélèvement par les racines et la formation de biomasse</i>	204
1.2.3	<i>Litière et récrétion</i>	205
1.2.4	<i>Humus.....</i>	207
1.2.5	<i>Drainage</i>	207
1.2.6	<i>Fractionnements isotopiques</i>	207
1.2.7	<i>Système d'équations.....</i>	208
1.2.8	<i>Résolution numérique.....</i>	209
1.3	<i>Hypothèses du modèle</i>	210
1.3.1	<i>Les coefficients de fractionnement.....</i>	210
1.3.2	<i>Le flux d'altération.....</i>	211
1.3.3	<i>L'adsorption.....</i>	211
1.3.4	<i>Les constantes d'équilibre</i>	211
1.3.5	<i>Les termes de saturation</i>	212
2	Résultats-discussion	213
2.1	<i>Modélisation des quantités de bore.....</i>	213
2.2	<i>Modélisation des compositions isotopiques</i>	216
2.3	<i>Evolution du système sol-plante</i>	217
2.4	<i>Sensibilité des paramètres du modèle.....</i>	218
2.5	<i>Etat stationnaire.....</i>	223
2.6	<i>Limites du modèle.....</i>	226
3	Conclusion.....	227
Conclusions et perspectives.....		230

Introduction générale

L'étude des cycles biogéochimiques permet de définir les transferts de matière et d'énergie au sein de ce que l'on appelle souvent la « zone critique », c'est à dire la fine pellicule terrestre qui fait l'interface entre l'hydrosphère, la biosphère, l'atmosphère et la lithosphère. Cette zone est considérée comme « critique » car c'est le siège de quasiment toutes les réactions biogéochimiques qui conditionnent la qualité des sols que nous cultivons et des eaux de surface que nous buvons.

Dans ce contexte, la production sylvicole constitue une ressource importante en France avec environ 30% du territoire métropolitain recouvert de forêt (16.9 millions d'hectares). Les peuplements de feuillus représentent 59% de la surface boisée totale (9.2 millions d'hectares) et le hêtre, étudié dans cette thèse, représente l'une des essences majoritaires en recouvrant 1.4 millions d'hectares (environ 9% de la surface boisée totale) (FCBA, 2015). Malheureusement, ces écosystèmes sont soumis à des pressions croissantes liées à une intensification des pratiques sylvicoles telles que le raccourcissement des cycles de production ou l'augmentation des exportations de biomasse. Dans ce contexte de surexploitation des ressources et de changements climatiques, mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent les échanges de matière au niveau de la zone critique est désormais au cœur des enjeux scientifiques et sociétaux et permettra d'émettre des recommandations pour protéger les écosystèmes mais aussi de prédire et donc d'assurer leur productivité sur le long terme.

Cette notion de durabilité, dans un milieu sylvicole et/ou agricole, est caractérisée par la fertilité en nutriments des sols et se définit comme étant la somme des facteurs physiques, chimiques et biologiques conditionnant la production de biomasse forestière (Ranger and Turpault, 1999). Cette dernière peut se déterminer en mesurant le réservoir de nutriment directement disponible pour les plantes ainsi que sa capacité à se renouveler dans le temps. Les écosystèmes forestiers sont considérés comme sensibles puisqu'ils sont généralement développés sur des sols relativement pauvres en nutriments (les sols riches étant réservés à l'agriculture), donc plus sensibles aux problèmes liés à l'acidification des pluies (Sverdrup et al., 2006) ainsi qu'à la surexploitation de biomasse. Le renouvellement du réservoir de nutriments est donc assuré en premier lieu par deux

flux externes représentés par les apports atmosphériques (dissous et particulaires) et les éléments issus de l'altération des minéraux du sol. Bien que l'altération représente souvent le principal apport de nutriments au sol (Gobran et al., 2005), il existe des cas dans lesquels les apports atmosphériques représentent la source majeure d'éléments d'un écosystème (Lequy et al., 2012a; Stille et al., 2011). Ces deux sources de nutriments pour les écosystèmes forestiers sont en compétition avec deux flux de sorties : les eaux de drainage exportées vers la profondeur puis les rivières et l'exportation de biomasse liée à la sylviculture. Néanmoins, dans des écosystèmes à ressources limitées, les apports cumulés de l'atmosphère et de l'altération des minéraux peuvent ne pas être suffisants pour équilibrer l'exportation de biomasse et donc compromettre la durabilité des pratiques d'exploitation. Le cycle biologique peut temporairement palier à cette insuffisance et recycler les nutriments nécessaires à la physiologie de la végétation par différents mécanismes tels que la récrétion foliaire, la chute de litière et la minéralisation de la matière organique au sol. De nombreuses études mettent en évidence l'impact de la biologie sur le cycle des éléments (Uroz et al., 2011) tels que le calcium (Schmitt et al., 2012b), le silicium (Alexandre et al., 1997; Cornelis et al., 2010; Opfergelt et al., 2010), mais aussi des micronutriments tel que le bore (Cividini et al., 2010). Ces études placent la plante à la fois dans un rôle de puits, mais aussi de source au sein de l'écosystème.

Peu de travaux ont été effectués sur le bore à l'échelle de l'écosystème alors qu'il s'agit d'un élément dont le caractère essentiel pour la croissance des organismes vivants a été démontré il y a près d'un siècle (Warington, 1923). L'une de ses particularités réside dans le fait que sa fenêtre entre carence et toxicité est la plus limitée (Gupta, 1993), ce qui est mis en lumière par les problèmes de carences en bore observées dans plus de 80 pays dans le monde (Shorrocks, 1997). Ceci place le bore au rang de second problème micronutritionnel mondial (Alloway, 2008) après le zinc. Ces carences provoquent une stérilisation des plantes, cause majeure de la réduction des rendements en conditions déficientes de bore (Miwa and Fujiwara, 2010). Les zones affectées sont vastes et principalement situées en Asie du Sud Est, Australie, Afrique, Amérique du Sud ainsi qu'en Europe du Nord. Sillanpaa (1982) a évalué les niveaux de nutriments de 190 sols arables dans le monde et a

déterminé que plus de 30% d'entre eux était trop carencés en bore pour la mise en place d'une agriculture viable. Ce sont souvent les sols à haut taux de quartz, minéral pauvre en bore, couplés à d'intenses précipitations (zone de mousson) ainsi que les sols très alcalins qui sont les plus sujets à une carence en bore (Bell and Dell, 2008). Dans le premier cas, le bore est lessivé dans les eaux souterraines tandis que dans le second, le caractère alcalin des sols favorise son adsorption sur diverses surfaces, organiques ou minérales, réduisant ainsi d'autant sa biodisponibilité pour les plantes. Bien que moins répandus, les phénomènes de toxicité en bore ont également affectés les rendements agricoles mondiaux en Australie, Afrique du Nord ou encore en Asie de L'Ouest. Ces derniers sont souvent localisés dans des zones arides, dépourvues de végétation, comportant des sols alcalins à très fortes teneurs en sels (Camacho-cristóbal et al., 2008; Lehto et al., 2010b). De plus, une utilisation trop intense de fertilisants peut aussi mener à des niveaux toxiques de bore dans les sols (Nable et al., 1997) ou dans les aquifères (Parks and Edwards, 2007).

Dans un autre contexte, depuis 2007, l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) a mis en place l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) à la frontière entre la Meuse et la Haute-Marne. Cet observatoire de 900 km² a pour objectif de décrire précisément les cycles biogéochimiques des éléments intervenant dans le process industriel de traitement/recyclage des déchets radioactifs avant et après construction du centre de stockage profond Cigéo et d'en suivre l'évolution pendant l'intégralité de sa durée d'exploitation. Cet observatoire vise donc en premier lieu à établir l'état initial chimique, physique, biologique et radiologique de tous les compartiments environnementaux (eau-air-sol-flore-faune). L'ANDRA s'intéresse en particulier au bore car cet élément est utilisé à deux niveaux dans le domaine nucléaire. En premier lieu, il est utilisé pour la vitrification des colis nucléaires avant enfouissement sous la forme d'un verre borosilicaté. Le bore est utilisé pour solidifier la matrice vitreuse quel que soit le type de colis (déchets de faible activité, moyenne et haute activité, ...). La seconde utilisation du bore dans le domaine du nucléaire est probablement la plus importante : la régulation des flux de neutrons dans les réacteurs nucléaires. Au sein d'un réacteur nucléaire, la rencontre d'un neutron

avec noyau d'uranium libère d'autres neutrons qui interagissent à leur tour avec d'autres noyaux d'uranium initiant ainsi la réaction en chaîne qui caractérise la fission nucléaire. Cette réaction en chaîne libère une incroyable énergie thermique qui est utilisée pour produire de l'électricité. Le ^{10}B est l'isotope qui a la plus forte section efficace, qui caractérise sa capacité à capturer un neutron pour former l'isotope stable ^{11}B . Le bore régule ainsi la réaction en chaîne en absorbant les neutrons émis par l'uranium. Ainsi, pour l'ANDRA, l'étude et la modélisation du comportement du bore en milieu naturel doit mener à l'élaboration d'un modèle opérationnel de dispersion de bore dans les écosystèmes en testant des scénarii de contaminations chroniques et accidentelles.

Aujourd'hui, beaucoup de questions subsistent à propos du cycle biogéochimique du bore dans les écosystèmes terrestres, à savoir :

- Quelles sont les sources majeures de bore dans les écosystèmes forestiers ?
- Quelles sont les types de transfert entre les différents compartiments de l'environnement ?
- Quels mécanismes contrôlent ces échanges ?

Afin répondre à ces différentes questions, l'objectif de cette thèse est d'établir le cycle biogéochimique du bore au sein de l'écosystème forestier de l'OPE. Pour établir ce cycle, nous allons quantifier les différents stocks (végétation, sol) et flux (apports atmosphériques dissous et particulaires, pluviolessivats, ruissellements de tronc, litière, profils de sol et drainage) de bore dans le site atelier situé dans la forêt domaniale de Montiers-Sur-Saulx (Meuse). Il est important de noter que nous utiliserons les isotopes du bore (^{11}B et ^{10}B) afin de comprendre la dynamique de son cycle biogéochimique ainsi que les échelles de temps des échanges ayant lieu entre les différents compartiments environnementaux. L'intérêt d'utiliser un tel outil est multiple puisque dans un premier temps, les grands compartiments terrestres ont des compositions isotopiques définies et relativement distinctes les unes des autres. Ceci va nous permettre de pouvoir tracer les différentes sources de bore au sein de l'écosystème de Montiers. Dans un second temps, la plupart des

mécanismes naturels tels que l'adsorption/désorption ou dissolution/précipitation vont préférentiellement intégrer l'un des deux isotopes du bore et nous permettre ainsi de mieux caractériser les échanges entre les différents compartiments de l'écosystème. Enfin, en connaissant la taille des différents réservoirs et les échanges qui ont lieu entre ces derniers, nous allons pouvoir déterminer l'évolution future de notre écosystème. Néanmoins, la mesure des compositions isotopiques du bore nécessite au préalable le développement et l'optimisation des méthodes de mise en solution des échantillons végétaux et silicatés.

Ce travail de thèse s'appuie sur les échantillonnages mensuels, les dosages en éléments majeurs et les calculs de bilan de masse/volume effectués par ailleurs par différentes personnes l'équipe BEF (Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers) sous la responsabilité de Marie Pierre Turpault (G.Kirchen, C. Calvaruso, C. Cochet, S. Didier, C. Pantigny).

Cette thèse se divise en 6 chapitres. Le premier chapitre est une introduction visant à rappeler les connaissances actuelles sur le bore dans les écosystèmes continentaux ainsi que les grandes questions qui y sont associées. Le deuxième chapitre vise présente le site d'étude de l'OPE ainsi que les méthodes utilisées afin d'établir le cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes.

Le chapitre 3 se focalise sur le développement analytique qu'il a été indispensable d'effectuer sur deux types d'échantillon : les échantillons silicatés et végétaux. La procédure de mise en solution des échantillons silicatés par fusion alcaline, bien qu'utilisée durant plusieurs thèses, a mis en évidence certaines contraintes se traduisant principalement par des problèmes de rendement et un temps d'analyse parfois long. Par conséquent, nous avons testé plusieurs aspects du protocole afin de déterminer la procédure fournissant un rendement reproductible de 100%. Le second objectif de cette partie est la mise en place d'un protocole de mise en solution des échantillons de végétaux compatible avec l'analyse isotopique du bore. Le protocole utilisé classiquement (fusion alcaline) pour la mise en solution d'échantillon n'est malheureusement adapté car elle entraîne une perte de

bore. Cette étude est présentée sous forme d'article puisqu'elle a fait l'objet d'une publication en février 2015 par le journal *Geostandards and Geoanalytical Research*.

Les chapitres 4 et 5 consistent à l'établissement et la quantification des flux et stocks qui constituent le cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes sur le site atelier de Montiers. Dans le chapitre 4, nous nous attarderons sur les apports atmosphériques hors couvert dissous et particulaires récoltés sur les années 2012 et 2013 afin de caractériser leurs volumes et en discuter les sources. L'originalité de cette étude repose sur les données qui représentent le premier suivi sur deux ans des apports atmosphériques dissous et particulaires. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article soumis en juillet 2015 à la revue *Environmental Science & Technology*.

Le chapitre 5 est destiné à la quantification des stocks et flux de bore sur le site atelier de Montiers sur deux sols différents. Pour cela, nous allons comparer le cycle biogéochimique du bore sur deux parcelles de hêtres développées sur deux sols contrastés. Nous nous focaliserons en particulier sur le calcul des stocks de bore dans les sols ainsi que tous les compartiments de l'arbre (de la feuille à la racine) et l'établissement des différents flux (immobilisation dans la biomasse de l'arbre, récréation, chute de litière, minéralisation, drainage et altération).

Enfin, le chapitre 6 sera l'occasion de mettre en perspective tout les résultats obtenus au cours de cette thèse afin de modéliser l'évolution du bore et de ses isotopes au sein de l'écosystème forestier de Montiers d'une part, mais également de déterminer les paramètres de forçage qui contrôlent le bore au sein du cycle biogéochimique dans un écosystème forestier naturel.

Chapitre I

Etat de l'art

1 Le bore : histoire, origine, sources

1.1 Histoire

Le bore fut découvert il y a maintenant un peu plus de deux siècles (1808) par Sir Humphry Davy en Angleterre et indépendamment par le baron Louis Jacques Thénard et Louis Joseph Gay-Lussac en France mais ils n'identifièrent pas la substance découverte comme un élément à part entière. Il fallut attendre 16 ans pour que Jöns Jacob Berzélius déclare, en 1824, le bore comme un élément. Son utilisation remonte néanmoins loin dans l'histoire des civilisations. Par exemple, dans l'Antiquité, les égyptiens utilisaient le natron pour le processus de momification, une roche évaporitique hydratée contenant des sels de borates, due aux vertus antiseptiques du bore (collyre). Puis, en l'an 300 avant J-C, les chinois utilisaient les composés du bore par le biais de la glaise de borax. Les romains les ont ensuite utilisés pour la fabrication de verre puisque les propriétés cristallographiques du bore en font un excellent constructeur de réseau par substitution au Si. Ce procédé encore d'actualité puisque le pyrex est principalement composé de borosilicates. De nos jours, le bore est omniprésent puisqu'il est utilisé comme agent de blanchiment, dans les effets pyrotechniques (couleur verte), la fabrication d'engrais et les savons, dans l'industrie nucléaire et il est même pressenti comme futur combustible thermonucléaire dans la fusion aneutronique.

1.2 Sources

Les sources de bore se trouvent principalement sous forme de minerai tel que le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), d'acide borique (H_3BO_3), de colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), d'uléxite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), de kernite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de datolite ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) d'hydroboracite ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ainsi que d'ascarite ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Les deux plus grands gisements de bore au monde sont situés en Turquie (mines de borax) et aux États-Unis (mines de kernite) qui détiennent respectivement 65 % et 13 % des réserves mondiales.

1.3 Origine

Le bore présente, à l'instar du lithium et du béryllium, deux proches voisins dans la classification des éléments de Mendeleïev, une très faible abondance dans l'univers. A titre indicatif, il est 107 fois moins abondant que le carbone, son proche voisin dans le tableau périodique des éléments. Cette particularité s'explique par son instabilité nucléaire aux températures des étoiles. Il se forme donc principalement par spallation, collision entre des rayons cosmiques (enrichis en métaux, carbone, oxygène, protons et particules alpha) à proximité des supernovas et lors de la formation des étoiles. Ceci le place dans le groupe des éléments traces au sein de l'univers.

1.4 Caractéristiques physico-chimiques générales

Le bore est un élément métalloïde à l'instar du silicium, de l'arsenic et du germanium. Il est de numéro atomique 5 et de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$. Il possède par conséquent une orbitale vide, ce qui lui confère une grande affinité pour les éléments riches en électrons capables de combler cette lacune. Ainsi, le bore est, dans l'hydrosphère ainsi que la lithosphère, presque exclusivement lié à des atomes d'oxygène en complexes trivalents ou tétravalents. C'est cette particularité qui lui octroie une diversité proche du carbone. De plus, son emplacement stratégique au sein de la classification de Mendeleïev lui octroie à priori des caractéristiques semblables au carbone et au silicium, respectivement deux représentants majeurs du compartiment biologique et minéral. Le bore fait également partie du groupe IIIa avec l'aluminium, le gallium, l'indium et le thallium. A l'inverse des autres éléments de ce groupe, la forme métallique du bore (B^{3+}) n'existe pas dans la nature (Power and Woods, 1997). Ceci est dû à sa petite taille qui rend très difficile l'arrachage d'électrons de son noyau. Le bore est un élément réfractaire à l'état de métal, peu abondant et volatile lorsqu'il est lié à l'oxygène. Il est principalement rencontré dans la nature à l'état solide et dispose d'une température de fusion de 2075°C et d'ébullition de 4000°C .

Le bore possède deux isotopes stables dans la nature, le ^{10}B et ^{11}B , avec des abondances respectives de 19.9% et 80.1%. C'est la différence de masse relative entre ses deux isotopes qui va être à l'origine de la grande gamme de fractionnement isotopique durant les processus chimiques. De manière générale, le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ peut varier de 3.9 à 4.3 mais pour une question de lisibilité, ce rapport est exprimé comme sa déviation exprimée en pour mille (‰) par rapport à un échantillon d'acide borique provenant de la National Institute of Standards and Technology dont le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ est de 4.0437 (Eq I-1).

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}_{\text{NIST SRM 951}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Eq I - 1}$$

La gamme de variations des rapports isotopiques du bore en milieu naturel est l'une des plus importantes (environ 100‰) et surpasse de loin celle d'autres isotopes stables tels que le calcium, le silicium ou le cuivre (Schmitt et al., 2012a) (figure I-1). Cette particularité est due à la différence de masse relative extrêmement forte de ses isotopes (environ 10%) qui, à l'instar d'autres éléments (Li, C, O...), provoque des gammes de fractionnement très élevées.

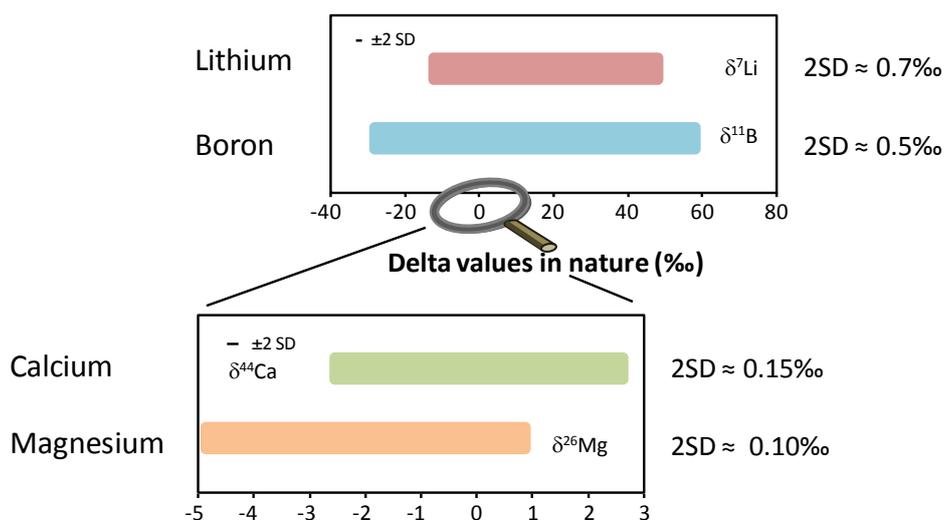


Figure I-1 : Amplitudes de variations et reproductibilités associées des isotopes de Li, B, Ca et Mg durant les processus de surface (Schmitt et al., 2012a).

La discrétisation de cette large variation met en évidence que la végétation ainsi que les minéraux du sol sont deux composantes majeures des signatures isotopiques observées dans l'environnement (figure I-2). De plus, leurs gammes de fractionnement isotopiques sont relativement distinctes l'une de l'autre, plaçant encore une fois le bore dans une situation à priori idéale pour l'étude des échanges de matières entre les sols et les plantes.

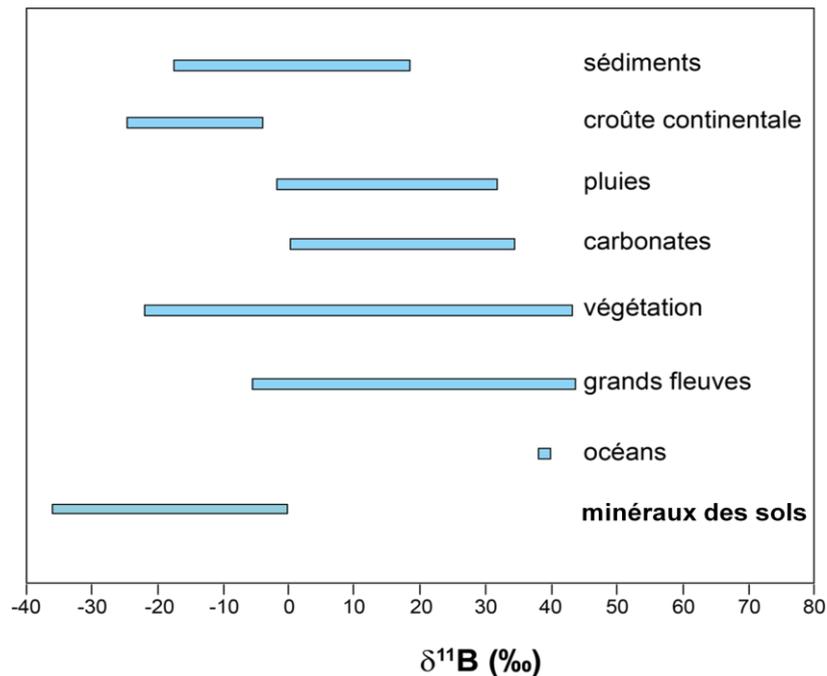


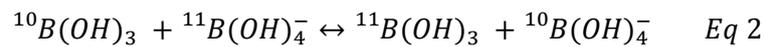
Figure I-2 : Amplitude des variations isotopiques du bore dans les différents compartiments terrestres (Voinot, 2012).

1.5 Caractéristiques physico-chimiques en solution

La solubilité du bore est de l'ordre de 50 g.L^{-1} à 20°C , ce qui le classe dans la catégorie des éléments très solubles. Une fois mis en solution, il va principalement se retrouver sous la forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$, ou d'ion borate, $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Ce couple acide faible / base faible a une constante de dissociation de 5.89×10^{-10} , soit un pKa de 9.23 à 25°C dans un milieu infiniment dilué (Billo, 1985). Cette valeur peut évoluer en fonction de la température ou de la salinité de l'eau pour atteindre une valeur de 8.597 dans l'eau de mer à 25°C (Dickson, 1990). Il est intéressant de noter qu'à l'inverse

d'autres cations, l'hydrolyse de l'acide borique provoque une augmentation de sa coordination puisque ce dernier est considéré comme un fort acide de Lewis.

La différence de structure entre l'acide borique et l'ion borate donne lieu, en milieu aqueux, à la réaction d'échange isotopique suivante (Eq 2).



La constante d'équilibre de cette réaction, notée α , prédit une signature isotopique en solution contrôlée par la répartition relative des espèces trigonales ($\text{B}(\text{OH})_3$), qui vont accumuler l'isotope lourd, et tétraédriques ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) qui vont accumuler l'isotope léger. Cette constante a été évaluée à 1.017 par Kakihana et al. (1977) puis revue récemment à 1.0308 par Klochko et al. (2006) et. Ceci signifie que la composition isotopique de l'acide borique est 30.3‰ supérieure à celle de l'ion borate.

1.6 Spéciation minérale

A l'instar de son comportement en solution, le bore se présente sous deux formes dans les minéraux, à savoir la forme trigonale (BO_3) ou la forme tétraédrique (BO_4). Pour des raisons énergétiques, l'isotope lourd du bore se concentre dans la forme trigonale tandis que l'isotope léger se concentre dans la forme tétraédrique (Lemarchand et al., 2005). Au niveau structural, le bore est généralement de coordinance tétraédrique dans les solides (Anovitz and Grew, 1996) ce qui implique que son incorporation depuis la solution environnante induit un fractionnement isotopique dépendant du pH résultant en un enrichissement en isotope léger dans la phase solide. Ce type de réaction a été observé dans les phyllosilicates, où le bore se substitue au silicium (Williams and Hervig, 2005). Toutefois, il a également été démontré que le bore peut être piégé dans d'autres sites minéraux tels que les sites interfoliaires de certains phyllosilicates (Williams et al., 2001) ou encore les sites trigonaux des plagioclases par le biais d'une substitution de l'aluminium (Icenhower et al., 2008). Ces différences de composition isotopique entre sites tétraédriques et trigonaux ont tendance

à s'atténuer si l'incorporation du bore lors de la formation du minéral se fait à haute température. Ainsi, les tourmalines montrent un fractionnement isotopique situé entre 9‰ et 2‰ à des températures allant respectivement de 350°C à 800°C (Palmer et al., 1992) tandis que des argiles formées à température ambiante montrent une différence de composition isotopique proche de 30‰ (Palmer et al., 1987).

Les compositions isotopiques du bore dans les minéraux phyllosilicatés peut présenter de grandes différences selon les sites cristallographiques et témoignent alors d'une incorporation du bore à partir de différents liquides aqueux ou magmatiques. Ainsi, Voinot et al. (2013) a récemment démontré que la composition isotopique du bore interfoliaire de la biotite de Bancroft est très supérieure à celle du bore structural de près de 80‰. Ces résultats sont en accord avec d'autres études mettant en évidence la composition isotopique plus lourde du bore des sites interfoliaires comparé à celle des sites structuraux (Williams et al., 2007).

2 Le cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes

2.1 *Apport de la géochimie isotopique à la compréhension des cycles biogéochimiques globaux*

La géochimie isotopique est un outil dont le but est le traçage, à l'aide d'isotopes, de sources ou mécanismes naturels. Cette discipline est devenue prépondérante au cours des 30 dernières années et un très grand nombre de publications ont été réalisées sur ces problématiques. Ainsi les isotopes radiogéniques ont pu mettre en évidence des phénomènes de mélange des solutions de sol provenant de différentes sources minérales (Capo et al., 1998; Stille et al., 2012) ou encore le type de réaction minérale (transformation et dissolution) ayant lieu lors de l'altération (Taylor et al, 2000). A cet engouement, il faut ajouter le développement récent d'isotopes stables « non traditionnels » (Li, B, Ge, Cd, Cu, Ca...) pour l'étude des interactions eau-roche des systèmes continentaux (Cornelis et al., 2010; Fantle and DePaolo, 2004; Lemarchand et al., 2012; Lemarchand et al., 2004; Opfergelt and

Delmelle, 2012; Schmitt et al., 2012b; Wiederhold et al., 2006). Aujourd'hui, les études mettant en jeu des isotopes stables ont grandement aidé à la détermination des dynamiques de dissolution et de précipitation, des transferts de matière entre les minéraux primaires et secondaires et des différentes étapes de formation des sols (Fantle and DePaolo, 2004; Lemarchand et al., 2012). Certaines études mettant en jeu ces outils se sont aussi concentrées sur les interactions sol-plante (Schmitt et al., 2012b).

2.2 Le cycle du bore à l'échelle globale

Les différents réservoirs de bore terrestres ont été établis lors d'une précédente thèse (Fig I-3, Voinot, 2012) à partir des concentrations moyennes fournies par Leeman and Sisson (1996) pour la croûte continentale et Fogg and Duce (1985) pour l'atmosphère. A cela s'ajoute les différents flux déterminés par Park and Schlesinger (2002) depuis une compilation de données fournies dans d'autres études. Ainsi, la croûte continentale constitue le réservoir majeur de bore avec détient plus de 70% du bore terrestre. A titre de comparaison, le manteau et la croûte océanique ne constitue respectivement que 12% et 15% du bore terrestre. Enfin, les océans ne constituent que 2% du bore terrestre avec une concentration de $4.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et l'atmosphère représente bien moins de 1% du bore total. Concernant les flux, le cycle biologique semble être le plus important d'entre eux avec 4.8 Tg B.an^{-1} , loin devant l'altération de minéraux ($0.19 \text{ Tg B.an}^{-1}$). Les apports atmosphériques dissous et particulaires semblent être une source importante de bore aux différents écosystèmes avec un flux combiné variant de 4.3 à 5.7 Tg B.an^{-1} . Néanmoins, il est important de noter que la majeure partie de ces flux ont lieu au dessus des océans. Ainsi, seul 17.5 à 23.5% de ce flux n'atteint les écosystèmes terrestres avec un flux similaire pour les pluies et les dépôts de poussières atmosphériques d'environ 0.5 Tg B.an^{-1} . Le flux de bore issus des grands fleuves correspond à celui des pluies combiné au flux d'altération au niveau des écosystèmes terrestres, ce qui tend à prouver que ces écosystèmes semblent être à l'état stationnaire à l'échelle globale. De plus, l'étude de Park and Schlesinger (2002) met également en avant l'impact de l'homme sur le cycle biogéochimique global du bore avec des

émissions dues aux feux de forêt et à la combustion de charbon variant entre 0.46 et 0.63 Tg B.an⁻¹. Ces derniers ne prennent néanmoins pas en compte l'impact d'autres pratiques anthropiques potentiellement polluantes tel que la fertilisation agricole.

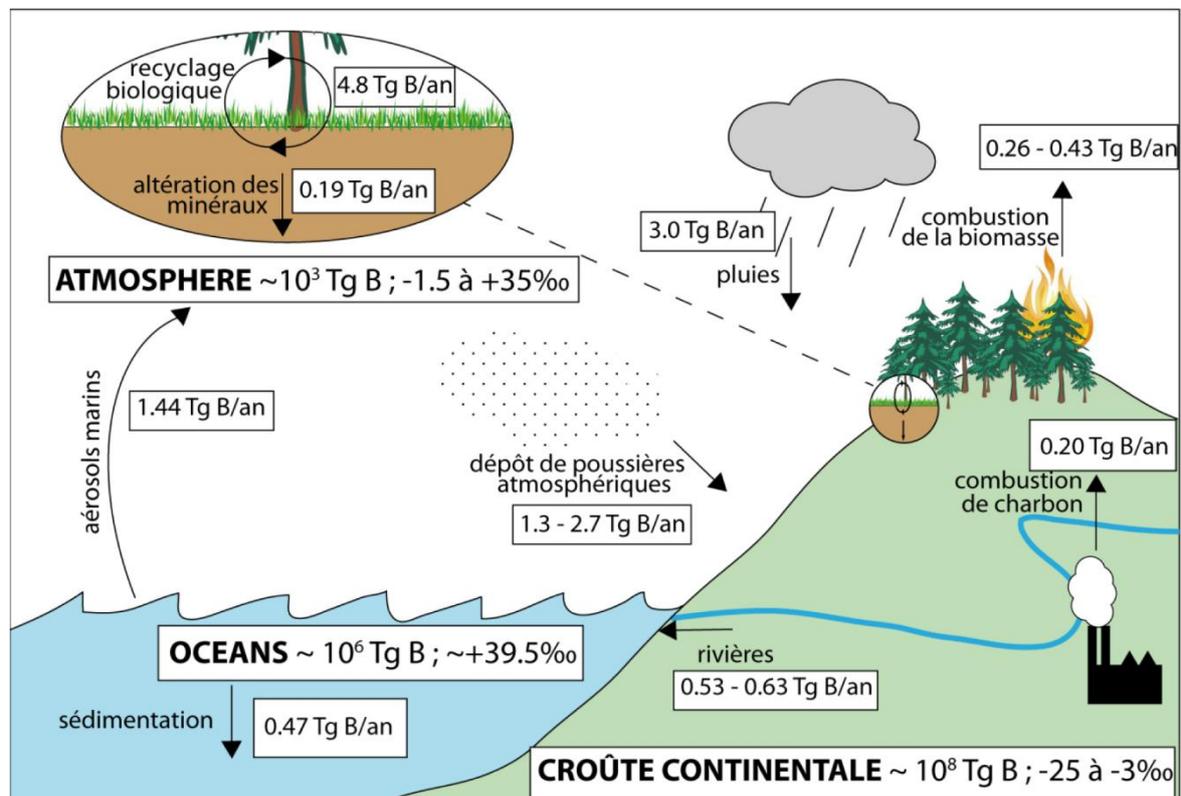


Figure 1-3 : Schéma du cycle biogéochimique du bore à l'échelle de la Terre (Voinot, 2012).

Au final ces résultats sont en accord avec d'autres études réalisées à plus petite échelle qui montrent le rôle prépondérant du recyclage biologique comparé au flux d'altération et atmosphérique (Cividini et al., 2010). De plus, l'importance des intrants atmosphériques ont également été mis en évidence dans une étude qui stipule que près de 20% du bore dissous dans les rivières proviendrait des pluies (Lemarchand and Gaillardet, 2006).

2.3 Étude des cycles à l'échelle des écosystèmes forestiers.

Comme cela a été dit précédemment, les écosystèmes forestiers sont des écosystèmes sensibles car généralement développés sur des sols pauvres. Ces écosystèmes sont également sous

une forte pression liée à une exportation de biomasse massive par des phénomènes de pluies acides (Sverdrup et al., 2006). Ce constat nous pousse donc à comprendre les cycles biogéochimiques des différents éléments nutritifs au sein de ces écosystèmes afin de garantir leur durabilité.

Les cycles biogéochimiques peuvent être divisés en trois composantes : (1) le cycle biochimique, (2) le cycle biologique et (3) le cycle géochimique. Le cycle biochimique correspond à la translocation interne des éléments au sein de la plante, en général des compartiments âgés vers les compartiments jeunes. Le cycle biologique correspond au prélèvement et au recyclage des éléments par la végétation au sein de l'écosystème (chute de litière, récréation, prélèvement racinaire, minéralisation ...). Enfin, le cycle géochimique correspond aux échanges entre l'écosystème et le milieu extérieur. Il englobe les apports atmosphériques, l'altération des minéraux du sol, le drainage des éléments via les solutions et l'exportation de biomasse.

Il existe deux types d'apports externes dans les écosystèmes non amendés, à savoir les apports via l'atmosphère (dissous et particulaires) et les éléments issus de l'altération des minéraux. Bien que l'altération représente souvent le principal moteur des apports en nutriments au sol (Gobran et al., 2005), il existe des cas dans lesquels les apports atmosphériques représentent la source majeure d'éléments d'un écosystème (Lequy et al., 2012a). Ces deux flux d'entrée du cycle biogéochimique sont en compétition pour le développement de l'écosystème avec deux flux de sortie : les eaux de drainage ainsi que l'exportation de biomasse. Enfin, la végétation prélève, stocke et recycle une partie des nutriments contenus dans cet écosystème. Le schéma conceptuel du cycle des éléments dans un écosystème forestier est résumé en figure I-4. Dans les écosystèmes forestiers, les éléments nutritifs sont par conséquent échangés entre plusieurs compartiments à savoir le sol, les solutions de sol, la végétation, la matière organique, l'atmosphère et les minéraux (Ranger and Turpault, 1999). C'est bien la caractérisation de ces échanges au sein des écosystèmes qui constitue un réel défi puisque ces derniers sont contrôlés par des mécanismes ainsi qu'une cinétique

différente. Il est donc indispensable de mettre en exergue les sources et mécanismes majeurs de chaque flux et réservoir.

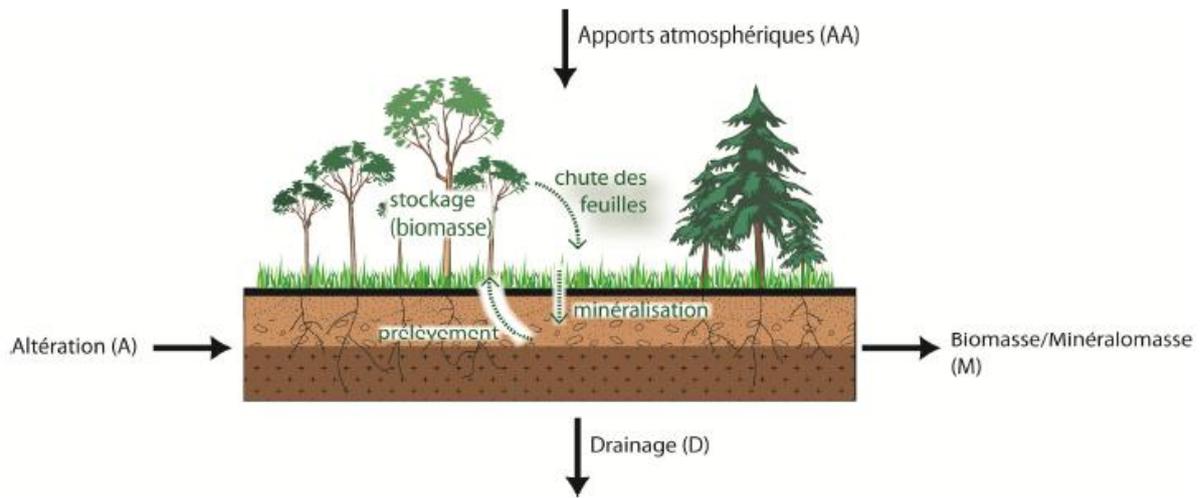


Figure I-4 : Modèle de cycle biogéochimique en écosystème forestier (Ranger and Turpault, 1999).

Dans ce contexte, la durabilité des écosystèmes se définit par des flux d'entrée de nutriments supérieurs ou égaux aux flux de sorties. Ainsi, en connaissant les différents flux d'entrée et le flux de sortie par drainage, les sylviculteurs peuvent adapter l'exportation de biomasse/minéralomasse afin de ne pas provoquer un appauvrissement progressif de l'écosystème.

2.4 Le bore dans l'atmosphère

Les apports atmosphériques et le flux issu de l'altération correspondent aux entrées du cycle biogéochimique d'un écosystème non amendé. Déterminer ces apports permettent de déconvoluer les différentes sources de nutriment au cycle et ainsi caractériser les mécanismes qui gouvernent les échanges entre les différents compartiments environnementaux. Ces intrants atmosphériques apportent également le flux hydrique indispensable à toutes les réactions qui régissent les cycles biogéochimiques. Ils regroupent les éléments dissous dans les pluies, les dépôts secs et occultes ainsi que les particules ($>0.45\mu\text{m}$) captés par la canopée.

2.4.1 *Les apports atmosphériques dissous*

Les apports atmosphériques dissous correspondent à la fraction inférieure à 0.45µm des pluies. Peu de choses sont connues sur ces derniers alors qu'ils contrôlent grandement la recharge hydrique souterraine (Millot et al., 2007; Widory et al., 2005). Au delà des apports vis-à-vis de la gestion pérenne des ressources hydrologiques que peuvent apporter les études sur les pluies (Millot et al., 2010), déterminer les flux ainsi que les compositions chimiques des différentes pluies pourraient nous fournir des informations quant à la dispersion des éléments ainsi que leur potentiel impact sur les écosystèmes. Par exemple, il a récemment été démontré que les dépôts atmosphériques dissous, avec l'altération, sont responsables d'environ 90% +/- 20% des flux de cations basiques (Ca, Mg et K) dans des écosystèmes forestiers européens (Lequy et al., 2012b).

Le bore dans l'atmosphère est présent sous deux formes : gazeuse (90% - 95%) et particulaire (5% - 10%) (Fogg and Duce, 1985). Dans les apports atmosphériques dissous, les concentrations en bore peuvent varier sur trois ordres de grandeurs, à savoir de 0.2ppb à 385ppb pour les valeurs les plus extrêmes (Chetelat et al., 2005; Cividini et al., 2010; Eisenhut and Heumann, 1997; Fogg and Duce, 1985; Millot et al., 2010; Miyata et al., 2000; Rose-Koga et al., 2006; Rose et al., 2000). Toutefois, la plupart des études affichent des concentrations plutôt situées entre 0.5ppb et 20ppb (Chetelat et al., 2005; Cividini et al., 2010; Millot et al., 2010; Rose-Koga et al., 2006; Rose et al., 2000). Par conséquent, bien que l'atmosphère soit un réservoir mineur de bore sur Terre, elle reste une source locale majeure pour les rivières et nécessite donc d'être quantifiée (Rose-Koga et al., 2006). La variabilité observée sur les teneurs se reflète également sur les signatures isotopiques qui s'échelonne entre -12.8‰ et +45‰ (Chetelat et al., 2005; Cividini et al., 2010; Eisenhut and Heumann, 1997; Fogg and Duce, 1985; Millot et al., 2010; Miyata et al., 2000; Rose-Koga et al., 2006; Rose et al., 2000).

De manière générale, sels marins, particules biogènes, émissions anthropiques et particules issues de la croûte continentale constituent les principales sources en nutriments des eaux de pluie

(Chetelat et al., 2005). A cela, il faut ajouter des facteurs tels que la distance du site d'échantillonnage par rapport à l'océan ou encore l'origine des masses d'air comme paramètres contrôlant majoritairement les différentes contributions observées dans les eaux de pluie (Millot et al., 2010). Toutefois, jusqu'à ce jour, les puits et sources de bore dans l'atmosphère sont sujets à discussion (Chetelat et al., 2005). Il est en effet difficile de soutenir l'idée d'une contribution majeure de l'eau de mer via un mécanisme de dissolution de particules comme affirmé par Fogg and Duce (1985) ou Andersson et al. (1994) au vu des très larges variations isotopiques de la pluie comparée à celle de l'eau de mer (+39.5‰). Les très hautes signatures observées dans les pluies s'expliqueraient par des processus d'évaporation-condensation qui pourrait produire une phase gazeuse dans l'atmosphère avec une composition isotopique plus lourde que l'eau de mer initiale, ce qui impliquerait une contribution en bore marin majeure (Chetelat et al., 2005; Rose-Koga et al., 2006). Néanmoins, les explications quant aux signatures isotopiques plus faibles diffèrent légèrement d'un auteur à l'autre. Rose-Koga et al. (2006) propose un lien direct avec la Global Meteoric Water Line (Craig, 1961) qui lie les isotopes de l'hydrogène à ceux de l'oxygène lors des processus d'évaporation-condensation dans l'atmosphère. Cette relation repose sur un modèle de distillation de Rayleigh qui, appliqué aux isotopes du bore, produit une décroissance progressive de la signature isotopique des pluies. Cette dernière implique un fractionnement considérable entre la phase liquide et gazeuse contenant le bore. Combinée à cette distillation de Rayleigh, vient s'ajouter une influence de différents aérosols et particules terrestres qui vont, eux aussi, diminuer la signature isotopique des apports atmosphériques dissous. Chetelat et al. (2005) justifient les signatures isotopiques les plus basses observées en Guadeloupe, par un apport anthropique issu de la combustion de biomasse uniquement. Il évalue toutefois la contribution du bore marin à plus de 80%. A l'inverse, Millot et al. (2010) détermine qu'à Orléans, la dissolution de particules marines n'est pas la source majeure de bore observée dans les pluies (entre 20% et 30%) et que cette dernière diminuerait en fonction de la distance de la côte. Le bore proviendrait alors principalement de poussières continentales et/ou d'une pollution anthropique. Finalement, ces études mettent en évidence une contribution de bore

marin certaine, mais qui diffère d'un site à l'autre, même entre les sites de bord de mer. A cela s'ajoute l'existence admise d'une autre source, naturelle ou anthropique, issue des continents.

2.4.2 *Les apports atmosphériques particuliers*

Les apports particuliers correspondent à la fraction supérieure à $0.45\mu\text{m}$ des apports atmosphériques globaux et sont principalement composés de poussières sahariennes, de cendres volcaniques ainsi que des poussières issues de l'érosion des sols par les activités humaines (tillage, excavation, sols agricoles, etc...). A l'image des apports atmosphériques dissous, les contributions relatives de chaque source dépendent principalement de la localisation géographique du site étudié. Ainsi, il a été démontré par Lequy et al. (2012b) que la contribution saharienne devient minime comparée à celle due à l'érosion régionale des sols tempérés lorsque l'on s'éloignait de la côte méditerranéenne. Ce constat est également valable pour les cendres volcaniques puisqu'aucun dépôt cendré issu du volcan islandais Eyjafjallajökull n'a été observé sur le site de Montiers (Lequy et al., 2013a). Les particules atmosphériques sont déposées selon trois mécanismes différents (Branford et al., 2004).

- Déposition sèche par temps sec.
- Déposition humide durant les épisodes pluvieux.
- Déposition occulte par transfert de particule depuis des gouttes de brouillard.

Il est toutefois supposé que les dépôts particuliers sont principalement déposés lors d'épisodes pluvieux (Prospero et al, 1987). Ces taux de déposition dépendent principalement de (1) leur concentration dans l'atmosphère, (2) des conditions météorologiques et (3) des propriétés des surfaces de dépôt (Lequy et al., 2012b). Plusieurs études se sont déjà focalisées sur la contribution environnementale des dépôts particuliers en démontrant par exemple leur contribution à la formation des sols ou au maintien de leur pouvoir tampon (Lequy et al., 2012a). Certaines études ont également montré que les particules atmosphériques contribuaient largement au pool de nutriment

des forêts situées dans différents écosystèmes. Toutefois, peu d'études se sont focalisées sur la quantification et le suivi long terme de ces apports (Pett-Ridge et al., 2009; Soderberg and Compton, 2007) et leur rôle dans des écosystèmes forestiers tempérés reste encore peu connu (Lequy et al., 2012b). Parmi ces études, Lequy et al. (2013b, 2014a) ont démontré que les apports atmosphériques particuliers étaient capables d'augmenter la fertilité des sols forestiers et ce, bien que ces particules constituaient un flux relativement faible en nutriment. Il a ainsi été démontré que la balance des nutriments, souvent négative, des sols forestiers est largement modifiée en prenant en compte les apports atmosphériques particuliers. Ces derniers apportent principalement du calcium, potassium et magnésium jusqu'à respectivement 29%, 19% et 30% des apports totaux (Lequy et al., 2012b) ainsi que jusqu'à 50% des apports atmosphériques pour le phosphore. A ce jour, aucune donnée de bore sur les dépôts atmosphériques particuliers n'existe dans la littérature à l'exception d'une évaluation réalisée par Park and Schlesinger (2002) à l'échelle globale (1.3 – 2.7 Tg B/an). Pourtant, la production de données de bore sur ces dépôts solides semble par conséquent indispensable afin de (1) déterminer différentes sources de bore dans l'atmosphère, (2) renforcer les connaissances sur le(s) lien(s) entre les apports atmosphériques dissous et particuliers et (3) établir un bilan complet des flux d'entrées de bore dans l'écosystème.

Au final, des questions subsistent quant à la dynamique du bore dans l'atmosphère, tant au niveau dissous que particulaire :

- *Quelles est l'évolution annuelle des concentrations et compositions isotopiques en bore dans les apports atmosphériques ?*
- *Quelles sont les flux de bore issus des apports atmosphériques dans les écosystèmes forestiers terrestres ?*
- *Quelles proportions de B atmosphérique arrivent sous forme dissoute et sous forme de poussière ?*
- *Quelles sont les sources du bore atmosphérique ?*

2.5 Le bore dans le sol

Le bore d'un sol provient essentiellement de l'altération de la roche mère, de la dégradation de la matière organique ainsi que, dans une moindre mesure, des dépôts atmosphériques particuliers. A ces sources solides, il faut également ajouter les différents apports dissous qui seront retenus par le sol via des phénomènes de sorption (Goldberg, 1997; Goldberg and Su, 2007; Lemarchand et al., 2005, 2007; Tossell, 2006). L'influence de chaque source étant variable d'un sol à l'autre mais également au sein même de ce dernier, elles vont induire une grande variabilité de teneur allant de quelques ppm à quelques centaines de ppm. A l'inverse, les compositions isotopiques des sols sont relativement basses mais très stables si nous considérons le sol global ou les phases minérales grossières (Lemarchand et al., 2012; Noireaux et al., 2014; Spivack et al., 1987).

Plusieurs questions se posent concernant le bore dans les sols. La première concerne le niveau d'optimum de fertilité. En effet, une forte teneur en bore d'un sol n'est pas forcément synonyme de bon fonctionnement d'un écosystème puisque c'est la capacité d'un sol à solubiliser le bore qu'il contient qui permet un développement biologique adéquat et non la seule teneur du sol. Dans ce contexte, le cycle biologique et plus particulièrement la dégradation de la matière organique est considérée comme l'un des processus majeurs (Cividini et al., 2010) puisque les minéraux les plus riches en bore, comme la tourmaline, sont également les plus résistants à l'altération et n'apportent donc que peu de bore dans les solutions de sol. Paradoxalement, certaines phases minérales argileuses sont enrichies en bore (jusqu'à 100ppm comparé à la croûte continentale d'une teneur moyenne de 10ppm) et peuvent par conséquent aussi constituer une source majeure de bore au sol. Dans ce contexte, Lemarchand et al. (2012) a montré que c'est la fraction argileuse qui contrôle la dynamique du bore dans un sol forestier. Cet enrichissement du bore dans les argiles vis-à-vis du minéral parent constitue, aujourd'hui encore, une autre grande question sur la dynamique du bore dans les sols. En effet, comment un élément décrit comme très soluble peut se retrouver très enrichi dans les phases argileuses, sensées concentrer des éléments moins solubles? De plus, les

phyllosilicates en cours de transformation dans les sols (mica → vermiculite) tendent à perdre leur bore rapidement (Voinot, 2012). Ceci place les minéraux secondaires non altérés comme un sous-réservoir de bore dans les sols. Il a été suggéré que cet enrichissement provienne de l'adsorption du bore marin par une combinaison de plusieurs étapes de déposition et d'altération (Palmer et al., 1987; Spivack et al., 1987; Williams and Hervig, 2005). Lemarchand et al. (2005) proposent que les phénomènes de sorption sur la matière organique contribuent également à cet enrichissement dans le complexe argilo-humique. Au final, les interactions eau-sol semblent être la clé de la dynamique du bore au sein des sols.

2.5.1 Adsorption

En premier lieu, les réactions d'adsorption constituent un mécanisme conditionnant majoritairement le comportement du bore dans les sols. En effet, la spéciation du bore en solution lui confère une grande réactivité par rapport à des surfaces adsorbantes tels que les oxyhydroxydes (Fe, Mn ou Al) ou encore la matière organique (Lemarchand et al., 2002; Lemarchand et al., 2005, 2007; Majidi et al., 2010; Peak et al., 2003; Su and Suarez, 1995; Tossell, 2006). Ces réactions d'adsorption / désorption sont dépendantes du pH et induisent un fractionnement isotopique dû à la spéciation du bore dans la solution environnante (Lemarchand et al., 2005, 2007; Spivack et al., 1987; Tossell, 2006). Il a ainsi été démontré que le phénomène d'adsorption sur les acides humiques induit un enrichissement en isotope léger dans la phase solide. Ce dernier se traduit par une signature isotopique 25‰ plus basse que la celle de la solution environnante pour des pH allant de 5 à 9. Concernant l'adsorption sur les surfaces minérales, le fractionnement isotopique peut varier. Pour la goethite, de -40 à 0‰ pour des pH allant respectivement de 8 à 10, tandis que pour la birnessite, ce dernier évolue de -15‰ à pH 8 à +25‰ à pH 11 (Lemarchand et al., 2007). Cette différence de dynamique lors des réactions de sorption peut s'expliquer par la spéciation du bore qui, dans la goethite, forme principalement des complexes tétraédriques (enrichis en ^{10}B) tandis que dans la birnessite, le bore forme principalement des complexes trigonaux (enrichis en ^{11}B) (Lemarchand et

al., 2007). Plus rarement, des complexes polymérisés de bore adsorbé sur les surfaces minérales ont été observées (Su and Suarez, 1995). A l'instar des minéraux, les fractionnements isotopiques observés lors de ces réactions de sorption sur la matière organique ne dépendent pas seulement du pH ou de la spéciation du bore en solution mais également de la distribution ainsi que de la structure des complexes de bore formés à la surface des solides (Lemarchand et al., 2005, 2007; Tossell, 2006). Ainsi, l'adsorption sur des acides humiques peut provoquer des fractionnements allant de -20‰ à -50‰ selon la géométrie des sites réactifs présent sur les surfaces.

Bien comprendre ces réactions de sorption et des fractionnements isotopiques associés ont beaucoup d'intérêt dans la compréhension et la caractérisation des cycles biogéochimiques terrestres puisqu'elles nous permettent de comprendre les mécanismes à l'origine de la dynamique du bore dans les solutions de sol et pendant la minéralisation de la matière organique.

2.5.2 *Altération*

Dans un second temps, la compréhension des processus d'altération des minéraux silicatés dans les sols est primordiale dans de nombreuses disciplines (géologie, écologie, agronomie ou pédologie). Les flux issus des processus d'altération constituent souvent la plus importante source de nutriment comparé aux apports atmosphériques. Toutefois, la détermination des mécanismes qui contrôlent les flux et les bilans d'altération qui en découlent est extrêmement complexe. Le sol est un milieu hétérogène et la grande diversité minéralogique (minéraux primaires, secondaires, oxyhydroxydes, ...), biologique (exsudats racinaires, activité des microorganismes, ...) et hydrologique qui y règne constitue autant de facteurs susceptibles de venir influencer les réactions d'altération à diverses échelles temporelles et spatiales. Au niveau minéralogique, les minéraux des sols sont souvent en cours d'altération ce qui se traduit par la présence de minéraux secondaires (oxyhydroxydes, phyllosilicates, ...), ce qui peut diminuer leur réactivité (Daval et al., 2011). Dans un autre contexte, il a également été démontré que certains minéraux secondaires (oxyhydroxydes) pouvaient subir des cycles de dissolution-précipitation à l'échelle saisonnière (Collignon et al., 2011).

Ces cycles vont également venir modifier les bilans d'altération. L'influence biologique sur l'altération est également non négligeable. Tout d'abord, les exsudats racinaires ou autres fluides altérants sécrétés par les micro-organismes (acides, ligands, ...) peuvent modifier les mécanismes et vitesses de dissolution des minéraux du sol (Berthelin, 1983; Hinsinger et al., 1992). Dans ce contexte, il a récemment été démontré que la rhizosphère, une zone biologiquement très active du sol, est responsable de plus de 50% du flux d'altération d'un sol acide alors qu'elle ne représente que 1% du sol global (Calvaruso et al., 2007).

Plusieurs études se sont focalisées sur le comportement du bore pendant l'altération. Ainsi, Rose et al. (2000) ont pu mettre en évidence que le signal isotopique ainsi que les teneurs en bore d'une rivière himalayenne dépendaient fortement des différentes conditions d'altération des silicates (dissolution congruente et non congruente). De la même manière, Cividini et al. (2010) mettent en exergue une contribution nette des interactions entre les masses d'eaux profondes du bassin versant et leur encaissant en démontrant que près de 50% du flux de bore observé à l'exutoire est issu de réactions d'altération chimique du socle rocheux qui se produisent le long du trajet profond de l'eau tandis que l'autre moitié provient des flux d'altération ayant lieu dans le premier mètre de sol. Au niveau mécanistique, il semblerait que la composition isotopique du bore en solution soit contrôlée par le pH de la solution ainsi que de la nature de l'agent altérant (Voinot et al., 2013), du type de minéral (Voinot et al, in prep) ou encore des réactions de sorption entre les phases liquides et solides d'un sol (Lemarchand et al., 2005, 2007). Au delà des implications au niveau de la caractérisation des mécanismes régissant la libération du bore à partir de minéraux primaires (ou secondaires) et de sa quantification, ces études placent le bore en tant que traceur des réactions d'altération au niveau structural. Ainsi, il serait sensible aux réactions de dissolution/transformation des micas (Voinot et al., 2013), à la congruence d'une dissolution minérale (Rose et al., 2000) ou permettrait encore de faire la distinction entre les flux d'éléments liées à la phase ancienne d'altération hydrothermale et ceux, plus modernes, de la formation des sols à proprement parler (Lemarchand et al., 2012). Par ailleurs, les isotopes du bore semblent s'équilibrer dans les minéraux

du sol sans qu'il n'y ait nécessairement de la dissolution. Les mécanismes à l'origine de ce comportement restent néanmoins à élucider (Voinot et al, in prep).

2.5.3 *Dégradation de matière organique*

Dans les écosystèmes forestiers terrestres, plus de 90% de la production primaire retourne au sol sous forme de litière (Swift et al., 1979). Cette dernière va alimenter les chaînes trophiques de second niveau (décomposeurs et consommateurs type champignons et bactéries) qui assurent la transformation de la matière organique dans deux directions : la minéralisation et l'humification (Mangenot, 1980). La dégradation de la matière organique, ou minéralisation, est un procédé fondamental dans les cycles biogéochimiques des éléments des écosystèmes forestiers (Witkamp, 1971). Certains nutriments pouvant être limitant dans les écosystèmes terrestres non amendés, le recyclage interne devient essentiel au bon fonctionnement des écosystèmes et la décomposition de la matière organique joue un rôle majeur dans ce processus (Pardo et al., 1997). Cette minéralisation des humus est un processus extrêmement long, pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines d'années avant accomplissement (Berg, 2000; Parton et al., 2007). Il est généralement admis que la dégradation de la litière se réalise en trois phases, à savoir : (1) une perte des éléments solubles par contact avec l'eau (sucres simples, cations basiques, etc...) suivi par (2) une attaque progressive par la micro et macrofaune des composés plus élaborés tels que les polysaccharides pariétaux (cellulose, hémicellulose, composés pectiques) et enfin (3) une dégradation lente et incomplète des composés ligneux. De nombreux facteurs biotiques (microfaune, macrofaune, ...) ou abiotiques (climat, température, humidité, ...) peuvent influencer les taux et vitesse de dégradation mais les principaux retenus sont le climat, les caractéristiques chimiques de la litière, celles du sol et les organismes qu'il contient (Berg, 2000; Loranger et al., 2002; Lorenz et al., 2004; Parton et al., 2007; Swift et al., 1979). Ainsi, parmi les différents modèles existants, Berg (2000, 2014) propose que la première phase de dégradation soit contrôlée par le climat et les nutriments facilement assimilables. Dans un deuxième

temps, les composés ligneux, plus difficiles à dégrader, vont influencer la vitesse de minéralisation. Enfin, cette vitesse devient quasi nulle et la perte de masse se rapproche d'une valeur asymptotique.

L'influence du bore sur la dégradation de la matière organique est relativement peu connue. Toutefois, certaines hypothèses sont émises depuis les connaissances sur sa biochimie dans les végétaux. A cela s'est ajouté quelques rares études (Lehto et al., 2010a; Lehto et al., 2010c) mettant ainsi en évidence les lacunes de la communauté scientifique sur ce sujet. Néanmoins, il a récemment été démontré que le bore pouvait aussi avoir une influence sur la dégradation de la matière organique en augmentant la lignification (Berg and McClaugherty, 2003; Lehto et al., 2010a; Lehto et al., 2010c) ainsi que la rétention d'éléments solubles tels que les cations basiques (Lehto et al., 2010a; Lehto et al., 2010c). Paradoxalement, Lehto et al. (2010c) a également démontré que le bore pouvait accélérer les premiers stades de la dégradation pendant la première année suivant la chute de litière mais aucun mécanisme à l'origine de ce phénomène n'a encore été proposé. Une fois la litière déposée, c'est bien la spéciation du bore dans la feuille, conséquence directe de son apport par le sol, qui va déterminer son comportement durant la minéralisation (Lehto et al., 2010a; Lehto et al., 2010c). Le bore ne serait pas redistribué dans les parties pérennes de la plante durant la sénescence et aura même tendance à s'accumuler dans la feuille expliquant donc la libération du bore par la plante dans son environnement dès le début de la minéralisation (Lehto et al., 2010b; Ruuhola et al., 2011). Il est possible que, dans des conditions optimales de développement, une grande fraction du bore ne soit pas liée à la paroi cellulaire (González-Fontes et al., 2008; Kobayashi et al., 1996; O'Neill et al., 2001; Saleem et al., 2011) et soit donc très soluble (Lehto et al., 2010c). Les mécanismes à l'origine de ce comportement restent toutefois à élucider. Aucune donnée n'a encore été déterminée.

En somme, beaucoup de travaux se sont focalisés sur le bore et sa dynamique dans les sols. Néanmoins, peu de ses travaux ont été appliqués sur le milieu naturel et par conséquent, beaucoup de questions subsistent dans le cadre de cette thèse :

- *Quels sont les stocks de bore dans les sols ?*
- *Quels sont les mécanismes majeurs de libération du bore dans les sols ?*
- *Quelle est la dynamique du bore au sein des sols ?*
- *Quelle est l'influence du type de sol sur la dynamique du bore ?*

2.6 Le bore dans les plantes

2.6.1 Biochimie et dynamique du bore au sein des plantes

➤ Fonctions et distribution

Le bore est un élément dont le caractère essentiel pour la croissance des organismes vivants a été démontré il y a près d'un siècle (Warington, 1923). L'une de ses particularités réside dans le fait que sa fenêtre entre carence et toxicité est la plus limitée (Gupta, 1993; Marschner, 1986). Dans les plantes, une large fraction du bore est contenue dans les parois cellulaires où il forme une structure réticulée avec deux molécules de rhamnogalacturonan-II (RG-II) (Kobayashi et al., 1996; O'Neill et al., 2001). Cette structure forme un réseau pectique tridimensionnel qui contribue aux propriétés mécaniques et fonctionnelles de la paroi cellulaire (González-Fontes et al., 2008; O'Neill et al., 2001) en contrôlant des paramètres tels que la porosité cellulaire (Fleischer et al., 1999) et la résistance à la traction (Ryden et al., 2003). Il a été suggéré par certains auteurs que le bore joue un rôle important dans la stabilisation de molécules possédant un groupement cis-diol (Bolaños et al., 2004; Brown et al., 2002) et assurerait donc d'autres fonctions structurales dans le cytosquelette des cellules (Bassil et al., 2004) ainsi que dans les membranes plasma (Brown et al., 2002; Goldbach and Wimmer, 2007). Toutefois, les mécanismes par lesquels le bore agit sur l'intégrité membranaire sont encore

inconnus (Blevins and Lukaszewski, 1998; Brown et al., 2002). De nombreuses autres fonctions sont suggérées pour le bore mais ces dernières ont été déduites depuis des symptômes observés sur des plantes carencées en bore. Par conséquent, des symptômes de déficience classiques telle que la détérioration de l'élongation cellulaire peut n'être la conséquence directe que d'une structure cellulaire perturbée (González-Fontes et al., 2008). La réponse des plantes carencées en bore peut varier d'une perturbation de la croissance (partie aériennes ou racinaires) à une stérilisation complète (Lehto et al., 2010b; Saleem et al., 2011). Néanmoins, le bore est soupçonné d'être impliqué dans des fonctions tels que le transport de sucres (Saleem et al., 2011) où il forme des complexes cis-hydroxyl avec ces derniers, dans le procédé de « novo synthesis » de la nitrate reductase (Ruiz et al., 1998) ainsi que dans le métabolisme hormonal des végétaux en complexant les composés phénoliques afin de réduire leur toxicité (Marschner, 1986). En plus d'être impliqué dans toutes ces voies métaboliques, le bore est crucial lors de la reproduction des plantes en promulguant la croissance des tubes de pollen ou le nombre de fleurs (Bolaños et al., 2004). Plusieurs études ont établi une gamme de concentration critique de bore dans les sols au delà desquelles des syndromes de déficience ou toxicité sont observés (Bingham et al., 1981; Fleming, 1980; Shorrocks, 1997; Sillanpaa, 1982). Certains mécanismes de tolérance aux fortes concentrations en bore ont été détectés dans des plantes et mettent en jeu des transporteurs de bore afin de limiter l'influx de bore au niveau racinaire (Stiles et al., 2010) ou de promouvoir son efflux après internalisation. Ces derniers sont également utilisés lors de la translocation de bore au sein de la plante.

Les quantités de bore contenues dans la végétation peuvent varier de quelques ppm à quelques dizaines de ppm en fonction de différents facteurs tels que l'organe végétal considéré, l'espèce ou encore le sol. Les feuilles de hêtre, arbre presque exclusivement étudié dans le cadre de cette thèse, ont ainsi été évaluées par Cividini et al. (2010) entre 12 et 15ppm. Les différences de concentration observées entre les espèces sont principalement liées à des facteurs physiologiques (tolérance, besoins nutritionnels, ...) qui ne seront pas discutés dans cette partie. Enfin, certains auteurs ont démontré qu'une fertilisation augmentait la teneur en bore des litières et à fortiori des

feuilles de près de 1000% (Lehto et al., 2010a; Lehto et al., 2010c). Ceci implique que le sol influe indirectement sur les teneurs en bore observées dans la végétation en influant sur la biodisponibilité de ce dernier en permettant, ou non, son passage dans la solution de sol. Il a été montré que des compartiments comme les feuilles et les écorces sont plus concentrés en éléments que les branches ou le bois. Néanmoins, à ce jour, les concentrations en bore ne sont pas connues dans la plupart des compartiments de l'arbre. Il serait donc nécessaire de connaître ces teneurs pour définir correctement le stock de bore immobilisé par la végétation. Malheureusement, aucune donnée n'est disponible dans ces compartiments, ce qui a d'ailleurs motivé une partie des mesures effectuées durant ce travail de thèse.

Quant aux compositions isotopiques des différents organes végétaux, elles ont tout d'abord été évaluées par des physiologistes, afin de déterminer les voies de transfert et de prélèvement de bore au sein d'une plante en dopant ces dernières avec du ^{10}B (Bellato et al., 2001; Bellato et al., 2003; Marentes et al., 1997; Vanderpool and Johnson, 1992). Depuis, d'autres auteurs se sont intéressés à la signature isotopique des végétaux dans un contexte d'authentification alimentaire (Coetzee et al., 2011; Serra et al., 2005). Ce sont ces études qui ont démontré la grande variabilité des compositions isotopiques qui peuvent atteindre des valeurs allant de -25‰ à +40‰ (Rosner et al., 2011). Les mécanismes à l'origine de cette variabilité rejoignent ceux à l'origine de la variabilité des concentrations naturelles, à savoir un fonctionnement ainsi qu'une source en bore à composition différente (le sol et/ou la solution de sol).

➤ Absorption racinaire et translocation du bore

La biodisponibilité du bore dans les solutions de sol et les eaux d'irrigation peuvent être un facteur déterminant pour la productivité des écosystèmes (Tanaka and Fujiwara, 2008). Le prélèvement racinaire de bore dans les sols peut se réaliser selon trois mécanismes différents qui dépendent de la biodisponibilité de ce dernier : (1) diffusion passive à travers la bicouche lipidique ; (2) transport facilité par des canaux de Major Intrinsic Protein (MIP) et (3) transport actif énergie-

dépendant de haute affinité en réponse à de faibles concentrations de bore dans les sols régit par des transporteurs nommé BOR (Camacho-cristóbal et al., 2008; Miwa and Fujiwara, 2010; Saleem et al., 2011; Tanaka and Fujiwara, 2008). (1) Pendant une longue période, le prélèvement de bore était exclusivement considéré comme un mécanisme passif de diffusion dominé par le flux d'évapotranspiration (Lovatt and Dugger, 1984). Le pH de ces dernières étant globalement situé entre 5.5 et 7.5, le bore est uniquement présent sous la forme d'acide borique, une molécule non chargée à très haute perméabilité vis-à-vis des membranes lipidiques (Brown and Shelp, 1997). (2) Depuis, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'existence de transport facilité par le biais de canaux spécifiques du bore, appelés MIP, qui permettent à ce dernier d'être intégré aux cellules racinaires à contresens des gradients de concentration (Dannel et al., 2002; Dordas et al., 2000; Takano et al., 2006). Ces derniers sont essentiels lorsque les ressources en bore sont trop faibles pour subvenir aux besoins des plantes (Takano et al., 2006). (3) Certaines études physiologiques ont également mis en évidence l'existence d'un transport actif, nommé BOR, s'activant uniquement aux faibles concentrations de bore (Dannel et al., 2002; Stangoulis et al., 2001) et permettant le transfert de bore de la solution de sol jusqu'au xylème. Miwa and Fujiwara (2010) affirment que le prélèvement de bore depuis la solution de sol jusqu'au xylème résulte d'une collaboration entre un transport (2) facilité et (3) actif (figure I-5).

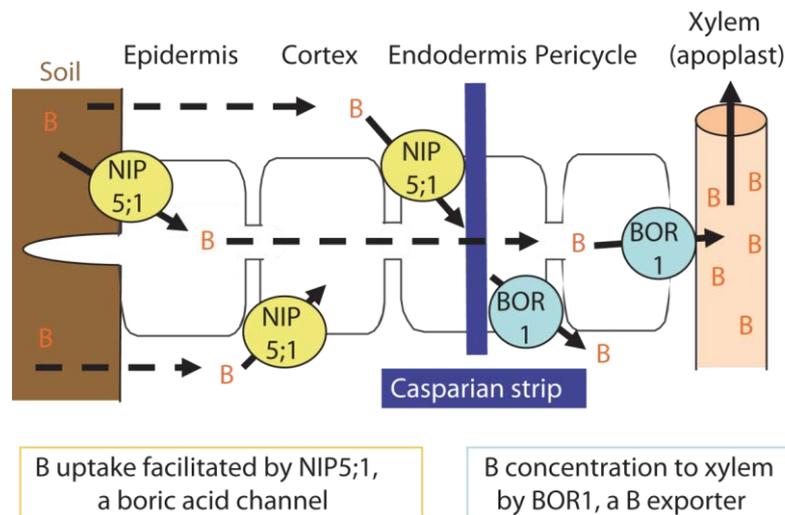


Figure I-5 : Schéma de transport du bore du sol jusqu'au xylème de *A. Thalianis* (Miwa and Fujiwara, 2010).

Après absorption racinaire, le bore est chargé dans le xylème puis transporté vers les parties aériennes via l'apoplasme et va s'accumuler sur les sites à fort flux transpiratoire tels que les bordures de feuilles matures (Brown and Shelp, 1997). Néanmoins, le bore peut également être retrouvé dans les organes jeunes d'une plante (Brown and Hu, 1998), impliquant un transport par le phloème jusqu'aux différents organes végétatifs et reproductifs (Bogiani et al., 2014; Hu et al., 1997; Stangoulis et al., 2001). Seule, une molécule d'acide borique ne peut être transportée par le phloème puisque sa forte perméabilité aux membranes cellulaires provoquerait une fuite du phloème vers le xylème pendant le transfert vers les parties aériennes (Stangoulis et al., 2001). Par conséquent, la présence d'un chélateur de bore est indispensable pour empêcher la fuite phloème-xylème et le transfert via le flux de transpiration qui s'en suit (Stangoulis et al., 2010). Parmi ces espèces, les polyols comprenant un groupement cis-diol tels que le mannitol ou le sorbitol complexent le bore et permettent leur mobilité au sein du phloème vers les organes jeunes de la plante (Hu et al., 1997). Les mécanismes régissant ce transport restent toutefois à élucider.

D'un point de vue isotopique, le type de transport sol-plante de bore ou au sein de la plante peut grandement influencer la signature isotopique des différents organes végétaux. Ainsi, il est supposé qu'un transport passif ne provoque aucun fractionnement tandis que des réactions avec des

polyols pourraient être associées à de forts fractionnements (Lemarchand et al., 2002). Toutefois très peu d'études se sont focalisées sur les fractionnements isotopiques liés au transfert sol-plante du bore ou à son cycle biochimique. Cividini et al. (2010) ne supposent que très peu ou pas de fractionnement lors du prélèvement de bore par une hêtraie tandis que Marentes et al. (1997) ont démontré que toutes les parties de certaines plantes (froment, maïs et brocoli) se voient enrichies en ^{11}B par rapport à la solution nutritive, impliquant ainsi un fractionnement isotopique ayant lieu soit lors du prélèvement, soit lors de la translocation dans les différents organes de la plante. Enfin, Bellato et al. (2003) ont également montré de grandes différences isotopiques entre différents organites cellulaires d'une même feuille. Ainsi, les avis divergent encore grandement sur les mécanismes ayant lieu lors du prélèvement de bore dans le milieu naturel et de sa translocation au sein d'une plante. Ces derniers sont probablement très variables d'un environnement à l'autre, dépendant de l'espèce considérée et de sa physiologie intrinsèque ainsi que du sol et de sa ressource en bore.

Finalement, les questions concernant la dynamique du bore au sein de la végétation dans le cadre de cette thèse sont les suivantes :

- *Quel sont les stocks de bore au sein de la végétation ?*
- *Quelles sont les teneurs en bore et les compositions isotopiques des différents organes de la plante ?*
- *Comment le bore est-il distribué dans les différents organes de la plante ?*
- *Ce transport est-il sujet à un fractionnement isotopique ?*
- *Le prélèvement par la végétation fractionne-t-il les isotopes du bore ?*

2.7 Recyclage biologique du bore

Le cycle biologique correspond au recyclage des éléments au sein d'un écosystème par la végétation (associée à la micro-/macrofaune ou non). Comme dit précédemment, les apports via

l'atmosphère et/ou l'altération des minéraux peuvent ne pas être suffisant pour entretenir une végétation durable au sein de l'écosystème. De plus, la végétation recycle les éléments par des phénomènes de récrétion/absorption au niveau stomatal, les écoulements de tronc et les chutes de litière sous forme de feuilles, d'écaillés de bourgeons ou même de rameaux de bois.

2.7.1 Echanges canopée-atmosphère

Les caractéristiques chimiques des précipitations sont souvent fortement modifiées lors de leur passage à travers la canopée (Kopacek et al., 2009). Parmi les différents mécanismes à l'origine d'un enrichissement en éléments dans les solutions sous couvert, on retrouve le lessivage de particules atmosphériques ou encore la récrétion d'éléments via les stomates (Gandois et al., 2010; Kopacek et al., 2009; Zimmermann et al., 2003). L'un comme l'autre peuvent être majoritaires dans l'enrichissement d'un élément particulier sous couvert. Les différents processus ayant lieu à l'interface atmosphère-canopée sont résumés en figure I-6.

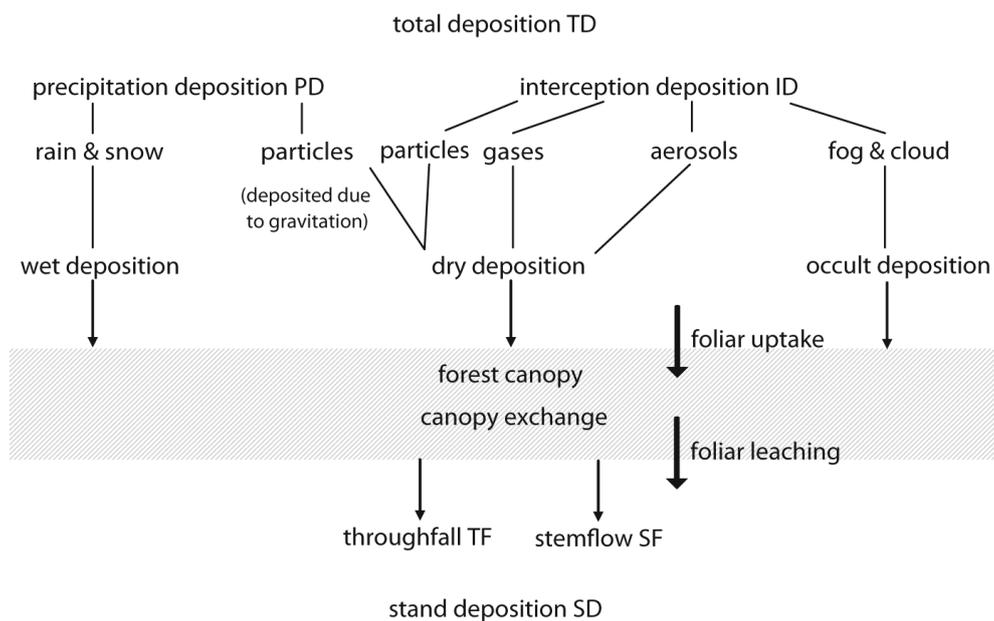


Figure I-6 : Schéma conceptuel des différents flux ayant lieu à l'interface atmosphère canopée adapté de Talkner et al. (2010).

Les écosystèmes forestiers peuvent être particulièrement sensibles aux apports atmosphériques puisque la canopée a une grande surface d'interaction avec l'atmosphère (Gandois

et al., 2010). Plusieurs études ont déjà été réalisées sur l'impact de la végétation sur les solutions hors couvert (Draaijers et al., 1996; Draaijers et al., 1997; Gandois et al., 2010; Kopacek et al., 2009; Staelens et al., 2008; Talkner et al., 2010) y compris sur le site de Montiers (Kirchen et al, submitted) et la plupart visaient à déterminer l'origine de l'enrichissement (ou l'appauvrissement) d'un élément lors de son passage à travers la canopée. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour tracer l'origine de la plupart des éléments majeurs et traces. L'une d'entre elles, la plus populaire, a été introduite par Ulrich (1983) et propose de se baser sur un élément (Na^+) pour déterminer la proportion d'un élément provenant des dépôts secs et celles provenant de la récrétion par la canopée. Pour cela, il pose l'équation suivante :

$$\text{PLN} = \text{PL} - \text{P} = \text{DS} - \text{EC} \quad (3)$$

Avec PLN, le flux de pluviolessivat net, PL, le flux de pluviolessivat mesuré, P, le flux de dépôt humide, EC, les échanges avec la canopée et DS, les dépôts secs. Pour le sodium, l'échange avec la canopée est considéré négligeable (Ulrich, 1983). Par conséquent, on obtient l'équation suivante selon (3) : $\text{PLN}_{\text{Na}} = \text{DS}_{\text{Na}}$. De là, en posant l'hypothèse que le rapport $\text{DS}_{\text{Na}}/\text{P}_{\text{Na}}$ est similaire à celui de l'élément considéré, nous sommes à même de tracer le bore lors des interactions avec la canopée. Cette méthode a été utilisée par de nombreux auteurs et s'est montrée satisfaisante lors de l'étude d'éléments tels que le calcium ou encore le magnésium (Draaijers et al., 1997; Staelens et al., 2008).

Les données sur les teneurs en bore dans les pluviolessivats sont relativement rares mais toutes affichent un fort enrichissement en bore comparé aux pluies hors couvert (Cividini et al., 2010; Neal, 1997; Shigihara et al., 2008), atteignant des teneurs d'environ 30ppb. Seul Cividini et al. (2010) s'est attardé sur la composition isotopique des pluviolessivats, avec des valeurs évoluant selon la période de l'année entre 22.89‰ en hiver et 42.60‰ en automne. Ces données sont relativement proches de celles des feuilles du même site (environ 30‰) rejoignant ainsi l'hypothèse de l'origine majoritairement végétale (récrétion) du bore sous couvert (Igawa et al., 2002; Shigihara

et al., 2008) et par conséquent l'importance des flux internes de bore aux écosystèmes forestiers (Lehto et al., 2010b).

2.7.2 *Chute de litière*

Concernant les chutes de litières, dans les écosystèmes forestiers en climat tempéré, la masse des retombées de litières annuelles a été évaluée entre 2 et 4 t.ha⁻¹.an⁻¹ (Swift et al., 1979). Elles sont composées de feuilles (50-80%), d'écorces et rameaux (3-30%) et d'autres organes divers tels que des fruits, des cosses de bourgeons, etc... (1-30%). Toutefois, ces bilans ne comprennent pas les racines mortes (Mangenot, 1980). Les concentrations en bore dans les litières ont été évaluées par Lehto et al. (2010a, 2010c) entre 4.6ppm et 37.5ppm dépendant de l'existence d'une fertilisation ou non. A ce jour, aucune composition isotopique n'est disponible sur les retombées de litières.

Au final, bien que le recyclage biologique semble être l'un des moteurs principaux du bore dans les écosystèmes forestiers, beaucoup de questions subsistent quant aux mécanismes qui le contrôlent et les flux qui en découlent. En effet, peu de publications s'attardent sur le bore dans les litières (Lehto et al., 2010a; Lehto et al., 2010b; Lehto et al., 2010c) ou lors de phénomènes de récréation foliaire (Cividini et al., 2010; Neal, 1997; Shigihara et al., 2008). Ces travaux mettent en exergue le besoin d'un suivi annuel des teneurs et compositions isotopiques du bore dans les pluviollessivats, écoulements de tronc et litières afin de répondre aux interrogations suivantes :

- *Quels sont les flux de bore dans les litières et dans la récréation ?*
- *Sous quelle forme le bore est il majoritairement recyclé (solide ou liquide) ?*
- *Quels mécanismes contrôlent ce recyclage ?*
- *Le bore est il entièrement recyclé durant la sénescence ou une fraction est elle restockée dans l'arbre pour l'année suivante ?*

Finalement, ce chapitre introductif montre que de nombreuses questions subsistent quant à la dynamique du bore au sein des écosystèmes forestiers et ce, à l'échelle biochimique, biologique et géochimique. Ces questions peuvent être regroupées en différents groupes à savoir :

- **Quelles ont les sources majeures de bore dans les écosystèmes forestiers ?**
- **Quelles sont les types de transfert entre les différents compartiments de l'environnement ?**
- **Quels mécanismes contrôlent ces échanges ?**
- **Quelles sont les échelles de temps de ces échanges ?**

Afin de contribuer à la compréhension du cycle du bore, cette thèse vise à établir les différents stocks et flux de bore qui ont lieu au sein du site atelier de Montiers. Cette thèse vise à établir le cycle le plus complet possible du bore et de ses isotopes dans cet écosystème durant l'année 2012.

Bibliographie

- Alexandre, A., Meunier, J. D., Colin, F., and Koud, J. M., 1997, Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 3, p. 677-682.
- Alloway, B. J., 2008, *Micronutrient deficiencies in global crop production*, Springer Science+ Business Media B.V, Netherlands.
- Andersson, P. S., Wasserburg, G. J., Ingri, J., and Stordal, M. C., 1994, Strontium, dissolved and particulate loads in fresh and brackish waters: the Baltic Sea and Mississippi Delta: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 124, no. 1-4, p. 195-210.
- Anovitz, L. M., and Grew, E. S., 1996, Mineralogy, petrology and geochemistry of boron: An introduction: *Reviews in Mineralogy*, v. 33.
- Bassil, E., Hu, H., and Brown, P. H., 2004, Use of phenylboronic acids to investigate boron function in plants. Possible role of boron in transvacuolar cytoplasmic strands and cell-to-wall adhesion: *Plant Physiology*, v. 136, no. 2, p. 3383-3395.
- Bell, R. W., and Dell, B., 2008, *Micronutrients for sustainable food, feed, fibre and bioenergy production*, International Fertilizer Industry Association (IFA).
- Bellato, A. C. S., Menegário, A. A., and Giné, M. F., 2001, Boron isotope ratios in plants enriched in ¹⁰B as determined by direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry: *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 32, no. 11-12, p. 1981-1990.
- Bellato, A. C. S., Menegário, A. A., and Giné, M. F., 2003, Boron isotope dilution in cellular fractions of coffee leaves evaluated by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization (DIN-ICP-MS): *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, no. 2, p. 269-273.
- Berg, B., 2000, Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils: *Forest Ecology and Management*, v. 133, no. 1, p. 13-22.
- Berg, B., and McClaugherty, C., 2003, *Plant litter: Decomposition, humus formation, carbon sequestration*. Berlin, DE. © Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Berthelin, J., 1983, Microbial weathering processes: *Microbial geochemistry*, p. 223-262.
- Billo, E. J., 1985, Modern Inorganic Chemistry (Jolly, William L.): *Journal of Chemical Education*, v. 62, no. 4, p. A137.
- Bingham, F., Peryal, F., and Rhodes, J., Boron tolerance character of wheat, *in Proceedings Proceedings Int American Salinity and Water Management Technology*, Juarez, Mexico, 1981, p. 207-216.
- Blevins, D. G., and Lukaszewski, K. M., 1998, Boron in plant structure and function: Annual review of plant biology, v. 49, no. 1, p. 481-500.
- Bogiani, J. C., Sampaio, T. F., Abreu-Junior, C. H., and Rosolem, C. A., 2014, Boron uptake and translocation in some cotton cultivars: *Plant and Soil*, v. 375, no. 1-2, p. 241-253.
- Bolaños, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., and Blevins, D., 2004, Why boron?: *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 42, no. 11, p. 907-912.
- Branford, D., Fowler, D., and Moghaddam, M. V., 2004, Study of aerosol deposition at a wind exposed forest edge using ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs soil inventories: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 157, no. 1-4, p. 107-116.
- Brown, P. H., Bellaloui, N., Wimmer, M. A., Bassil, E. S., Ruiz, J., Hu, H., Pfeffer, H., Dannel, F., and Römheld, V., 2002, Boron in plant biology: *Plant Biology*, v. 4, no. 2, p. 205-223.
- Brown, P. H., and Hu, H., 1998, Phloem boron mobility in diverse plant species: *Botanica Acta*, v. 111, no. 4, p. 331-335.
- Brown, P. H., and Shelp, B. J., 1997, Boron mobility in plants: *Plant and Soil*, v. 193, no. 1-2, p. 85-101.
- Calvaruso, C., Turpault, M. P., Leclerc, E., and Frey-Klett, P., 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*, v. 54, no. 3, p. 567-577.

- Camacho-cristóbal, J. J., Rexach, J., and González-Fontes, A., 2008, Boron in plants: Deficiency and toxicity: *Journal of Integrative Plant Biology*, v. 50, no. 10, p. 1247-1255.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., and Chadwick, O. A., 1998, Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods: *Geoderma*, v. 82, no. 1-3, p. 197-225.
- Chetelat, B., Gaillardet, J., Freydier, R., and Négrel, P., 2005, Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 235, no. 1-2, p. 16-30.
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R., and Pierret, M. C., 2010, From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 11, p. 3143-3163.
- Coetzee, P. P., Greeff, L., and Vanhaecke, F., 2011, ICP-MS measurement of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ isotope ratios in grapevine leaves and the investigation of possible boron isotope fractionation in grapevine plants: *South African Journal of Enology and Viticulture*, v. 32, no. 1, p. 28-34.
- Collignon, C., Calvaruso, C., and Turpault, M. P., 2011, 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*, v. 349, no. 1-2, p. 355-366.
- Cornelis, J. T., Delvaux, B., Cardinal, D., Andre, L., Ranger, J., and Opfergelt, S., 2010, Tracing mechanisms controlling the release of dissolved silicon in forest soil solutions using Si isotopes and Ge/Si ratios: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 14, p. 3913-3924.
- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters: *Science*, v. 133, no. 3465, p. 1702-1703.
- Dannel, F., Pfeffer, H., and Römheld, V., 2002, Update on boron in higher plants - Uptake, primary translocation and compartmentation: *Plant Biology*, v. 4, no. 2, p. 193-204.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G. D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K. G., and Hellmann, R., 2011, Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 degrees C and elevated pCO_2 : *Chemical Geology*, v. 284, no. 1-2, p. 193-209.
- Dickson, A. G., 1990, Thermodynamics of the dissociation of boric acid in potassium chloride solutions from 273.15 to 318.15 K: *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 35, no. 3, p. 253-257.
- Dordas, C., Chrispeels, M. J., and Brown, P. H., 2000, Permeability and channel-mediated transport of boric acid across membrane vesicles isolated from squash roots: *Plant Physiology*, v. 124, no. 3, p. 1349-1361.
- Draaijers, G., Erisman, J., Spranger, T., and WYERS, G., 1996, THE APPLICATION OF THROUGHFALL MEASUREMENTS FOR ATMOSPHERIC DEPOSITION MONITORING: *Atmospheric Environment*, v. 30, no. 19, p. 3349-3361.
- Draaijers, G., Erisman, J., Van Leeuwen, N., Römer, F., Te Winkel, T., Veltkamp, A., Vermeulen, A., and WYERS, G., 1997, THE IMPACT OF CANOPY EXCHANGE ON DIFFERENCES OBSERVED BETWEEN ATMOSPHERIC DEPOSITION AND THROUGHFALL FLUXES: *Atmospheric Environment*, v. 31, no. 3, p. 387-397.
- Eisenhut, S., and Heumann, K. G., 1997, Identification of ground water contaminations by landfills using precise boron isotope ratio measurements with negative thermal ionization mass spectrometry: *Fresenius' journal of analytical chemistry*, v. 359, no. 4-5, p. 375-377.
- Fantle, M. S., and DePaolo, D. J., 2004, Iron isotopic fractionation during continental weathering: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 228, no. 3-4, p. 547-562.
- FCBA, 2015, FCBA Memento 2015.
- Fleischer, A., O'Neill, M. A., and Ehwald, R., 1999, The pore size of non-graminaceous plant cell walls is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnolacturonan II: *Plant Physiology*, v. 121, no. 3, p. 829-838.
- Fleming, G. A., 1980, Essential micronutrients I: boron and molybdenum: *Applied soil trace elements*, p. 155-197.
- Fogg, T. R., and Duce, R. A., 1985, Boron in the troposphere: distribution and fluxes: *Journal of Geophysical Research*, v. 90, no. D2, p. 3781-3796.

- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., and Probst, A., 2010, Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: Speciation in throughfall: *Atmospheric Environment*, v. 44, no. 6, p. 824-833.
- Gobran, G. R., Turpault, M. P., and Courchesne, F., 2005, Biogeochemistry of trace elements in rhizosphere: Contribution of rhizospheric processes to mineral weathering in forest soils.
- Goldbach, H. E., and Wimmer, M. A., 2007, Boron in plants and animals: Is there a role beyond cell-wall structure?: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 170, no. 1, p. 39-48.
- Goldberg, S., 1997, Reactions of boron with soils: *Plant and Soil*, v. 193, no. 1-2, p. 35-48.
- Goldberg, S., and Su, C., 2007, New advances in boron soil chemistry, *Advances in plant and animal boron nutrition*, Springer, p. 313-330.
- González-Fontes, A., Rexach, J., Navarro-Gochicoa, M. T., Herrera-Rodríguez, M. B., Beato, V. M., Maldonado, J. M., and Camacho-Cristóbal, J. J., 2008, Is boron involved solely in structural roles in vascular plants: *Plant Signal Behav*, v. 3, no. 1, p. 24-26.
- Gupta, U. C., 1993, Boron and its role in crop production, CRC press.
- Hinsinger, P., Jaillard, B., and Dufey, J. E., 1992, RAPID WEATHERING OF A TRIOCTAHEDRAL MICA BY THE ROOTS OF RYEGRASS: *Soil Science Society of America Journal*, v. 56, no. 3, p. 977-982.
- Hu, H., Penn, S. G., Lebrilla, C. B., and Brown, P. H., 1997, Isolation and characterization of soluble boron complexes in higher plants: The mechanism of phloem mobility of boron: *Plant Physiology*, v. 113, no. 2, p. 649-655.
- Icenhower, J. P., McGrail, B. P., Shaw, W. J., Pierce, E. M., Nachimuthu, P., Shuh, D. K., Rodriguez, E. A., and Steele, J. L., 2008, Experimentally determined dissolution kinetics of Na-rich borosilicate glass at far from equilibrium conditions: Implications for Transition State Theory: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 12, p. 2767-2788.
- Igawa, M., Okumura, K., Okochi, H., and Sakurai, N., 2002, Acid fog removes calcium and boron from fir tree: One of the possible causes of forest decline: *Journal of Forest Research*, v. 7, no. 4, p. 213-215.
- Kakahana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M., and Okamoto, M., 1977, Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v. 50, no. 1, p. 158-163.
- Klochko, K., Kaufman, A. J., Yao, W., Byrne, R. H., and Tossell, J. A., 2006, Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 248, no. 1-2, p. 276-285.
- Kobayashi, M., Matoh, T., and Azuma, J. I., 1996, Two chains of rhamnogalacturonan II are cross-linked by borate-diol ester bonds in higher plant cell walls: *Plant Physiology*, v. 110, no. 3, p. 1017-1020.
- Kopacek, J., Turek, J., Hejzlar, J., and Santruckova, H., 2009, Canopy leaching of nutrients and metals in a mountain spruce forest: *Atmospheric Environment*, v. 43, no. 34, p. 5443-5453.
- Leeman, W. P., and Sisson, V. B., 1996, Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes: *Reviews in Mineralogy*, v. 33, p. 644-707.
- Lehto, T., Aphalo, P. J., Saranpää, P., Laakso, T., and Smolander, A., 2010a, Decomposition and element concentrations of Norway spruce needle litter with differing B, N, or P status: *Plant and Soil*, v. 330, no. 1, p. 225-238.
- Lehto, T., Ruuhola, T., and Dell, B., 2010b, Boron in forest trees and forest ecosystems: *Forest Ecology and Management*, v. 260, no. 12, p. 2053-2069.
- Lehto, T., Smolander, A., and Aphalo, P. J., 2010c, Decomposition and element concentrations of silver birch leaf litter as affected by boron status of litter and soil: *Plant and Soil*, v. 329, no. 1, p. 195-208.
- Lemarchand, D., Cividini, D., Turpault, M. P., and Chabaux, F., 2012, Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water-rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 98, p. 78-93.
- Lemarchand, D., and Gaillardet, J., 2006, Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 245, no. 1-2, p. 174-189.

- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C., and Manhès, G., 2002, An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples: *Chemical Geology*, v. 182, no. 2–4, p. 323-334.
- Lemarchand, D., Wasserburg, G. T., and Papanastassiou, D. A., 2004, Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 68, no. 22, p. 4665-4678.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2005, Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 14, p. 3519-3533.
- , 2007, How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 260, no. 1-2, p. 277-296.
- Lequy, E., Calvaruso, C., Conil, S., and Turpault, M. P., 2014, Atmospheric particulate deposition in temperate deciduous forest ecosystems: Interactions with the canopy and nutrient inputs in two beech stands of Northeastern France: *Science of the Total Environment*, v. 487, no. 1, p. 206-215.
- Lequy, E., Conil, S., and Turpault, M. P., 2012a, Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review: *Forest Ecology and Management*, v. 267, p. 240-252.
- Lequy, É., Conil, S., and Turpault, M. P., 2012b, Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review: *Forest Ecology and Management*, v. 267, p. 240-252.
- Lequy, E., Legout, A., Conil, S., and Turpault, M. P., 2013a, Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles: *Atmospheric Environment*, v. 80, p. 281-289.
- Lequy, E., Nicolas, M., Conil, S., and Turpault, M. P., 2013b, Relationship Between Atmospheric Dissolved Deposition and Mineral Dust Deposition in French Forests: *Water, Air and Soil Pollution*, v. 224, no. 9, p. 1-12.
- Loranger, G., Ponge, J.-F., Imbert, D., and Lavelle, P., 2002, Leaf decomposition in two semi-evergreen tropical forests: influence of litter quality: *Biology and Fertility of Soils*, v. 35, no. 4, p. 247-252.
- Lorenz, K., Preston, C. M., Krumrei, S., and Feger, K.-H., 2004, Decomposition of needle/leaf litter from Scots pine, black cherry, common oak and European beech at a conurbation forest site: *European Journal of Forest Research*, v. 123, no. 3, p. 177-188.
- Lovatt, C., and Dugger, W. M., 1984, Boron, *in* Frieden, E., ed., *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Volume 3, Springer US, p. 389-421.
- Majidi, A., Rahnemaie, R., Hassani, A., and Malakouti, M. J., 2010, Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils: *Chemosphere*, v. 80, no. 7, p. 733-739.
- Mangenot, F., 1980, Les litières forestières: signification écologique et pédologique.
- Marentes, E., Vanderpool, R. A., and Shelp, B. J., 1997, Boron-isotope fractionation in plants: *Canadian Journal of Plant Science*, v. 77, no. 4, p. 627-629.
- Marschner, H., 1986, *Mineral nutrition of higher plants*, London, UK, Academic Press, Mineral nutrition of higher plants., 674 p.:
- Millot, R., Négrel, P., and Petelet-Giraud, E., 2007, Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France): *Applied Geochemistry*, v. 22, no. 11, p. 2307-2325.
- Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., and Négrel, P., 2010, Multi-isotopic composition ($\delta^{7}\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - $\delta^{87}\text{Sr}$ - $\delta^{143}\text{Nd}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization: *Applied Geochemistry*, v. 25, no. 10, p. 1510-1524.
- Miwa, K., and Fujiwara, T., 2010, Boron transport in plants: Co-ordinated regulation of transporters: *Annals of Botany*, v. 105, no. 7, p. 1103-1108.
- Miyata, Y., Tokieda, T., Amakawa, H., Uematsu, M., and Nozaki, Y., 2000, Boron isotope variations in the atmosphere: *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, v. 52, no. 4, p. 1057-1065.

- Nable, R. O., Bañuelos, G. S., and Paull, J. G., 1997, Boron toxicity: Plant and Soil, v. 193, no. 1-2, p. 181-198.
- Neal, C., 1997, Boron water quality for the Plynlimon catchments: Hydrology and Earth System Sciences, v. 1, no. 3, p. 619-626.
- Noireaux, J., Gaillardet, J., Sullivan, P. L., and Brantley, S. L., 2014, Boron Isotope Fractionation in Soils at Shale Hills CZO: *Procedia Earth and Planetary Science*, v. 10, p. 218-222.
- O'Neill, M. A., Eberhard, S., Albersheim, P., and Darvill, A. G., 2001, Requirement of borate cross-linking of cell wall rhamnogalacturonan II for *Arabidopsis* growth: *Science*, v. 294, no. 5543, p. 846-849.
- Opfergelt, S., Cardinal, D., André, L., Delvigne, C., Bremond, L., and Delvaux, B., 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*, v. 74, no. 1, p. 225-240.
- Opfergelt, S., and Delmelle, P., 2012, Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on Si transfer to the ocean: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 344, no. 11-12, p. 723-738.
- Palmer, M. R., London, D., Morgan, G. B., and Babb, H. A., 1992, Experimental determination of fractionation of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ between tourmaline and aqueous vapor: A temperature- and pressure-dependent isotopic system: *Chemical Geology*, v. 101, no. 1-2, p. 123-129.
- Palmer, M. R., Spivack, A. J., and Edmond, J. M., 1987, Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, no. 9, p. 2319-2323.
- Pardo, F., Gil, L., and Pardos, J. A., 1997, Field study of beech (*Fagus sylvatica* L.) and melojo oak (*Quercus pyrenaica* Willd) leaf litter decomposition in the centre of the Iberian Peninsula: *Plant and Soil*, v. 191, no. 1, p. 89-100.
- Park, H., and Schlesinger, W. H., 2002, Global biogeochemical cycle of boron: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 16, no. 4, p. 20-21.
- Parks, J. L., and Edwards, M., 2007, Boron in the environment: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 35, no. 2, p. 81-114.
- Parton, W., Silver, W. L., Burke, I. C., Grassens, L., Harmon, M. E., Currie, W. S., King, J. Y., Adair, E. C., Brandt, L. A., and Hart, S. C., 2007, Global-scale similarities in nitrogen release patterns during long-term decomposition: *Science*, v. 315, no. 5810, p. 361-364.
- Peak, D., Luther III, G. W., and Sparks, D. L., 2003, ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, no. 14, p. 2551-2560.
- Pett-Ridge, J. C., Derry, L. A., and Barrows, J. K., 2009, Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: *Chemical Geology*, v. 267, no. 1-2, p. 32-45.
- Power, P. P., and Woods, W. G., 1997, The chemistry of boron and its speciation in plants: *Plant and Soil*, v. 193, no. 1-2, p. 1-13.
- Ranger, J., and Turpault, M. P., 1999, Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management: *Forest Ecology and Management*, v. 122, no. 1-2, p. 139-154.
- Rose-Koga, E. F., Sheppard, S. M. F., Chaussidon, M., and Carignan, J., 2006, Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid-vapour fractionations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 7, p. 1603-1615.
- Rose, E. F., Chaussidon, M., and France-Lanord, C., 2000, Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, no. 3, p. 397-408.
- Rosner, M., Pritzkow, W., Vogl, J., and Voerkelius, S., 2011, Development and validation of a method to determine the boron isotopic composition of crop plants: *Analytical Chemistry*, v. 83, no. 7, p. 2562-2568.

- Ruiz, J. M., Baghour, M., Bretones, G., Belakbir, A., and Romero, L., 1998, Nitrogen metabolism in tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.): Role of boron as a possible regulatory factor: *International Journal of Plant Sciences*, v. 159, no. 1, p. 121-126.
- Ruuhola, T., Leppänen, T., and Lehto, T., 2011, Retranslocation of nutrients in relation to boron availability during leaf senescence of *Betula pendula* Roth: *Plant and Soil*, v. 344, no. 1, p. 227-240.
- Ryden, P., Sugimoto-Shirasu, K., Smith, A. C., Findlay, K., Reiter, W.-D., and McCann, M. C., 2003, Tensile properties of *Arabidopsis* cell walls depend on both a xyloglucan cross-linked microfibrillar network and rhamnogalacturonan II-borate complexes: *Plant Physiology*, v. 132, no. 2, p. 1033-1040.
- Saleem, M., Khanif, Y., Ishak, F., Samsuri, A. W., and Hafeez, B., 2011, Importance of boron for agriculture productivity: a review: *International Research Journal of Agricultural Science and Soil Science*, v. 1, no. 8, p. 293-300.
- Schmitt, A. D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., and Chabaux, F., 2012a, Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 344, no. 11-12, p. 704-722.
- , 2012b, Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review: *Comptes Rendus - Geoscience*, v. 344, no. 11-12, p. 704-722.
- Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M., Iyer, S. S., Héberger, K., and Vanhaecke, F., 2005, Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 19, no. 15, p. 2111-2115.
- Shigihara, A., Matsumoto, K., Sakurai, N., and Igawa, M., 2008, Leaching of cell wall components caused by acid deposition on fir needles and trees: *Science of the Total Environment*, v. 398, no. 1-3, p. 185-195.
- Shorrocks, V. M., 1997, The occurrence and correction of boron deficiency: *Plant and Soil*, v. 193, no. 1-2, p. 121-148.
- Sillanpaa, M., 1982, Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study: *FAO Soils Bulletin*, no. 48, p. 444 pp.
- Soderberg, K., and Compton, J. S., 2007, Dust as a nutrient source for fynbos ecosystems, South Africa: *Ecosystems*, v. 10, no. 4, p. 550-561.
- Spivack, A. J., Palmer, M. R., and Edmond, J. M., 1987, The sedimentary cycle of the boron isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, no. 7, p. 1939-1949.
- Staelens, J., Houle, D., Schrijver, A., Neiryck, J., and Verheyen, K., 2008, Calculating Dry Deposition and Canopy Exchange with the Canopy Budget Model: Review of Assumptions and Application to Two Deciduous Forests: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 191, no. 1-4, p. 149-169.
- Stangoulis, J., Tate, M., Graham, R., Bucknall, M., Palmer, L., Boughton, B., and Reid, R., 2010, The mechanism of boron mobility in wheat and canola phloem: *Plant Physiology*, v. 153, no. 2, p. 876-881.
- Stangoulis, J. C. R., Brown, P. H., Bellaloui, N., Reid, R. J., and Graham, R. D., 2001, The efficiency of boron utilisation in canola: *Australian Journal of Plant Physiology*, v. 28, no. 11, p. 1109-1114.
- Stiles, A. R., Bautista, D., Atalay, E., Babaoğlu, M., and Terry, N., 2010, Mechanisms of boron tolerance and accumulation in plants: A physiological comparison of the extremely boron-tolerant plant species, *puccinellia distans*, with the moderately boron-tolerant *gypsophila arrostil*: *Environmental Science and Technology*, v. 44, no. 18, p. 7089-7095.
- Stille, P., Pourcelot, L., Granet, M., Pierret, M. C., Guéguen, F., Perrone, T., Morvan, G., and Chabaux, F., 2011, Deposition and migration of atmospheric Pb in soils from a forested silicate catchment today and in the past (Strengbach case): Evidence from ²¹⁰Pb activities and Pb isotope ratios: *Chemical Geology*, v. 289, no. 1-2, p. 140-153.
- Stille, P., Schmitt, A.-D., Labolle, F., Pierret, M.-C., Gangloff, S., Cobert, F., Lucot, E., Guéguen, F., Brioschi, L., and Steinmann, M., 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*, v. 344, no. 5, p. 297-311.
- Su, C., and Suarez, D. L., 1995, Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study: *Environmental Science and Technology*, v. 29, no. 2, p. 302-311.
- Sverdrup, H., Thelin, G., Robles, M., Stjernquist, I., and Sörensen, J., 2006, Assessing nutrient sustainability of forest production for different tree species considering Ca, Mg, K, N and P at Björnstorp Estate, Sweden: *Biogeochemistry*, v. 81, no. 2, p. 219-238.
- Swift, M. J., Heal, O. W., and Anderson, J. M., 1979, *Decomposition in terrestrial ecosystems*, Univ of California Press.
- Takano, J., Wada, M., Ludewig, U., Schaaf, G., Von Wirén, N., and Fujiwara, T., 2006, The Arabidopsis major intrinsic protein NIP5;1 is essential for efficient boron uptake and plant development under boron limitation: *Plant Cell*, v. 18, no. 6, p. 1498-1509.
- Talkner, U., Krämer, I., Hölscher, D., and Beese, F. O., 2010, Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity: *Plant and Soil*, v. 336, no. 1-2, p. 405-420.
- Tanaka, M., and Fujiwara, T., 2008, Physiological roles and transport mechanisms of boron: Perspectives from plants: *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, v. 456, no. 4, p. 671-677.
- Tossell, J. A., 2006, Boric acid adsorption on humic acids: Ab initio calculation of structures, stabilities, ¹¹B NMR and ¹¹B,¹⁰B isotopic fractionations of surface complexes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 20, p. 5089-5103.
- Ulrich, B., 1983, Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, p. 33-45.
- Uroz, S., Oger, P., Lepleux, C., Collignon, C., Frey-Klett, P., and Turpault, M.-P., 2011, Bacterial weathering and its contribution to nutrient cycling in temperate forest ecosystems: *Research in microbiology*, v. 162, no. 9, p. 820-831.
- Vanderpool, R. A., and Johnson, P. E., 1992, Boron isotope ratios in commercial produce and boron-10 foliar and hydroponic enriched plants: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 40, no. 3, p. 462-466.
- Voinot, A., 2012, Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des sols., 248 p.
- Voinot, A., Lemarchand, D., Collignon, C., Granet, M., Chabaux, F., and Turpault, M. P., 2013, Experimental dissolution vs. transformation of micas under acidic soil conditions: Clues from boron isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 117, no. 0, p. 144-160.
- Warrington, K., 1923, The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants: *Annals of Botany*, v. 37, p. 629-672.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., and Ladouche, B., 2005, Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis: *Environmental Science and Technology*, v. 39, no. 2, p. 539-548.
- Wiederhold, J. G., Kraemer, S. M., Teutsch, N., Borer, P. M., Halliday, A. N., and Kretzschmar, R., 2006, Iron isotope fractionation during proton-promoted, ligand-controlled, and reductive dissolution of goethite: *Environmental Science and Technology*, v. 40, no. 12, p. 3787-3793.
- Williams, L. B., and Hervig, R. L., 2005, Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 24, p. 5705-5716.
- Williams, L. B., Hervig, R. L., Holloway, J. R., and Hutcheon, I., 2001, Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 11, p. 1769-1782.
- Williams, L. B., Turner, A., and Hervig, R. L., 2007, Intracrystalline boron isotope partitioning in illite-smectite: Testing the geothermometer: *American Mineralogist*, v. 92, no. 11-12, p. 1958-1965.

- Witkamp, M., 1971, Soils as components of ecosystems: Annual review of Ecology and Systematics, p. 85-110.
- Zimmermann, F., Lux, H., Maenhaut, W., Matschullat, J., Plessow, K., Reuter, F., and Wienhaus, O., 2003, A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, Central Europe: Atmospheric Environment, v. 37, no. 5, p. 671-691.

Chapitre II

Site d'étude, matériel
et méthodes

1 Site d'étude

Le site de Montiers (fig II-1), est le fruit d'une collaboration depuis 2008 entre l'ANDRA-OPE (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) et l'unité BEF de l'INRA (Responsable scientifique : Marie Pierre Turpault) qui vise le suivi des cycles biogéochimiques des éléments (majeurs et traces) et de l'eau sur différents sols d'un écosystème forestier. Le but de ce site est de comprendre (1) l'effet du sol sur le fonctionnement biogéochimique et biologique de l'écosystème forestier, (2) l'impact des changements globaux sur ce fonctionnement et (3) les conséquences pour maintenir une sylviculture durable (www.nancy.inra.fr/en/outils-et-ressources/montiers-ecosystem-research)

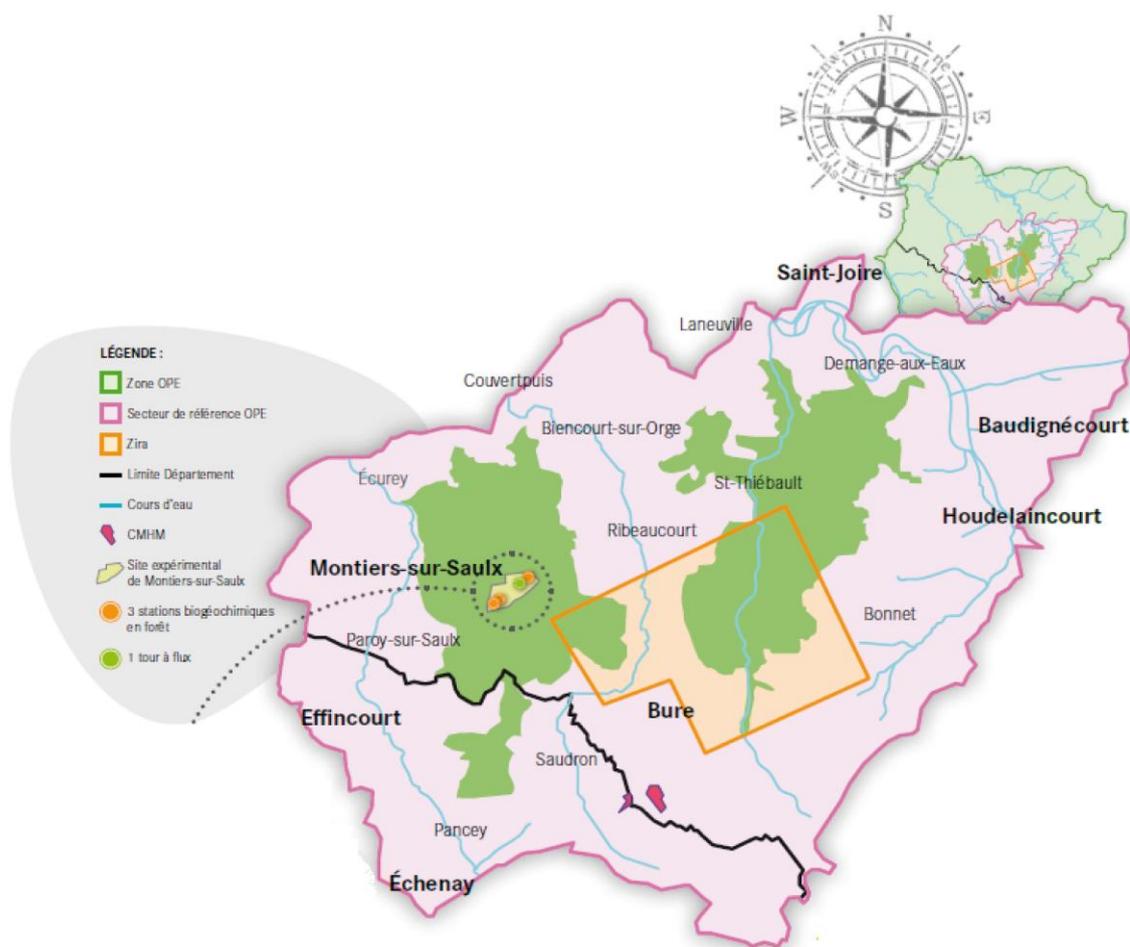


Figure II-1: carte du secteur de référence de l'OPE (source : http://www.andra.fr/ope/index.php?option=com_content&view=category&id=34&lang=fr)

Ce site d'étude de 143 ha est localisé dans la forêt domaniale de Montiers ($\approx 20 \text{ km}^2$), l'une des plus grandes forêts domaniales de la région OPE. La végétation qui le recouvre est essentiellement composée de hêtre d'environ 50 ans avec une abondance dépassant les 85 %. Néanmoins, d'autres espèces y sont également présentes tels que, par ordre décroissant d'abondance, l'érable (6.1 %), l'alisier blanc (1.7 %), le frêne (1.3 %) ou encore le chêne (1.2 %), le charme (1.0 %) et le merisier (0.4 %). La particularité de ce site réside principalement dans sa surface restreinte présentant des conditions climatiques ainsi qu'une végétation homogène associée à une grande diversité de sols allant d'un sol superficiel calcique à un sol profond acide. Cette variabilité des sols résulte du contexte géologique du site. Ce dernier se décompose en 3 époques distinctes avec en premier lieu la formation d'un calcaire composé à 3.4% d'argile durant le Jurassique (Tithonien). Après retrait de la mer, la présence d'un climat continental chaud a permis la formation de sols tropicaux. Une transgression marine est ensuite venue remettre ces sols en suspension pour obtenir un milieu de type côtier. C'est durant cette période (Crétacé inférieur), que s'est mis en place un dépôt détritique valanginien sur lequel les sols actuels se sont formés. Le site comprend 2 toposéquences de 73 ha et 70 ha. La toposéquence 1 (73 ha) est schématisée en figure II-2.

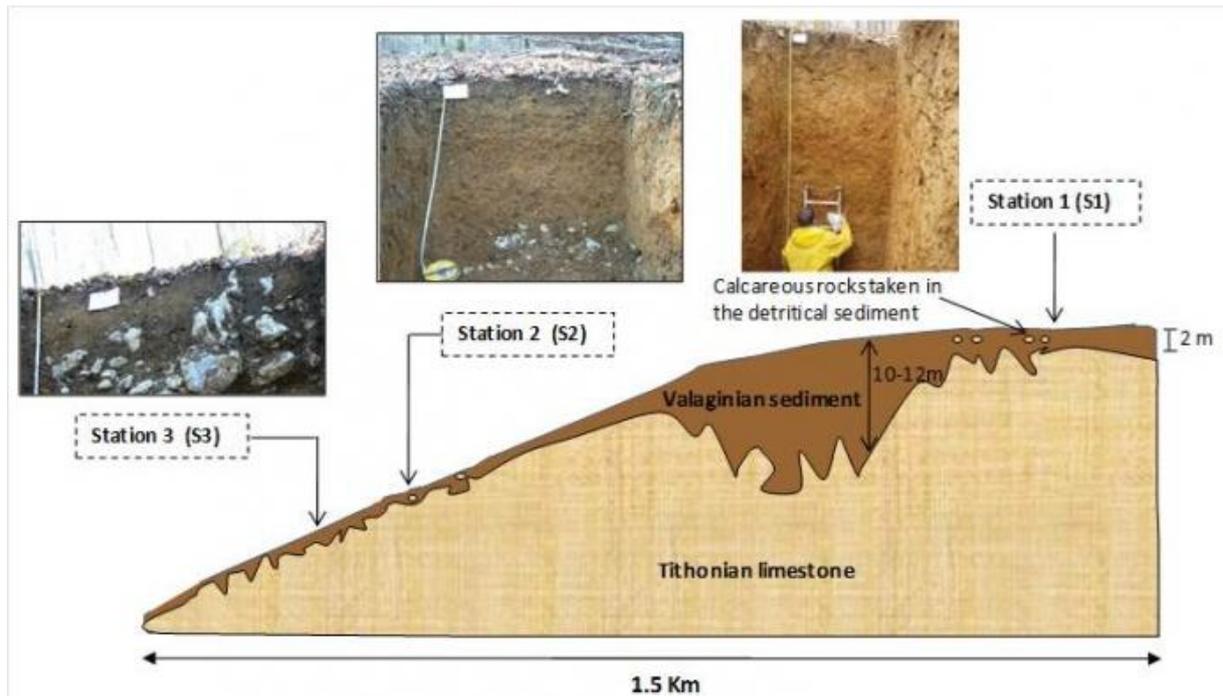


Figure II-2 : Toposéquence des sols sur le site de Montiers.

A ce jour, le climat de cette région est semi-continental et caractérisé par des températures mensuelles moyennes variant de 4,4 à 21,2 °C et une précipitation annuelle d'environ 1100 mm (mesures moyennes sur les 10 dernières années).

Les types de sols suivent la toposéquence depuis l'alocrisol peu acide en haut de pente jusqu'au rendisol en bas de pente en passant par le calci-brunisol (Figure II-2). Les trois stations biogéochimiques du site de Montiers (S1, S2 et S3) sont implantées respectivement sur l'alocrisol, le calci-brunisol, et le rendisol (AFES, 1998) :

L'alocrisol (station S1) s'est formé sur la couche de sédiment valanginien sur une profondeur d'environ 2 m en moyenne. Il est caractérisé par une texture limoneuse en surface et plus argileuse en profondeur. Sous l'effet acidifiant du sédiment, le pH_{eau} se situe entre des valeurs de 4,8 et 4,9 jusqu'à 45 cm de profondeur. Ce dernier augmente ensuite et atteint au-delà de 7 à la limite du calcaire sous-jacent. La capacité d'échange cationique (CEC) est inférieure à $6,7 \text{ cmolc.kg}^{-1}$ dans la

zone d'enracinement principal (< 60 cm) avec un taux de saturation (S/CEC) compris entre 30 et 64 %. Ca^{2+} et Al^{3+} sont les cations échangeables dominants.

Le calci-brunisol (station S2) est intermédiaire entre l'alocrisol et le rendisol, s'étant formé sur une couche de sédiment moins épaisse (lequel s'est étalé le long de la pente sous forme d'alluvions). Il est de type limono-argileux en surface à argileux en profondeur avec un pH_{eau} supérieur à 5 et relativement constant dans les différents horizons ($5.2 < \text{pH}_{\text{eau}} < 5.4$). Il présente une CEC comprise entre 7.6 et 17.2 cmolc.kg^{-1} et un taux de saturation variant entre 59 % et 83 %, Ca^{2+} étant le cation échangeable dominant dans tout le profil de sol.

Le rendisol (station S3) est un sol peu épais situé directement sur le calcaire du Portlandien (les alluvions du sédiment valanginien étant présents mais peu nombreux). Sa texture est à dominante argileuse jusqu'à une profondeur de 15 - 30 cm (apparition des blocs calcaire). Le pH_{eau} varie de 5.7 en surface à 6.8 en profondeur. La CEC est comprise entre 20 et 29 cmolc.kg^{-1} , le taux de saturation est supérieur à 94 % sur l'ensemble du profil et Ca^{2+} représente la quasi-totalité du pool échangeable.

Le tableau ci-dessous expose les moyennes (précédées des écarts-types, indiqués en italique) des caractéristiques physico-chimiques des sols de Montiers, mesurées à partir des prélèvements réalisés à la tarière selon un quadrillage permettant d'intégrer la variabilité au sein de chacune des trois stations (S1, S2 et S3).

Table II-1 : Propriétés physico chimiques des sols S1, S2 et S3 du site atelier de Montiers

Prof. cm	Propriétés physico-chimiques															Eléments majeurs																	
	Densité	pH _{eau}	A	LF	LG	SF	SG	H ⁺	Al	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	CEC cob.	S/CEC	N tot.	C org.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅				
	g.cm ⁻³		g.kg ⁻¹	cmol+.kg ⁻¹								cmol+.kg ⁻¹		g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%							
STATION S1	0-5	0,98 0,04	4,9	255 9	281 9	160 6	185 14	121 7	0,31 0,05	1,34 0,25	4,04 1,29	0,48 0,09	0,25 0,03	0,03 0,01	0,03 0,00	0,44 0,06	6,7 1,1	64,2 8,8	2,6 0,8	38,7 4,6	64,3 1,4	8,3 0,3	14,1 0,5	0,2 0,0	0,3 0,0	0,2 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0	1,0 0,1	0,7 0,0	0,5 0,0		
	5-15	0,94 0,07	4,8	245 16	276 11	162 6	184 15	131 9	0,25 0,03	2,00 0,23	1,54 0,95	0,17 0,04	0,11 0,01	0,02 0,00	0,03 0,00	0,23 0,02	4,2 6,6	35,0 7,9	1,6 6,2	24,8 3,5	65,2 1,6	8,3 0,4	14,4 1,0	0,2 0,0	0,3 0,0	0,2 0,0	0,3 0,0	0,3 0,1	1,0 0,0	0,7 0,0	0,4 0,0		
	15-30	1,23 0,08	4,8	268 19	280 20	161 14	170 28	115 20	0,18 0,03	2,15 0,41	0,74 0,44	0,13 0,04	0,07 0,01	0,02 0,01	0,04 0,02	0,20 0,05	3,5 6,6	25,9 9,2	0,9 6,2	15,0 3,5	65,3 2,2	8,5 0,4	15,0 1,8	0,2 0,0	0,3 0,0	0,1 0,0	0,3 0,0	0,1 0,0	0,3 0,1	1,0 0,0	0,7 0,0	0,4 0,0	
	30-45	1,36 0,07	4,9	306 44	262 29	150 18	161 31	119 21	0,16 0,04	2,19 0,62	1,21 0,39	0,27 0,10	0,08 0,02	0,02 0,00	0,06 0,02	0,17 0,04	4,2 1,1	36,2 10,3	0,6 0,1	8,5 1,8	63,1 4,4	9,5 1,0	16,9 3,3	0,2 0,0	0,4 0,1	0,1 0,0	0,3 0,1	0,3 0,1	0,9 0,2	0,7 0,1	0,4 0,1	0,4 0,1	
	45-60	1,45 0,06	5,1	355 65	229 29	126 20	166 32	141 26	0,12 0,03	1,64 0,45	2,55 1,04	0,81 0,37	0,10 0,02	0,02 0,01	0,06 0,02	0,12 0,02	5,7 1,7	55,1 14,3	0,4 6,1	5,8 9,9	61,9 3,4	11,0 1,2	18,4 2,4	0,2 0,0	0,5 0,1	0,2 0,0	0,3 0,1	1,0 0,2	0,7 0,1	0,4 0,1	0,4 0,1		
STATION S2	0-5	1,03 0,04	5,4	242 19	242 6	143 5	290 14	83 8	0,27 0,03	0,77 0,21	7,53 1,98	0,78 0,12	0,31 0,04	0,01 0,01	0,44 0,04	9,9 2,0	83,3 5,3	2,6 6,2	41,3 5,5	77,7 1,4	6,6 0,8	6,2 1,1	0,2 0,0	0,3 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	0,9 0,0	0,8 0,0	0,2 0,0	
	5-15	0,91 0,06	5,2	241 24	246 6	145 5	287 17	82 8	0,27 0,03	1,71 0,85	5,01 2,81	0,35 0,10	0,14 0,03	0,04 0,01	0,02 0,00	0,29 0,04	7,6 3,7	59,1 8,9	1,6 6,8	25,9 6,0	80,0 2,2	6,6 0,2	6,2 0,7	0,2 0,0	0,3 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	0,9 0,0	0,8 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	
	15-30	1,23 0,07	5,3	294 84	234 9	136 6	273 21	64 4	0,25 0,03	1,87 0,32	4,70 1,88	0,33 0,04	0,14 0,02	0,04 0,01	0,02 0,00	0,28 0,02	7,6 1,4	60,9 8,8	1,0 6,1	15,5 2,8	78,8 0,3	7,5 0,2	6,2 0,3	0,1 0,0	0,4 0,0	0,1 0,0	0,2 0,0	1,0 0,0	0,8 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0		
	30-45	1,35 0,08	5,3	420 96	188 30	107 22	214 44	71 14	0,21 0,06	2,59 1,50	9,20 5,42	0,57 0,21	0,20 0,05	0,03 0,01	0,03 0,01	0,17 0,03	12,9 4,5	68,4 18,8	0,8 6,3	9,7 3,3	73,3 3,9	10,3 2,0	8,1 1,2	0,1 0,0	0,6 0,2	0,2 0,0	0,2 0,0	0,2 0,1	1,2 0,0	0,8 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	
	45-60	1,32 0,11	5,4	523 109	154 34	85 26	176 46	63 25	0,16 0,06	2,78 1,81	12,82 8,00	0,82 0,27	0,26 0,05	0,06 0,01	0,04 0,02	0,15 0,07	17,2 6,7	75,6 13,9	0,6 6,2	6,2 1,8	63,2 4,0	14,7 1,8	11,7 1,3	0,1 0,0	1,0 0,2	0,7 0,5	0,1 0,1	1,5 0,6	0,7 0,2	0,2 0,0	0,2 0,0	0,2 0,0	
STATION S3	0-5	0,88 0,05	5,7	449 80	227 34	123 25	119 39	41 15	0,17 0,08	0,25 0,41	22,57 8,74	1,54 0,38	0,47 0,11	0,07 0,02	0,01 0,00	0,30 0,13	24,9 8,3	97,8 5,4	4,2 6,5	63,1 15,5	63,8 4,9	11,4 1,7	7,8 0,8	0,2 0,0	0,7 0,2	0,8 0,2	0,3 0,0	1,3 0,1	0,8 0,1	0,8 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0	
	5-15	0,98 0,04	5,7	430 82	224 55	114 35	123 37	59 21	0,14 0,06	0,47 0,74	17,93 8,09	0,90 0,31	0,26 0,09	0,07 0,02	0,01 0,00	0,25 0,16	20,0 7,5	94,2 6,5	2,9 6,8	41,2 13,4	66,9 4,1	11,7 1,9	8,7 1,0	0,2 0,0	0,7 0,2	0,7 0,2	0,3 0,0	1,3 0,2	0,9 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0		
	15-30	1,06 0,08	6,0	516 81	169 36	77 38	102 42	63 24	0,17 0,00	0,19 0,32	22,52 7,36	0,52 0,13	0,22 0,04	0,07 0,01	0,13 0,03	0,13 0,07	23,2 8,4	99,3 5,8	1,9 6,4	24,4 3,6	63,3 4,7	14,0 2,0	9,8 1,0	0,1 0,0	0,9 0,2	1,1 0,6	0,3 0,6	1,4 0,1	0,8 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0	
	30-45	1,04 0,16	6,4	667 78	99 45	51 42	80 52	45 29	0,09 0,06	0,10 0,28	27,27 9,68	0,72 0,08	0,32 0,01	0,08 0,01	0,02 0,01	0,10 0,06	29,0 8,0	97,5 2,1	1,5 6,6	18,2 7,8	59,7 5,9	17,3 2,5	11,4 0,2	0,1 0,0	1,1 0,2	0,9 0,3	0,2 0,6	1,6 0,3	0,8 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0	0,3 0,0	
	45-60	1,08 0,08	6,8																														

2 Instrumentation et échantillonnage

La toposéquence 1, de 73 ha, est instrumentée depuis fin 2011 avec 3 stations biogéochimiques qui permettent le suivi continu des différents stocks et flux d'éléments au sein de cet écosystème (figure II-3). Les stations ont été établies sur 3 types de sol homogènes avec un peuplement identique afin de pouvoir se focaliser sur les effets du type de sol. La station 1 (S1) a été établie sur un alocrisol brunisol profond, la station 2 (S2) sur un calci-brunisol et enfin, la station 3 (S3) sur un rendisol peu profond. Les types d'humus peuvent varier d'une station à l'autre d'un type mull à un type mull acide. Chaque station biogéochimique, d'une surface de 1ha, est divisée en 4 sous stations égales de dimension 50x50 m. Seules 3 sous stations sont complètement instrumentées tandis que la dernière est laissée intacte pour des futures expériences. Les instruments en place sont schématisés en figure II-4. En plus des 3 stations biogéochimiques, une tour à flux de 45 m (20 m au dessus de la canopée) a été installée sur l'alocrisol, proche de la S1. Cette dernière permet le suivi à la fois des dépôts atmosphériques hors couvert, mais aussi les échanges gazeux qui ont lieu entre l'atmosphère et la canopée (figure II-3).

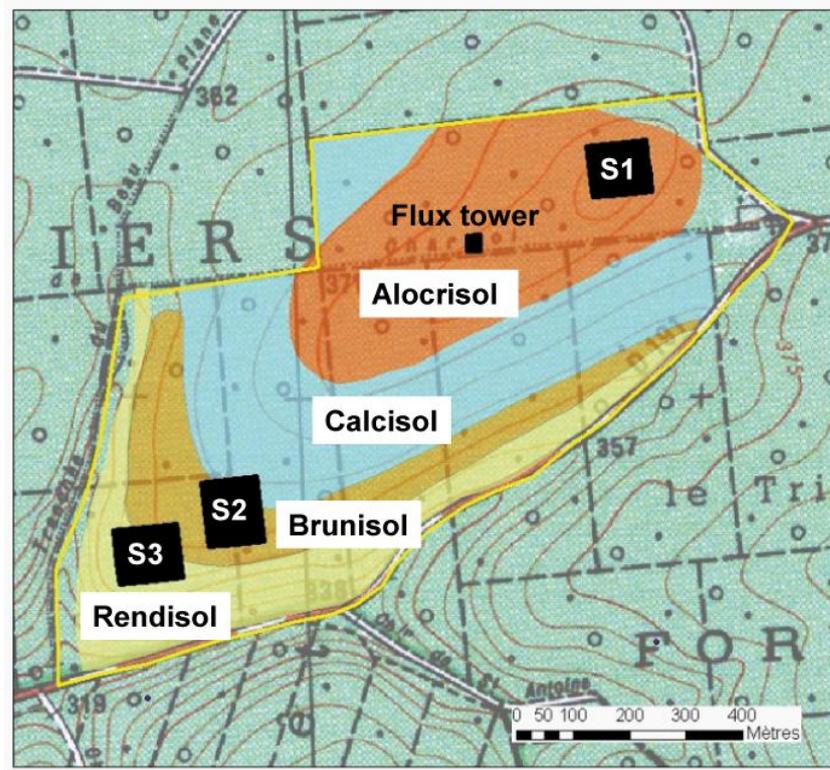


Figure II-3 : Carte de la toposéquence et de l'emplacement des équipements (stations biogéochimiques + tour à flux) du site de Montiers. (Source : Marie Pierre Turpault)

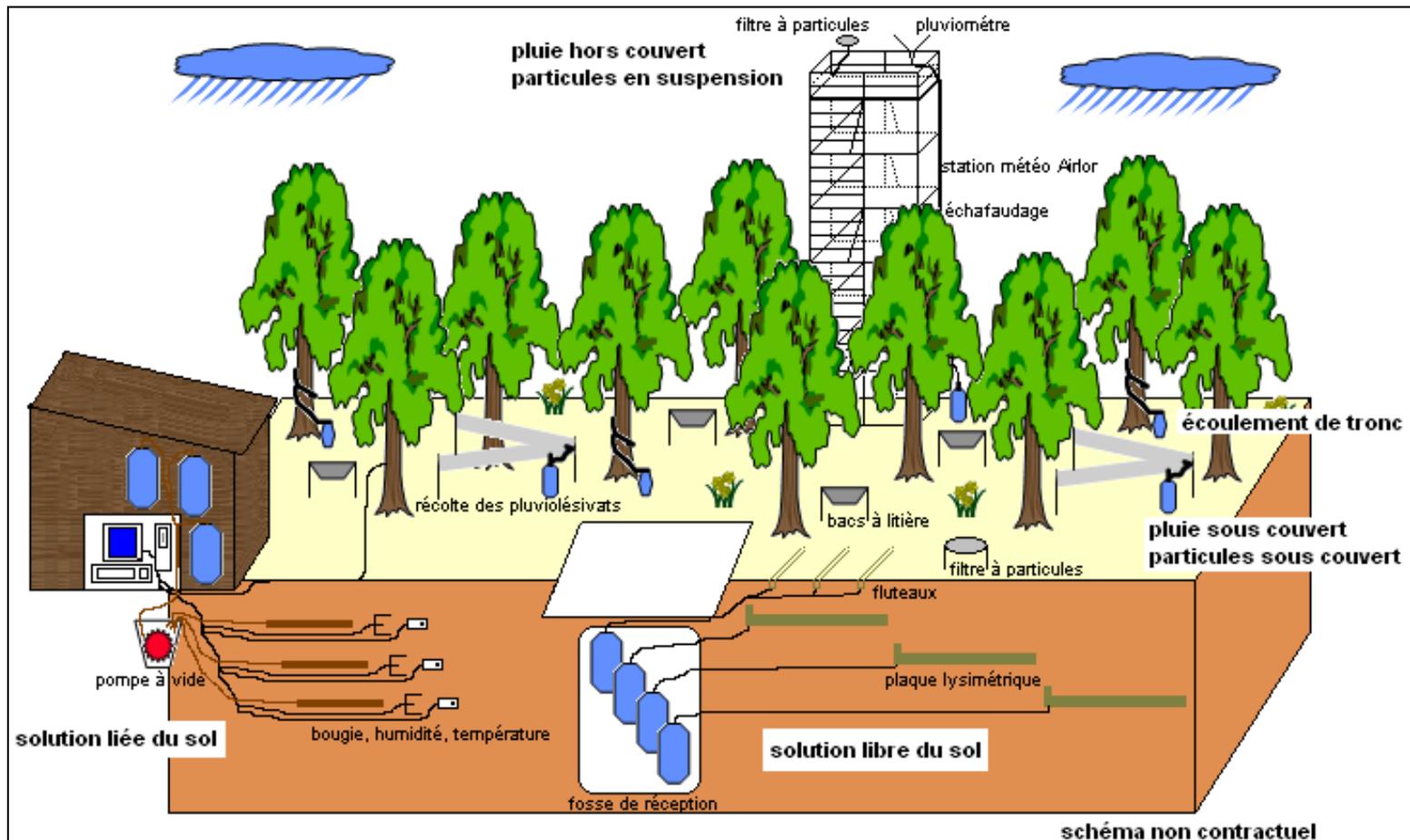


Figure II-4 : Schéma fonctionnel des équipements présents dans chaque sous station. La tour à flux est également représentée (source : Marie Pierre Turpault)

2.1 Sol

Avant la mise en place des stations biogéochimiques, L'INRA-BEF a effectué plusieurs profils de sols afin de décrire ce dernier. L'échantillonnage a été effectué par deux méthodes différentes :

- Sondages tarières : 81 au total, 9 par sous station, en juin 2010, avec un échantillonnage systématique en profondeur
- Fosses : 9 au total, 1 par sous station effectué en mars-avril 2011

Chaque profil de sol a été divisé en plusieurs horizons variant de 5 à 30cm. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les deux méthodes, les horizons prélevés dans les fosses correspondent à ceux établis par la méthode des tarières. Les seules différences d'échantillonnage correspondent à des horizons particuliers directement observés sur site dans les fosses.

Après prélèvement, les échantillons de sol sont séchés à 35°C puis pesés avant tamisage à 2mm afin d'obtenir la terre fine. Dans un second temps, 50g de terre fine sont séchées à 105°C afin de déterminer l'humidité puis broyé à 50µm.

2.2 Humus

La description ainsi que le prélèvement des humus a été effectué à partir de 9 points de prélèvement par sous station en 2010 (81 points de prélèvement au total). L'échantillonnage a été réalisé à partir d'un cadre métallique de 0.1m² posé à même le sol après avoir retiré la couche d'humus

Les échantillons sont ensuite séchés à 65°C dans une étuve ventilée puis regroupés par sous station. L'étape de broyage se divise en deux parties : la première consiste en un broyage « grossier » afin d'obtenir un échantillon moyen homogène. De là, un sous échantillon est broyé finement avant stockage à température ambiante.

2.3 *Vegetation*

Avant l'évaluation des stocks et flux d'éléments au sein de la biomasse végétale, un état initial des végétaux a été mis en place. Ce dernier consistait en un inventaire des arbres, espèces, C130 (circonférence du tronc à 130cm du sol) et de la colonisation racinaire.

Parties aériennes : les parties aériennes végétales ont été échantillonnées à partir d'arbres abattus en 2009 (thèse A. Genet encadrée par Laurent St Andre). La hauteur de chaque arbre a été mesurée. Dans chaque station, les arbres ont été divisés en 4 compartiments distincts : le tronc ainsi que 3 compartiments branches, triées en fonction de leur diamètre d ($d < 4\text{cm}$; $4\text{cm} < d < 7\text{cm}$; $d > 7\text{cm}$). Les branches $> 7\text{cm}$ ainsi que le tronc ont également été séparés en deux matrices (bois et écorce), ce qui nous donne un total de 6 échantillons par arbre :

- Bois de tronc
- Ecorce de tronc
- Bois de branche à diamètre (d) supérieur à 7cm
- Ecorce de branche à diamètre supérieur à 7cm
- Bois et écorce de branche $4\text{cm} < d < 7\text{cm}$
- Bois et écorce de branche $d < 4\text{cm}$

Le poids a été mesuré pour chacun de ces compartiments sur site. Dans cette étude, nous avons uniquement sélectionné les échantillons issus de 4 arbres moyens situés en S1 et S3

Racines ($d < 2\text{mm}$) : les racines ($d < 2\text{mm}$) ont été échantillonnées en S1 et S3 en mars 2011 lors de l'installation des plaques lysimétriques à différentes profondeurs (0-5, 5-15, 15-30, 30-60). La séparation du sol et des racines s'est ensuite effectuée en deux étapes : la première vise à se débarrasser de la majeure partie du sol rhyzosphérique (lui aussi prélevé) par secouement. La seconde étape consiste à plonger les racines dans de l'eau milli-Q (résistivité $< 18.2\text{m}\Omega$) puis de les

placer dans un bain à ultra-sons pendant 15min. Cette dernière étape est répétée jusqu'à séparation complète du sol rhyzosphérique et des racines.

Les parties aériennes ainsi que les racines sont ensuite séchées à 65°C puis broyées avant stockage à température ambiante.

2.4 Les flux de solution

Les différentes stations biogéochimiques ainsi que la tour à flux permettent l'échantillonnage continu des solutions depuis les dépôts atmosphériques hors couvert jusqu'aux solutions de sol (figure II-4). Les solutions sont échantillonnées de manière continue toutes les 4 semaines, tout au long de l'année. Durant chaque campagne de prélèvement 250mL de solution sont prélevés dans des flacons en polyéthylène haute densité pré-nettoyés à chaque campagne de prélèvement. Dans les 24h suivant le prélèvement, les solutions sont filtrées en laboratoire à 0.45µm par des filtres en acétate (d=47mm). Les solutions filtrées sont ensuite stockées dans une chambre froide à 4°C.

2.4.1 Solutions hors couvert (dépôts atmosphériques dissous)

Les dépôts atmosphériques dissous ont été continuellement échantillonnés de janvier 2012 à décembre 2013 par 3 collecteurs constitués d'un entonnoir de 0.22m² en polyéthylène connecté à un bidon de 20L en haut de la tour à flux (figure II-5). A chaque campagne de prélèvement, le pH ainsi que les éléments majeurs sont mesurés sur chaque répétition tandis qu'un échantillon composite est créé pour les analyses élémentaires et isotopiques de bore.



Figure II-5 : Photo d'un collecteur de dépôts atmosphérique (source : Marie Pierre Turpault).

La séparation des dépôts dissous et particulaires est réalisé en premier lieu sur site en siphonnant délicatement les bidons de 20L afin d'éviter la mise en suspension des dépôts particulaires. La séparation finale s'effectue au laboratoire suivant la procédure décrite par Lequy et al. (2014). Brièvement, cette méthode consiste à laisser reposer le bidon contenant les particules en suspension pendant une semaine afin de leur permettre de décanter. Un maximum de surnageant est ensuite délicatement siphonnée et la phase restante est centrifugée à 3000rpm pendant 40min. Les particules sont ensuite récupérées et séchées à 35°C pendant 15 jours. Le flux de particule étant souvent particulièrement faible, un échantillon global regroupant les 3 répétitions est souvent réalisé.

2.4.2 Les solutions sous couvert

Pour les solutions sous couvert, nous nous sommes focalisés sur 4 périodes de l'année 2012, chacune étant considérée représentative d'une saison. Ainsi, l'échantillonnage d'hiver a été réalisé entre le 17/01/12 et le 14/02/12 ; l'échantillonnage de printemps entre le 10/04/12 et le 09/05/12, l'échantillonnage d'été entre le 03/07/12 et le 31/07/12 et l'échantillonnage d'automne entre le 24/09/12 et le 22/10/12. Seules les solutions de la station 1 et 3 ont été utilisées dans cette étude. L'échantillonnage sur site des différentes solutions sous couvert a été effectué de la manière suivante :

Pluiolessivats : Dans chaque sous station, les pluiolessivats sont collectés 4 gouttières de 0.38m² en polyéthylène (12 par station) placées sous couvert forestier, à 1.2m au dessus du sol (figure II-6). Chaque gouttière est connectée à un bidon en polyéthylène de 120L placé dans une fosse. Les solutions sont ensuite regroupées en laboratoire par sous station.



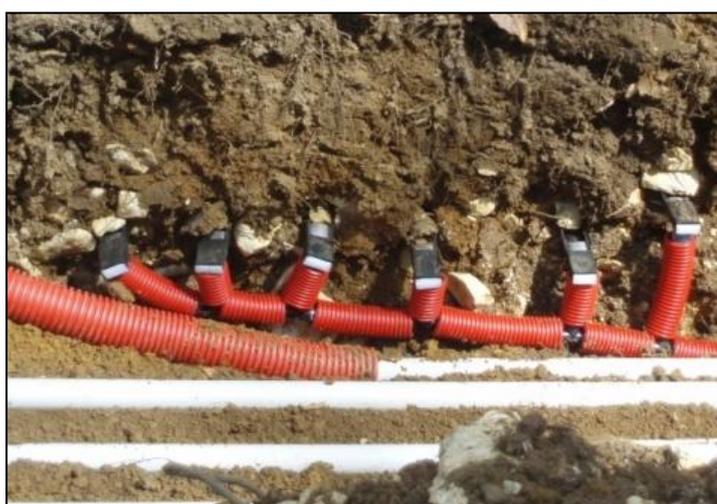
Figure II-6 : Photo des gouttières permettant l'échantillonnage des pluiolessivats. (Source : Marie Pierre Turpault)

Ruissellement de tronc : les solutions de ruissellement de tronc sont collectées à l'aide d'une mousse en polyéthylène placée autour du tronc et connectée à un bidon de 120L, 150L ou 310L selon la taille de l'arbre (figure II-7). Chaque sous station dispose de 6 collecteurs (18 par station) distribués parmi différentes circonférences de tronc. 5/6 collecteurs sont connectés aux hêtres tandis que le 1/6 est placé sur une autre essence. Pendant les mois d'hiver (de novembre à mars), seuls 2 collecteurs continuent le prélèvement des ruissellements de tronc et les bidons sont placés dans les fosses de prélèvement afin d'éviter les phénomènes de gel. La répartition des collecteurs reste toutefois la même entre les différentes essences (5/6 hêtres – 1/6 autre essence). Au laboratoire, les ruissellements de tronc de hêtre sont regroupés par sous station. Cette étude s'est focalisée sur les résultats obtenus sur les hêtres.



*Figure II-7 : Photo d'un collecteur de ruissèlement de tronc (mousse en polyéthylène + bidon de récupération).
(Source : Marie Pierre Turpault)*

Eaux gravitationnelles : les solutions de sol sont échantillonnées par des plaques lysimétriques placées à différents horizons dans les sols (figure II-8). Chaque horizon dispose de 3 plaques lysimétriques connectées à des bidons de 20L en polyéthylène placés dans une fosse de prélèvement. Les solutions issues des plaques lysimétriques sont regroupées par horizons et par sous station. Les profondeurs des solutions de sol utilisées dans cette étude sont les suivantes : 0cm (litière-humus), -10cm, -30cm pour S1 et S3 ainsi que -60cm pour S1.



*Figure II-8 : Photo des plaques lysimétriques permettant l'échantillonnage des solutions gravitationnelles du sol.
(Source Marie Pierre Turpault)*

Eaux liées : Les eaux liées des sols sont également prélevées dans chaque station par des bougies poreuses. Toutefois, ces dernières n'ont pas été analysées dans le cadre de cette étude puisque la céramique qui compose les bougies poreuses pourrait induire une forte contamination en bore.

De la même manière que les flux hors couvert, 250mL de solution sont prélevés dans des flacons en polyéthylène haute densité pré-nettoyés à chaque campagne de prélèvement. Dans les 24h suivant le prélèvement, les solutions sont filtrées en laboratoire à 0.45µm par des filtres en acétate (d=47mm). Les solutions filtrées sont ensuite stockées dans une chambre froide à 4°C. Le pH ainsi que les éléments majeurs sont mesurés sur chaque répétition tandis qu'un échantillon composite est créé pour les analyses élémentaires et isotopiques de bore.

2.5 Les flux de solides

2.5.1 Fe uilles fraîches

Les feuilles fraîches sont suivies annuellement. Dans le cadre de cette thèse, elles ont été échantillonnées dans S1 et S3 le 28/08/12 par tirage au fusil. Ces dernières sont ensuite pesées, séchées à 65°C puis broyées dans un broyeur à anneaux en agate. Après broyage, les feuilles sont à nouveau mises à l'étuve à 65°C pendant deux jours avant stockage à température ambiante.

2.5.2 Les litières

L'échantillonnage des litières s'effectue de manière continue toute les 12 semaines (17/01/12-13/03/12 pour les échantillons d'hiver; 13/03/12-05/06/12 pour le printemps; à l'exception des mois d'automne (septembre – novembre) durant lesquels la fréquence de prélèvement est de 8 semaines seulement. Ainsi, l'échantillonnage d'hiver a été réalisé entre le 17/01/12 et le 13/03/12 ; l'échantillonnage de printemps entre le 13/03/12 et le 05/06/12 et l'échantillonnage d'été entre le 05/06/12 et le 28/08/12. Les échantillons d'octobre et décembre sont ultimement regroupés pour ne

former qu'un seul échantillon automne intégrant les chutes de litières depuis le 28/08/12 jusqu'au 18/12/12. L'échantillonnage est réalisé par le biais de 6 bacs à litière de 1m² placé dans chaque sous station (18 par station – figure II-9).



Figure II-93 : Photo d'un bac à litière. (Source : Mare Pierre Turpault)

Les litières sont ensuite divisées en trois sous catégories (feuilles, bois et autres et pesées) sur site. Chaque sous catégorie est ensuite séchée à 65°C dans une étuve ventilée, pesée puis un broyée. Après broyage, les échantillons sont séchés une nouvelle fois avant stockage à température ambiante.

3 Procédures analytiques et mesures

L'ensemble des analyses des solutions et des végétaux ont été mesurés par des technicien du laboratoire BEF

3.1 Concentration en majeurs/traces

Solutions : les concentrations totales en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S et Si ont été mesurés par ICP-OES (Agilent Technologies™ 700 series) au laboratoire BEF (INRA Nancy). Les concentrations totales en F, Cl, NO₂, NO₃, SO₄ et PO₄ ont été mesurées au laboratoire BEF par chromatographie ionique (Dionex™ ICS-2100). Les paramètres TOC, TC, IC et TN ont quant à eux été mesurés par TOC-L

Shimadzu™. La précision globale de ces mesures est de 10% ($\pm 2SD$). Enfin les teneurs en NH_4 ont été mesurées par Skalar SANplus Analyser

Végétaux : Les concentrations totales en Al, Ca, K, Mg, Mn Na, P et S ont été déterminées par ICP-OES (Agilent Technologies™ 700 series) au laboratoire BEF (INRA Nancy) après minéralisation par micro-ondes.

Sol, humus et dépôt particulaire : les éléments majeurs, exprimés en taux d'oxydes ainsi que les éléments traces ont été mesurés par le laboratoire SARM (CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, France, <http://helium.cprg.cnrs-nancy.fr/SARM/>) après fusion alcaline au tétraborate de lithium ICP-OES (Thermo-Fisher ICap 6500).

3.2 Bore

Comme dit précédemment, le bore est un élément sur lequel il est contraignant de travailler. Par conséquent, les différentes méthodes d'extraction et de mesure du bore présentées ci-dessous ont fait l'objet d'un développement analytique afin de définir les limites qui leur sont associées. Ce développement analytique est focalisé sur la mise en en solution et la mesure des teneurs et compositions isotopiques en bore depuis des échantillons à matrice silicatée et végétale. Les résultats de cette phase de développement sont décrits dans le chapitre 3.

3.2.1 Echantillons standards de référence

Plusieurs échantillons de référence en bore ont été utilisés dans cette étude afin de valider les différents protocoles de mise en solution ainsi que les différentes méthodes de mesure. Ces derniers sont de trois types : les standards liquides, les standards de roche et les standards de végétaux.

Echantillons de référence liquides : en premier lieu, le NIST SRM 951 ($^{11}B/^{10}B = 4.0437$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA (Catanzaro, 1970)) est

utilisé pour corriger le fractionnement de masse instrumental qui a lieu lors de la mesure du rapport isotopique en bore $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. Dans un second temps les standards ERM-AE120 et ERM-AE121 ($\delta^{11}\text{B}_{\text{AE-120}} = -20.2 \pm 0.6\text{‰}$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{AE-121}} = 19.9 \pm 0.6\text{‰}$, BAM Federal Institute for Materials and Testing, Berlin, Germany) ainsi qu'une eau de mer SW (Standard interne, Malibu Beach, Californie, $\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}} = 39.9 \pm 0.4\text{‰}$ (Voinot et al., 2013)) sont utilisés pour valider la procédure de purification des solutions par la résine spécifique du bore Amberlite IRA 743. Dans une moindre mesure, ces standards ont également été utilisés pour valider les dosages issus de la procédure de minéralisation des végétaux par micro-ondes (cf chapitre 3). Enfin, l'échantillon de référence enrichi en ^{10}B NIST SRM 952 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.053$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA) a été utilisé pour la mesure des concentrations en bore dilution isotopique ID-ICPMS.

Echantillon de référence de roche : le JB-2 ($\delta^{11}\text{B} = 7.2 \pm 0.6\text{‰}$, 2σ , $n=14$, http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/single_values_detail.asp?itemmeas=d11B&refmatid=GSJ%20JB-2, Geological Survey of Japan, Tokyo, Japan) a été utilisé afin de valider la procédure de mise en solution du bore issus d'échantillons solides (voir plus bas pour les détails) et de la procédure de purification qui suit.

Echantillons de référence de végétaux : 5 échantillons de référence ont été utilisés afin de valider la procédure de minéralisation des végétaux par micro-ondes (cf chapitre 3) : NIST SRM 1570a (spinach leaves, $[\text{B}] =$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA), NIST SRM 1547 (peach leaves, $[\text{B}] = 37.7 \pm 1.2\text{ppm}$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA), B2273 (Alfalfa, $[\text{B}] = 32 \pm 4\text{ppm}$, Elemental Microanalysis Limited, Okehampton, United Kingdom), BCR 060 (Lagarosiphon major, $[\text{B}] = 25\text{ppm}$, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium) and NCS DC73349 (bush branches and leaves, $[\text{B}] = 38 \pm 6\text{ppm}$, National Analysis Center for Iron & Steel, Beijing, China). Le standard NIST SRM 1570a est désormais utilisé en routine au laboratoire pour valider les différentes séries d'échantillons de végétaux.

3.2.2 Extraction du bore et purification

Echantillons végétaux : Le bore des végétaux (végétaux et litière) a été extrait par le biais d'une minéralisation acide par micro-ondes (voir Roux et al. (2015) pour les détails). Cette procédure, adaptée de Vanderpool and Johnson (1992) et Coetzee et al. (2011) consiste à digérer par micro-ondes (Multiwave 3000, Anton Paar) 100 mg de matériel végétal broyé finement dans 10 ml d'une solution acide 1N (1/3 HCl – 2/3 HNO₃) pendant 90min à 800W ($\approx 5000\text{kPa}$; 250°C). Une fois la vaisselle de micro-ondes ramenée à température ambiante (≈ 30 min), la solution est transférée dans un tube Falcon® de 15mL et centrifugée à 4000rpm pendant 20min.

La phase de purification consiste tout d'abord à introduire 2mL de la solution centrifugée sur une résine échangeuse de cations AG50W-X12 (100-200mesh) préalablement lavée avec une solution d'HCl 6N. Cette étape permet de grandement diminuer la charge cationique de la solution. Bien que le bore ne soit pas retenu par la résine, une étape d'élution avec 2 x 1mL d'HCl 0.01N est mise en place afin d'assurer une récupération complète du bore encore présent de le volume interstitiel de la résine. Toutefois, à pH acide, la silice ainsi que la majeure partie du carbone organique dissous (DOC) ne sont pas retenus par la résine et peuvent atteindre des concentrations allant respectivement jusqu'à 20 ppm et 50 ppm. De telles teneurs pourraient induire un biais significatif lors de la mesure du rapport isotopique par MC-ICPMS et nécessite une étape de purification supplémentaire.

Cette étape dite de « sublimation », adapté de Gaillardet et al. (2001), consiste à introduire 0.5 mL de la solution purifiée dans un Savillex conique de 15 mL puis de le placer à l'envers sur une plaque chauffante à 110°C pendant 3h. Afin de faciliter le transfert de chaleur, le bécher est enveloppé dans une feuille d'aluminium. Le résidu organique et siliceux va précipiter dans le bouchon tandis que le bore va s'évaporer puis se solubiliser dans la goutte condensée au niveau de la pointe du bécher. Les 0.5mL sont ensuite récupérés avec précaution afin d'éviter la re-solubilisation du DOC et Si. Il est important de noter que cette étape n'est pas critique pour la mesure des concentrations en bore puisque la charge dissoute en DOC et Si est trop faible pour induire un biais

significatif lors de la mesure par ID-ICPMS. L'intégralité de la procédure de purification est schématisée en table II-1. La contribution de bore par la procédure, mesurée par dilution isotopique, est minimale ($15 \pm 1\text{ng}$) comparé à l'apport de bore des échantillons ($<0.5\%$ pour un échantillon typique végétal d'environ 20ppm).

Table II-1 : Protocole de purification des échantillons après minéralisation par micro-ondes (végétaux)

AG50W-X12 : Cation removal (1.5mL)		
Lavage pré-introduction	HCl 6N	1 x 5mL
Conditionnement	HCl 0,01N	3 x 1.5mL
Introduction	Echantillon	2 x 1mL
Elution	HCl 0,01N	2 x 1mL
Lavage post-élution	HCl 6N	2 x 5mL
Micro-sublimation : Si and DOC removal		
Introduction	Echantillon	0,5mL
Chauffage	Echantillon	3h à 110°C
Dilution	Echantillon	1/5 ^e (m/m)

Sol, humus, dépôts particuliers et solutions : la procédure d'extraction du bore à partir d'échantillon solide a été sujet à un développement analytique important pendant ce travail de thèse. Les détails concernant les changements et de la procédure ainsi que les raisons qui ont mené à cette démarche sont détaillés dans le chapitre 3.

La procédure finale d'extraction du bore à partir de solides (sol, minéraux, humus et dépôts particuliers) se fait par fusion alcaline (Cividini, 2009; Lemarchand et al., 2012; Tonarini et al., 1997; Voinot, 2012). 50mg d'échantillon broyés finement sont mélangés à un fondant K_2CO_3 ($T^\circ\text{fusion} = 891^\circ\text{C}$) avec un rapport fondant/échantillon de 5:1 (250mg de K_2CO_3). Le mélange est ensuite transféré dans des creusets en platine et placé dans un four à moufle à 950°C pendant 40min. le résidu de fusion est ensuite repris dans environ exactement 30mL de HCl 0.2N. Cette étape permet de dissoudre la fraction de fondant qui n'aurait pas été consommée lors de la fusion et d'abaisser le pH à une valeur proche de 1-2. Le mélange est ensuite passé aux ultrasons pendant 30min puis

transféré dans un tube Falcon® de 50mL puis centrifugé pendant 20min à 4000rpm. Afin d'éviter tout phénomène d'échange ou d'adsorption entre le surnageant et le solide résiduel précipité (principalement constitué de silice amorphe), 15mL de surnageant sont transféré dans un tube Falcon® de 15mL.

La procédure de purification du bore issu d'échantillons solides a été adaptée de Lemarchand et al. (2012) et consiste, dans un premier temps, à diminuer la charge dissoute en cations en introduisant 5mL d'échantillon sur 1.5mL de résine cationique AG50W-X12 (100-200 mesh) préalablement lavée (HCl 6N) et conditionnée à l'aide de 3x1.5mL de HCl 0.01N. A l'instar de la procédure de purification des végétaux, 2x1mL de HCl 0.01N sont ensuite introduit pour éluer le bore contenu dans le volume interstitiel de la résine. La réaction d'échange ayant lieu au sein de la résine libère des protons et va par conséquent diminuer le pH de la solution à des valeurs inférieures à 1.

La deuxième étape de purification consiste à extraire le bore de la solution en utilisant 0.5mL de résine spécifique du bore Amberlite IRA 743 synthétisée à partir de groupements sorbitol fixés sur un squelette de polystyrène. Le coefficient d'adsorption du bore sur la résine est maximum à des valeurs de pH situées entre 8 et 10. Par conséquent, préalablement à l'introduction, le pH de la solution est ajusté en ajoutant environ 1mL d'une solution de NaOH 0.5M purifiée (la vérification de pH s'effectue en déposant 5µL de solution sur du papier pH). La résine comporte également une fonction amine qui lui confère des propriétés échangeuse d'anions conduisant à la rétention de complexes organiques. Ces derniers pouvant provoquer des interférences isobares lors de la détermination des rapports isotopiques par spectrométrie de masse, plusieurs étapes de « lavage » sont suivies avant élution du bore avec 5mL d'HCl 0.5N (voir table II-2 pour le détail du protocole).

Table II-2 : Protocole de purification des échantillons issus de la fusion alcaline. Les échantillons de solutions ne sont soumis qu'à la seconde étape.

AG50W-X12 : Cation removal (1.5mL)		
Lavage pré-introduction	HCl 6N	1 x 5mL
Conditionnement	HCl 0.01N	3 x 1.5mL
Introduction	Echantillon	5 x 1mL
Elution	HCl 0.01N	2 x 1mL
Lavage post-élution	HCl 6N	2 x 5mL
Amberlite IRA 743 : Boron retention (500µL)		
Ajustement pH échantillon	NaOH 0.5M purifié	≈ 1mL
Conditionnement	H2O	1 x 1mL
		2 x 2mL
Introduction	Echantillon 8 < pH < 10	< 200mL
Lavage pré-élution	H2O	1 x 0.5mL
		2 x 1mL
	NaCl 0.5 N	1 x 0.5mL
		2 x 1mL
	H2O	1 x 0.5mL
Elution	HCl 0.5N	2 x 1mL
		1 x 1mL
		2 x 2 mL

La contamination induite par l'intégralité de la procédure a été évaluée à $25\text{ng} \pm 5\text{ng}$ (plus de 80% provient de l'étape de fusion), ce qui est négligeable devant la masse de bore apportée par l'échantillon (au moins $1\mu\text{g}$ dans cette étude). L'extraction du bore depuis les solutions environnementales est réalisée en utilisant seulement la résine Amberlite IRA 743.

3.2.3 Mesure de concentration en bore

Les concentrations en bore pour les échantillons de sol et d'humus ont été mesurées au LHyGeS sur un spectromètre de masse quadropole Thermo Finnigan X-Series 2 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) par dilution isotopique (ID-ICPMS) (D'Orazio, 1999; Menard et al., 2013; Smith et al., 1991; Vanderpool and Buckley, 1999). Cette procédure propose plusieurs avantages comparés aux méthodes « classiques » de mesure élémentaire par ICP-MS (Cividini et al., 2010) ou ICP-OES. La

méthode de dilution isotopique implique de mesurer non plus un signal élémentaire mais un rapport isotopique, ce qui constitue une excellente standardisation interne permettant de minimiser l'impact lié aux fluctuations instrumentales observées au cours d'une session analytique ainsi que l'impact lié aux effets de matrices (D'Orazio, 1999). De plus, à ce jour, cette méthode s'accompagne d'une excellente précision et ce, même à des concentrations de l'ordre du ppb (Roux et al., 2015).

Comme la procédure d'extraction et de purification du bore dans les échantillons solides, la procédure de mesure de concentration par dilution isotopique (ID-ICPMS) a elle aussi été sujet à un développement analytique détaillé dans un article publié dans la revue *Geostandards and Geoanalytical Research* (Roux et al., 2015) et qui est développé dans le chapitre 3.

La dilution isotopique consiste à mélanger une quantité connue d'échantillon dissous à quantité connue d'une solution enrichie en un isotope particulier. Dans notre cas il s'agit de la solution de référence NIST SRM 952 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.053$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA). Après homogénéisation isotopique, le rapport isotopique mesuré $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ nous permet de calculer la quantité de bore provenant de l'échantillon en utilisant l'équation II-1.

$$m_{ech}^B = V_{sp} \times C_{sp}^B \times \frac{{}^{11}\text{M} \times R_{ech} + {}^{10}\text{M}}{{}^{11}\text{M} \times R_{sp} + {}^{10}\text{M}} \times \frac{R_{mes} - R_{sp}}{R_{ech} - R_{mes}} \quad \text{Eq II - 1}$$

Avec m_{ech}^B la masse de bore provenant de l'échantillon, V_{sp} et C_{sp}^B respectivement le volume et la concentration de la solution enrichie en ^{10}B (nommée « spike » dans la suite de ce mémoire), ${}^{10}\text{M}$ et ${}^{11}\text{M}$ les masses atomiques de ^{10}B et ^{11}B , R_{ech} , R_{sp} et R_{mes} respectivement les rapports isotopiques de l'échantillon, du spike et mesuré. R_{ech} est considéré dans un premier tant comme égale à 4.0532 (valeur de la solution de référence NIST SRM 951) puis ensuite corrigé après mesure du rapport isotopique vrai au MC-ICPMS. La solution de spike est ajoutée sur un aliquot en fin de purification chimique afin d'éviter tout problème de contamination d'un échantillon à l'autre, en particulier pour les mesures de concentration et de rapports isotopiques.

L'optimisation du signal de bore sur l'ICP-MS se fait à l'aide d'une solution d'Indium à 10ppb jusqu'à l'obtention d'un signal supérieur à 200 000 cps.s⁻¹ sur ¹¹⁵In correspondant à un signal supérieur à 100 000 coups sur la masse 11 pour une solution de bore à 10ppb. La séquence de mesure se fait en trois étapes : lavage – mesure du bruit de fond analytique – mesure de l'échantillon. Le bruit de fond analytique correspond en grande partie à la contamination résiduelle en bore de l'ensemble du système allant du prélèvement dans la solution échantillon jusqu'à l'ionisation dans la torche plasma et les instabilités électroniques. Ce bruit de fond est considéré acceptable en dessous de 15 000 cps.s⁻¹ à la masse 11. L'obtention du rapport isotopique des échantillons dopés en spike se fait après correction du bruit de fond avec l'équation II-2.

$$R_{mes} = \frac{S^{11}B_{ech} - S^{11}B_{blc}}{S^{10}B_{ech} - S^{10}B_{blc}} \quad Eq II - 2$$

Avec R_{mes} le rapport isotopique mesuré, $S^{11}B_{ech}$ et $S^{10}B_{ech}$ respectivement les signaux de l'échantillon dopé en spike à la masse 11 et 10, $S^{11}B_{blc}$ et $S^{10}B_{blc}$ respectivement les signaux du bruit de fond à la masse 11 et 10. Toutefois, R_{mes} nécessite d'être corrigé de la discrimination de masse instrumentale induite par l'ICP-MS en suivant la loi exponentielle II-3 classiquement utilisée en spectrométrie de masse :

$$R_{vrai} = R_{mes} \times \left(\frac{{}^{11}M}{{}^{10}M} \right)^{\beta} \quad Eq II - 3$$

Avec R_{vrai} et R_{mes} respectivement les rapports isotopiques vrai et mesuré par ICP-MS, ${}^{10}M$ et ${}^{11}M$ les masses atomiques de ¹⁰B et ¹¹B et β le facteur de discrimination de masse exponentiel évalué à l'aide de solutions aux rapports isotopiques vrais connus analysées en début et fin de chaque session analytique. La précision globale de cette méthode a été évaluée inférieure à 1%.

3.2.4 *Mesure des compositions isotopiques en bore $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$.*

Les compositions isotopiques en bore ont été déterminées par un MC-ICPMS Finnigan-Neptune (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Cette technique de mesure comporte certains avantages comparés à d'autres telles que la thermo-ionisation (P-TIMS ou N-TIMS) :

1. La quantité de bore nécessaire à une analyse est réduite (50 ng pour le MC-ICPMS contre 250 ng en P-TIMS) grâce à une ionisation plus efficace par le plasma (Albarède and Beard, 2004; Guerrot et al., 2011). Néanmoins, la méthode de mesure des rapports isotopiques par N-TIMS reste celle qui nécessite une quantité de bore la plus faible puisque 0.1 ng sont suffisant pour une analyse.
2. La précision obtenue par MC-ICPMS est similaire voire meilleure que celle obtenue en P-TIMS (Aggarwal et al., 2009; Aggarwal et al., 2004; Foster, 2008; Louvat et al., 2011; Tonarini et al., 2003).
3. Les effets de matrices ont des effets dramatiques sur TIMS ainsi que sur MC-ICPMS. Néanmoins, pas d'interférence isobare liée à la présence de matière organique sont observées sur MC-ICPMS. Ceci conduit à une procédure de purification simplifiée comparée aux autres méthodes (N-TIMS ; (Roux et al., 2015; Voinot, 2012)).
4. Cette procédure s'affranchit d'une phase de dépôt de l'échantillon sur filament, indispensable lors d'une mesure par TIMS. De plus, la mesure des compositions isotopiques en bore par MC-ICPMS est automatisée et permet donc un gain de temps significatif comparé à la méthode de mesure en P-TIMS.

Le MC-ICPMS utilisé dans le cadre de cette étude est équipé de 8 cages de Faraday amovibles ainsi qu'une cage fixe. Les cages H3 et L3 permettent respectivement l'acquisition simultanée des isotopes 11 et 10 issus de l'échantillon. Les différents paramètres utilisés pour l'acquisition des rapports isotopiques du bore sont résumés en table 1. Les positions X, Y et Z de la torche ainsi que les débits des gaz d'argon (auxiliaire et sample) n'y sont pas retranscrits puisque ces derniers sont

modifiés au début chaque session analytique afin d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit. Ce dernier doit être supérieur à 50 pour une solution standard de 50ppb. Ceci correspond à un signal de 250mv pour un bruit de fond de 5mv. Le plasma induit un très fort fractionnement de masse qui nécessite une correction à l'aide la méthode dite de « bracketing » (Albarède and Beard, 2004; Louvat et al., 2011) qui consiste à corriger le facteur de discrimination de masse β (Eq II-3) en l'évaluant sur deux standards à composition isotopique connue placé avant et après la mesure d'un échantillon selon l'Eq II-4. La moyenne des deux facteurs de discrimination est ensuite appliquée à la valeur de l'échantillon selon l'Eq II-3. Les rapports isotopiques sont exprimés en $\delta^{11}\text{B}$ qui correspond à la déviation en pourmille (‰) d'un échantillon par rapport à un échantillon de référence NIST SRM 951 (Eq II-4) :

$$\delta^{11}\text{B}_{ech} = \left(\frac{R_{ech}}{R_{NIST\ SRM\ 951}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Eq II - 4}$$

Avec $\delta^{11}\text{B}_{ech}$ la composition isotopique de l'échantillon en pourmille (‰) et R_{ech} et $R_{NIST\ SRM\ 951}$ respectivement la valeur absolue du rapport isotopique de l'échantillon et du NIST SRM 951.

L'introduction des échantillons dans le plasma se fait à l'aide du passeur d'échantillons CETAC ASX-110FR calibré sur une séquence décrite en table 2. Chaque session analytique s'accompagne de la mesure de deux standards consécutifs (ERM-AE120, ERM-AE121 ou $\text{SW}_{interne}$) afin de valider les résultats obtenus sur les différentes séries d'échantillon. Dans un premier temps, un échantillon de référence n'ayant subi aucun traitement est analysé afin de vérifier le bon fonctionnement et la stabilité du MC-ICPMS tandis que le second standard, quant à lui, est soumis à la procédure de purification réalisée en amont afin de valider le rendement de cette dernière.

Bibliographie

- Aggarwal, J., Böhm, F., Foster, G., Halas, S., Hönisch, B., Jiang, S. Y., Kosler, J., Liba, A., Rodushkin, I., Sheehan, T., Jiun-San Shen, J., Tonarini, S., Xie, Q., You, C. F., Zhao, Z. Q., and Zuleger, E., 2009, How well do non-traditional stable isotope results compare between different laboratories: Results from the interlaboratory comparison of boron isotope measurements: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 24, no. 6, p. 825-831.
- Aggarwal, J. K., Mezger, K., Pernicka, E., and Meixner, A., 2004, The effect of instrumental mass bias on $\delta^{11}\text{B}$ measurements: A comparison between thermal ionisation mass spectrometry and multiple-collector ICP-MS: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 232, no. 3, p. 259-263.
- Albarède, F., and Beard, B., 2004, Analytical methods for non-traditional isotopes, Volume 55, p. 113-152.
- Catanzaro, E. J., 1970, Boric acid: isotopic and assay standard reference materials, National Bureau of Standards, Institute for Materials Research, v. 17.
- Cividini, D., 2009, Contribution à l'étude du cycle géochimique du Bore: Université de Strasbourg.
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R., and Pierret, M. C., 2010, From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 11, p. 3143-3163.
- Coetzee, P. P., Greeff, L., and Vanhaecke, F., 2011, ICP-MS measurement of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ isotope ratios in grapevine leaves and the investigation of possible boron isotope fractionation in grapevine plants: *South African Journal of Enology and Viticulture*, v. 32, no. 1, p. 28-34.
- D'Orazio, M., 1999, Boron determination in twenty one silicate rock reference materials by isotope dilution ICP-MS: *Geostandards Newsletter*, v. 23, no. 1, p. 21-29.
- Foster, G. L., 2008, Seawater pH, pCO₂ and [CO₂-3] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 271, no. 1-4, p. 254-266.
- Gaillardet, J., Lemarchand, D., Göpel, C., and Manhès, G., 2001, Evaporation and sublimation of boric acid: Application for boron purification from organic rich solutions: *Geostandards Newsletter*, v. 25, no. 1, p. 67-75.
- Guerrot, C., Millot, R., Robert, M., and Négrel, P., 2011, Accurate and High-Precision Determination of Boron Isotopic Ratios at Low Concentration by MC-ICP-MS (Neptune): *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 35, no. 2, p. 275-284.
- Lemarchand, D., Cividini, D., Turpault, M. P., and Chabaux, F., 2012, Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water-rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 98, p. 78-93.
- Lequy, É., Conil, S., and Turpault, M.-P., 2014, Complementary methods to distinguish organic and mineral matter in atmospheric particulate deposition and their respective nutrient inputs to temperate forest ecosystems: *Aeolian Research*, v. 12, no. 0, p. 101-109.
- Louvat, P., Bouchez, J., and Paris, G., 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*, v. 35, no. 1, p. 75-88.
- Menard, G., Vlastélic, I., Ionov, D. A., Rose-Koga, E. F., Piro, J. L., and Pin, C., 2013, Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: Insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems: *Chemical Geology*, v. 354, no. 0, p. 139-149.
- Roux, P., Lemarchand, D., Hughes, H. J., and Turpault, M.-P., 2015, A Rapid Method for Determining Boron Concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in Vegetation Samples after Microwave Digestion and Cation Exchange Chemical Purification: *Geostandards and Geoanalytical Research*, p. n/a-n/a.
- Smith, F. G., Wiederin, D. R., Houk, R. S., Egan, C. B., and Serfass, R. E., 1991, Measurement of boron concentration and isotope ratios in biological samples by inductively coupled plasma mass

- spectrometry with direct injection nebulization: *Analytica Chimica Acta*, v. 248, no. 1, p. 229-234.
- Tonarini, S., Pennisi, M., Adorni-Braccesi, A., Dini, A., Ferrara, G., Gonfiantini, R., Wiedenbeck, M., and Gröning, M., 2003, Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials: *Geostandards Newsletter*, v. 27, no. 1, p. 21-39.
- Tonarini, S., Pennisi, M., and Leeman, W., 1997, Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation: *Chemical Geology*, v. 142, p. 129-137.
- Vanderpool, R. A., and Buckley, W. T., 1999, Liquid-liquid extraction of cadmium by sodium diethyldithiocarbamate from biological matrixes for isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry: *Analytical Chemistry*, v. 71, no. 3, p. 652-659.
- Vanderpool, R. A., and Johnson, P. E., 1992, Boron isotope ratios in commercial produce and boron-10 foliar and hydroponic enriched plants: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 40, no. 3, p. 462-466.
- Voinot, A., 2012, Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des sols., 248 p.
- Voinot, A., Lemarchand, D., Collignon, C., Granet, M., Chabaux, F., and Turpault, M. P., 2013, Experimental dissolution vs. transformation of micas under acidic soil conditions: Clues from boron isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 117, no. 0, p. 144-160.

Chapitre III

Développement

analytique

Fréquemment, chaque nouvel objectif de thèse demande une mise au point de nouveaux protocoles analytiques ainsi qu'optimiser ceux déjà existants. Dans ce contexte, le bore est un élément sur lequel il est contraignant de travailler puisque les procédures dites « classiques » de mise en solution d'un échantillon solide, tel que la dissolution à l'aide d'acide fluorhydrique ou la fusion alcaline au borate de lithium, ne peuvent être appliquées dans l'optique d'une détermination des teneurs et/ou rapports isotopiques.

La première phase de développement analytique vise à optimiser la méthode d'extraction du bore depuis des échantillons silicatés par fusion alcaline. Bien que cette méthode ait été utilisée pendant plusieurs études précédentes, certaines contraintes y sont encore associées, notamment au niveau des rendements d'extraction.

*Le second objectif de ce développement analytique est de développer un protocole de mise en solution des échantillons de végétaux. Les tentatives d'utilisation de la fusion alcaline montrent rapidement leurs limites à cause de pertes de bore. En revanche, les dernières études publiées montrent l'efficacité d'une attaque acide dans un four micro-ondes. Cette méthode permettrait d'estimer les stocks de bore dans les peuplements forestiers, les transferts solides dans le système sol-plante et d'estimer le temps de résidence du bore dans les différents organes de la plante. Cette étude est présentée en annexe sous la forme d'un article publié dans la revue *Geostandards and Geoanalytical Research**

1 Fusion alcaline

1.1 *La méthode classique et ses contraintes*

1.1.1 *Extraction - purification*

A la fin des années 1950, le bore était analysé sous sa forme BF₃ par spectrométrie en phase gaz. Depuis, une nouvelle méthode de mise en solution des silicates par fusion alcaline a été proposée par Tonarini et al. (1997) plus tard adaptée par Lemarchand et al. (2012) et est basée sur la fusion de l'échantillon à 950°C pendant 20 min par ajout d'un fondant carbonaté ultrapure : le K₂CO₃ dans des creusets en alliage platine-or (PtAu 5). Le rapport fondant-échantillon était de 5:1 avec typiquement 50 mg d'échantillon pour 250 mg de fondant. Le résidu de fusion était ensuite repris dans un faible volume d'eau ultra pure (5 mL) faisant ainsi monter le pH de la solution à 14 due à la présence de carbonates. Après centrifugation à 5000 rpm pendant 20 min, le surnageant était ensuite transféré dans un autre récipient. Afin de récupérer l'intégralité du bore piégé lors de la centrifugation, le culot est remis en suspension deux fois et lavé à l'aide de 1 mL H₂O milli-Q. Le pH du surnageant était ensuite ajusté et chargé sur une résine spécifique du bore : l'Amberlite IRA 743. Cette résine ne retient que les ions borate avec un maximum d'efficacité aux pH compris entre 8 et 10 (Lemarchand et al., 2002). La solution était purifiée de sa matrice par deux passages successifs, tout d'abord sur 50 µL de résine, puis sur 10 µL. ce changement de volume de résine visait à faciliter le dépôt sur filament en tungstène en concentrant le bore dans un volume de solution plus faible. Le bore était ensuite élué avec de l'acide chlorhydrique dilué (typiquement 0.1 N).

1.1.2 *Les contraintes*

Bien que cette méthode ait fait ses preuves lors des thèses de Chetelat (2005), Cividini (2009) et Voinot (2012), certaines limites ont été mises en évidence et ont conduit à repenser le protocole.

Tout d'abord, un rendement inférieur à 100 % était observé sur le standard JB-2 ainsi que sur des échantillons de tourmaline, ce qui a mené à une correction systématique des résultats obtenus (Cividini, 2009). Un second problème était lié à la présence d'un fondant carbonaté. La reprise du résidu de fusion en eau provoque une précipitation des carbonates qui peut perturber la procédure de séparation de bore par résine échangeuse d'ions. Ce phénomène augmente le temps de réalisation du protocole et peut même provoquer l'échec de la procédure. Similairement, si la teneur en argile d'un échantillon était trop élevée, la solubilisation du résidu de fusion en eau donnait lieu à une charge solide précipitée avec une cinétique très lente pouvant également provoquer le colmatage de la résine. En plus de ces deux problèmes liés à la procédure ou à la nature de l'échantillon, les caractéristiques propres de la résine rendent l'étape de purification complexe. En effet, en plus de sa photosensibilité qui détruit les groupements fonctionnels sorbitol qui complexent le bore, on observe un très fort fractionnement isotopique du bore au cours de la procédure de séparation. Ce fractionnement isotopique impose un rendement de 100% (Lemarchand et al., 2002), et donc l'élaboration d'une série de verrous analytiques garantissant la justesse des résultats.

L'arrivée d'un MC-ICPMS Neptune au sein du LHyGeS a grandement facilité la simplification du protocole de purification en place jusqu'alors. En effet, la détermination du rapport isotopique sur MC-ICPMS fournit un niveau de reproductibilité similaire voire meilleur que par P-TIMS (Positive Thermal Ionisation Mass Spectrometer) (Aggarwal et al., 2009; Aggarwal et al., 2004; Foster et al., 2013; Lemarchand et al., 2012; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Lemarchand et al., 2002; Louvat et al., 2011; Louvat et al., 2014; Tonarini et al., 2003; Wei et al., 2014). De plus, le MC-ICPMS rend l'étape de purification moins contraignante en diminuant tout d'abord la quantité de bore nécessaire à une analyse à 50 ng contre 250 ng pour une mesure par P-TIMS (Albarède and Beard, 2004; Guerrot et al., 2011). Les effets de matrice, bien qu'ayant de effets dramatiques sur les deux méthodes, sont mieux corrigés par MC-ICPMS puisqu'une matrice chargée jusqu'à environ 10 µg/L peut ne pas avoir d'influence sur le rapport isotopique mesuré (Guerrot et al., 2011; Roux et al., 2015).

1.2 *Le plan d'expérience*

Pour palier à ces complications et comprendre l'origine des pertes de rendement nous avons donc décidé de tester plusieurs aspects de la procédure :

1. Le temps de fusion : de 15 à 60 min ;
2. le type fondant : K_2CO_3 , NaOH, NaOH + KOH. Afin de limiter les couts d'analyses, nous avons voulu tester la fusion alcaline à la soude en utilisant des creusets en zirconium, à 450°C pendant 3h. Les autres paramètres (rapport échantillon-fondant, masse d'échantillon) restent les mêmes ;
3. le volume de reprise du résidu de fusion : de 5 à 500 mL ;
4. le type de reprise : en milieu HCl ou H_2O ;
5. la procédure de purification : simple (résine spécifique du bore Amberlite IRA 743) ou double (Résine cationique Dionex AG50W-X12 + résine spécifique du bore Amberlite IRA 743)

Ces tests ont été réalisés en grande partie sur un minéral d'albite évalué à 110 ppm par le laboratoire SARM (Nancy). Les tests ont ensuite été appliqués, dans une moindre mesure, sur 3 échantillons standards : le JB-2 (31 ppm, Geological Survey of Japan, Tokyo, Japan), le San Joaquin, noté SJ et le LKSD-2. Dans un souci de clarté, les paramètres testés seront présentés dans un ordre décroissant d'importance.

1.2.1 *Temps de fusion*

Le temps de fusion est un paramètre critique de la dissolution d'échantillons minéraux puisqu'il conditionne la destruction du réseau aluminosilicaté et la formation d'un résidu de fusion homogène et désorganisé qui permet l'extraction du bore sous forme soluble par simple ajout d'une solution aqueuse. Néanmoins, les risques de contamination peuvent aussi être fonction du temps de fusion, tel que le dégazage du bore contenu en faible quantité dans les creusets. Ce paramètre est

donc sujet à compromis puisqu'il doit être suffisamment long pour permettre une destruction complète du réseau cristallin mais également suffisamment court afin de minimiser tout phénomène de contamination.

C'est dans ce contexte que nous avons soumis en parallèle le minéral d'albite et le fondant en carbonate de potassium à différents temps de fusion (de 15min à 60min ; fig III-1). Ces derniers vont nous permettre d'évaluer respectivement le temps minimum nécessaire à une fusion complète ainsi que l'évolution du niveau de contamination.

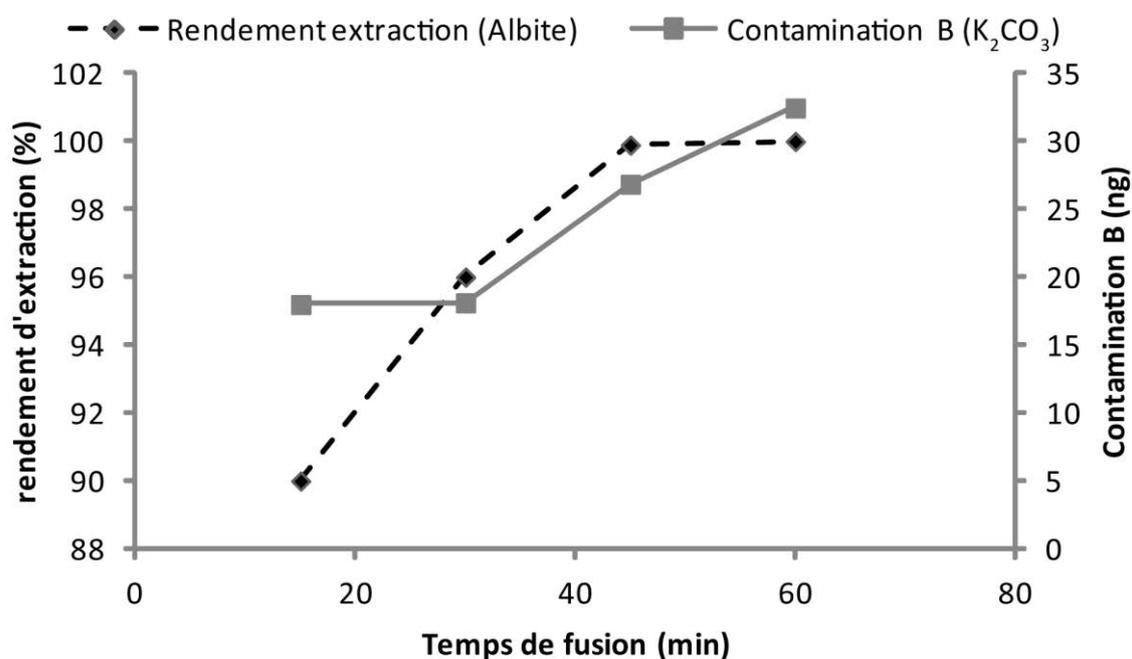


Figure III-4 : Influence du temps de fusion sur le rendement d'extraction (courbe noire pointillée) et sur la contamination en bore (courbe grise)

L'évolution du rendement d'extraction de bore en fonction du temps de fusion (Fig III-1) montre que 100 % de rendement d'extraction n'est obtenu qu'après 45 min. A l'inverse, le niveau de contamination, stable jusqu'à 30min, augmente de 50 % entre 30 et 45 min en passant de 18 ng à 27 ng puis à 36 ng au bout de 60 min, mettant en évidence l'absolue nécessité de maintenir le temps de fusion au minimum.

Connaissant le niveau de contamination, nous avons pu déterminer son influence sur le rapport isotopique mesuré d'échantillons allant de 10 à 50 ppm (Fig III-2). Cette dernière, évaluée à -15 ± 5 ‰ n'engendre pas de biais analytique supérieur à 0,5 ‰ tant que la masse de bore issue de l'échantillon est suffisamment importante ($[B]_{ech} > 20$ ppm) et que sa composition isotopique n'atteint pas des valeurs extrêmes ($-30 \text{ ‰} < \delta^{11}B_{ech} < +20 \text{ ‰}$).

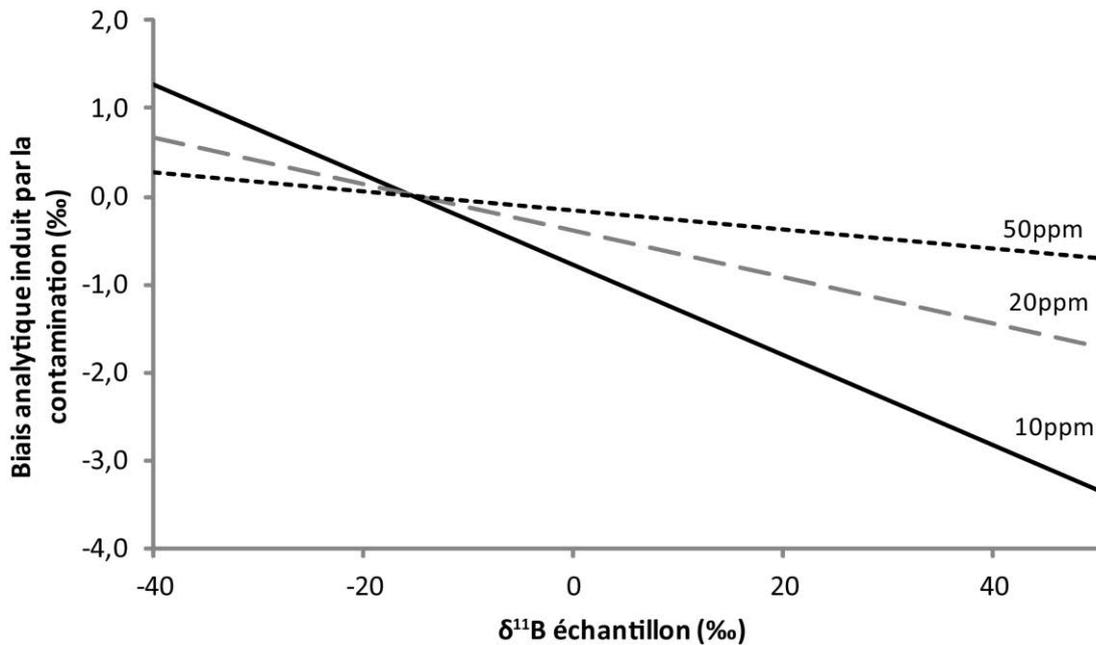


Figure III-2 : Influence de la contamination issue de la fusion analytique (26 ng - -15 ± 5 ‰) sur la mesure du rapport isotopique d'un échantillon de 10 ppm (courbe noire), 20 ppm (courbe grise pointillée) et 50 ppm (courbe noire pointillée).

1.2.2 Volume de reprise

Nous suspectons le volume de reprise comme étant un paramètre essentiel de la procédure de fusion alcaline puisque ce dernier doit être suffisamment important pour s'affranchir des phénomènes de co-précipitation de bore avec des phases néoformées. Ce volume doit cependant être suffisamment faible afin de limiter le volume de solution à purifier et permettre dans le même temps d'aboutir à une solution suffisamment concentrée pour mesurer un signal satisfaisant lors des mesures de concentrations et/ou de compositions isotopiques. Dans cette section, nous avons testé l'influence du volume ajouté au résidu de fusion en le faisant varier de 3 à 500 mL

Les tests effectués sur le minéral d'albite mettent en évidence une influence du volume de reprise sur la quantité de bore extraite depuis un échantillon silicaté (Fig. III-3). Ainsi, nous observons qu'un rendement d'extraction de 100 % n'est atteint, dans notre cas, qu'à partir d'une reprise du résidu de fusion dans 30 mL minimum (que la reprise se fasse en eau ou en acide). Il est possible que la baisse de rendement observée soit due à la présence d'inclusions fluides dans le précipité, formé lors de la reprise. Il est également possible que dans de si faibles volumes, la formation du précipité piège par co-précipitation une partie du bore contenu dans l'échantillon. Des résultats similaires sont observés sur les échantillons standards JB-2, San Joaquin et LKSD-2 avec un rendement d'extraction de 100 % atteint avec une fusion K₂CO₃ et 40mL de reprise en milieu HCl (Fig. III-3)

Il est toutefois intéressant de noter que l'évolution de la quantité extraite de bore en fonction du volume de reprise est différente selon le type de minéral considéré. Ainsi, à volume équivalent (3 mL), seulement 65 % du bore de l'échantillon standard San Joaquin est extrait tandis que près de 80 % du bore contenu dans le LKSD-2 est mis en solution. Cette observation résulte probablement de la différence de matrice entre ces échantillons.

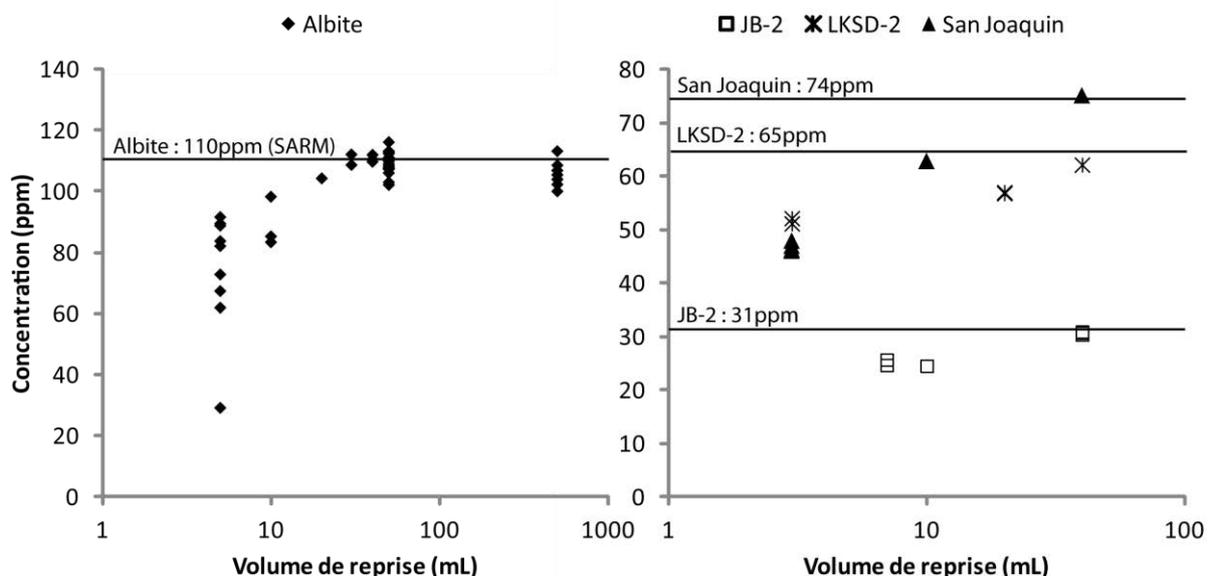


Figure III-3 : Influence du volume de reprise sur le rendement d'extraction d'un minéral d'albite évalué à 110ppm (à droite) et 3 échantillons standards (à gauche) : le JB-2, certifié à 31ppm, le San Joaquin, certifié à 74ppm et le LKSD-2, certifié à 65ppm.

1.2.3 Type de fondant/reprise

Le type de fondant utilisé ainsi que la procédure qui lui est associée peut également constituer un paramètre critique lors de la mise en solution du bore puisque ces derniers entraînent différentes cinétiques de rupture des liaisons du réseau cristallin. C'est dans ce contexte que nous avons décidé de tester 3 types de fondant : Le K_2CO_3 , Le NaOH et un mélange NaOH/KOH (Fig III-4). Nous avons également testé le type de reprise (H_2O ou HCl) puisqu'il conditionne les phases précipitées en solution avec l'apparition de silice hydratée lors d'une reprise acide ou de carbonate de potassium lors d'une reprise en eau. La différence de cinétique de ces réactions peut avoir un impact sur la quantité de bore extraite. Afin de limiter la précipitation de silice hydratée, dans le cas d'une reprise acide, le volume ajouté est calculé pour seulement permettre la neutralisation du fondant. Il est important de noter que les résultats présentés dans cette section ne se limitent qu'aux tests mettant en jeu un volume de reprise supérieur à 30 mL afin d'éviter les pertes de bore liées à un volume trop faible (voir paragraphe précédent).

Les tests effectués sur le minéral d'albite ne démontrent aucune différence de rendement d'extraction en fonction du type de fondant (fig III-4) ou de reprise (fig III-5). Néanmoins, l'utilisation de NaOH fournit des résultats plus dispersés que les autres fondants.

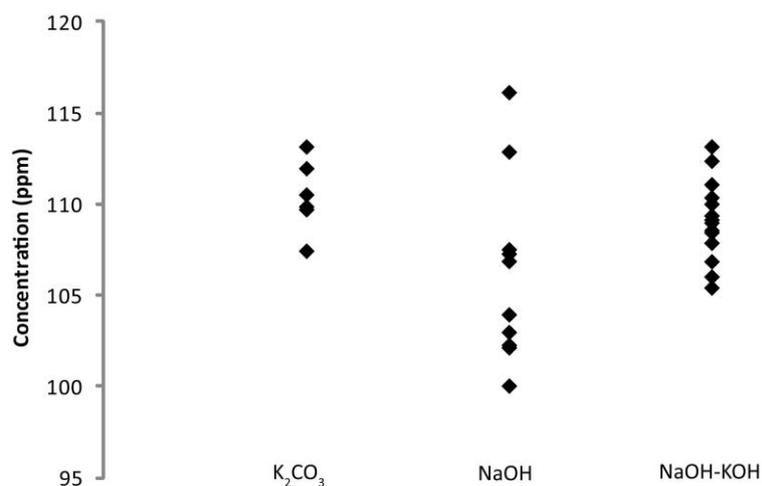


Figure III-45 : Influence du type de fondant (K_2CO_3 , NaOH et NaOH/KOH) sur le rendement d'extraction du bore depuis un minéral d'albite (110 ppm).

A l'inverse, on observe une nette diminution de la quantité de bore extraite lors d'une reprise du résidu de fusion au K_2CO_3 en eau avec rendement variant de 62 % à 80 % pour l'échantillon San Joaquin et de 90 % pour l'échantillon JB-2 contre 100 % de rendement lors d'une reprise en acide. On observe également cette diminution selon le type de reprise avec une fusion au NaOH/KOH. Toutefois, nous pouvons observer que même avec un volume de reprise de 50 mL de HCl, le rendement d'extraction du bore lors d'une fusion NaOH/KOH de l'échantillon de référence JB-2 reste bien inférieur à 100 %.

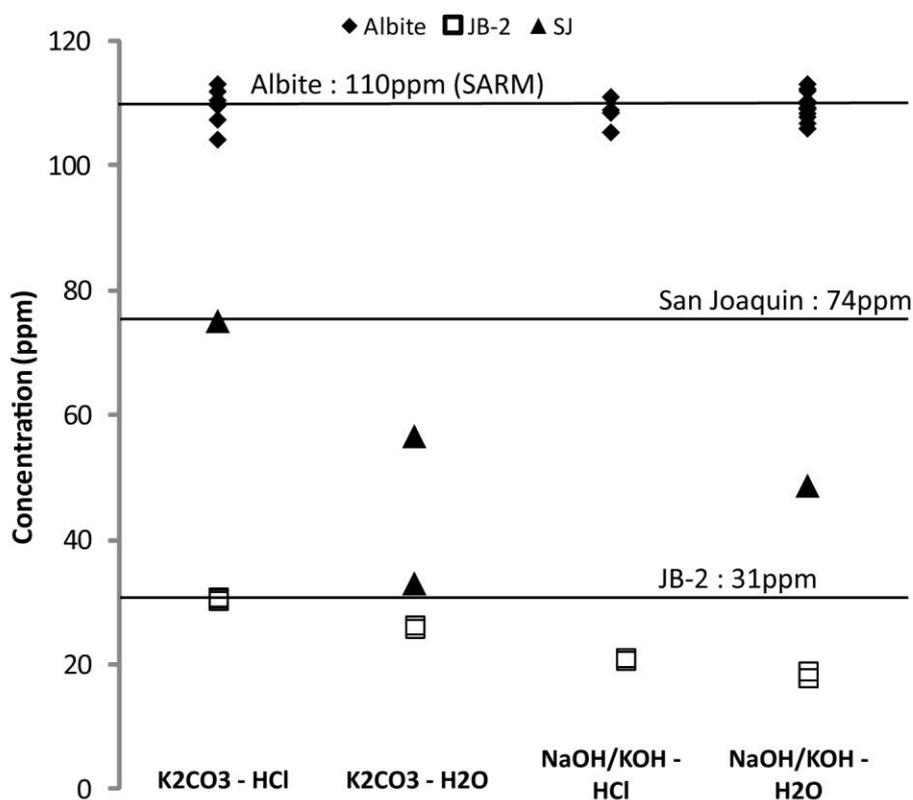


Figure III-5 : Influence du type de fondant (K_2CO_3 et NaOH/KOH) et de reprise (H_2O ou HCl) sur le rendement d'extraction d'un minéral d'albite (110 ppm), d'un échantillon standard de JB-2 (31 ppm) et de San Joaquin (74 ppm).

En conclusion, ces résultats mettent en évidence plusieurs phénomènes : en premier lieu, la baisse de rendement d'extraction observée lors d'une reprise H_2O est probablement due à des phénomènes de co-précipitation de bore avec une phase carbonatée. En second lieu, la fusion

NaOH/KOH, en fournissant des rendements différents en fonction du type de minéral, met en évidence un possible effet de matrice qui, dans le cas du JB-2, serait plus difficile à détruire et nécessiterait donc une fusion plus agressive. Ceci invalide la possibilité d'une fusion NaOH/KOH dans des creusets en zirconium pour l'extraction du bore.

1.2.4 *Procédure de purification*

L'ajout d'étapes lors d'une procédure de purification est une source éventuelle d'erreurs et d'incertitudes qu'il est nécessaire d'évaluer. Ainsi, nous avons testé la dispersion des résultats obtenus avec une purification simple par résine Amberlite IRA 743 ou double par la combinaison d'une résine cationique AG50W-X12 et Amberlite IRA 743. Ce test a été réalisé sur le minéral d'albite uniquement. La nécessité de réaliser ce test provient du fait qu'un passage sur résine cationique permettrait une réduction de la charge dissoute suffisamment importante pour éviter tout colmatage de la résine spécifique du bore IRA 743. Étonnement, une double purification fournit une dispersion des résultats inférieure ($2\sigma = 5.4$ ppm, $n=16$) à une simple purification ($2\sigma = 8.8$ ppm, $n=16$). Ceci est peut être dû à la matrice très chargée de l'échantillon lors de l'introduction qui viendrait légèrement altérer les fonctions de la résine IRA 743.

1.2.5 *Autres modifications de protocole*

Nous avons également ajusté le volume de résine Amberlite IRA 743 de 50 μ L à 500 μ L puisque ce dernier visait à concentrer une masse donnée de bore dans un faible volume afin de faciliter la phase de dépôt sur filament avant mesure au TIMS. Désormais, l'analyse de rapport isotopique par MC-ICPMS Neptune nécessite un volume plus important (≈ 0.5 mL) pour une quantité de bore plus faible (Albarède and Beard, 2004; Guerrot et al., 2011) et par conséquent, augmenter le volume de résine nous évite une étape de dilution post-purification inutile. De plus, la section des colonnes étant désormais plus importante, les phénomènes de colmatage ainsi que la durée de la procédure sont drastiquement réduits.

1.3 Conclusion des tests et procédure définitive

Au final, à l'exception du type de purification (simple ou double), tous les paramètres testés ont un caractère critique vis-à-vis du rendement d'extraction du bore depuis les échantillons silicatés par fusion alcaline. La procédure se passe désormais comme suit : 50 mg d'échantillon sont mélangés avec 250 mg de fondant K_2CO_3 (rapport fondant-échantillon de 5 :1) avant d'être transférés dans des creusets en platine et placés à 950°C pendant 45 min. Le résidu de fusion est ensuite repris dans environ exactement 30 mL d'acide avant d'être placé 30min aux ultrasons. La quantité d'acide ajouté doit être suffisante pour neutraliser le fondant carbonaté. L'échantillon ainsi que le précipité formé lors de la reprise sont ensuite transférés dans un tube en polypropylène de 50 mL avant centrifugation (5000 rpm – 20 min). 5 mL de surnageant sont ensuite introduit sur 1.5 mL de résine cationique AG50W-X12 préalablement lavé à l'HCl 6N et conditionné à l'aide de 3x1.5 mL d'HCl 0.01N. Le bore contenu dans le volume interstitiel est ensuite élué à l'aide de 2x1 mL d'HCl 0.01N. Le pH de la solution est ensuite ajusté entre 8 et 10 avec une solution de NaOH 0.5M purifié avant introduction sur 500 µL de résine Amberlite IRA 743 préalablement lavé à l'HCl 0.5N et conditionné à l'aide de 5x1 mL de H₂O. Après introduction, la résine ainsi que l'échantillon sont purifiés des différents anions par 2 lavages successifs avec 2.5 mL de NaCl 0.5M et d'H₂O. Le bore est enfin élué avec 5 mL d'HCl 0.5N.

2 Minéralisation des végétaux (annexe)

Bibliographie

- Aggarwal, J., Böhm, F., Foster, G., Halas, S., Hönisch, B., Jiang, S. Y., Kosler, J., Liba, A., Rodushkin, I., Sheehan, T., Jiun-San Shen, J., Tonarini, S., Xie, Q., You, C. F., Zhao, Z. Q., and Zuleger, E., 2009, How well do non-traditional stable isotope results compare between different laboratories: Results from the interlaboratory comparison of boron isotope measurements: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 24, no. 6, p. 825-831.
- Aggarwal, J. K., Mezger, K., Pernicka, E., and Meixner, A., 2004, The effect of instrumental mass bias on $\delta^{11}\text{B}$ measurements: A comparison between thermal ionisation mass spectrometry and multiple-collector ICP-MS: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 232, no. 3, p. 259-263.
- Albarède, F., and Beard, B., 2004, Analytical methods for non-traditional isotopes, Volume 55, p. 113-152.
- Chetelat, B., 2005, Contribution à l'étude isotopique du cycle externe du bore: Paris 7.
- Cividini, D., 2009, Contribution à l'étude du cycle géochimique du Bore: Université de Strasbourg.
- Foster, G. L., Hönisch, B., Paris, G., Dwyer, G. S., Rae, J. W. B., Elliott, T., Gaillardet, J., Hemming, N. G., Louvat, P., and Vengosh, A., 2013, Interlaboratory comparison of boron isotope analyses of boric acid, seawater and marine CaCO_3 by MC-ICPMS and NTIMS: *Chemical Geology*, v. 358, no. 0, p. 1-14.
- Guerrot, C., Millot, R., Robert, M., and Négrel, P., 2011, Accurate and High-Precision Determination of Boron Isotopic Ratios at Low Concentration by MC-ICP-MS (Neptune): *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 35, no. 2, p. 275-284.
- Lemarchand, D., Cividini, D., Turpault, M. P., and Chabaux, F., 2012, Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water-rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 98, p. 78-93.
- Lemarchand, D., and Gaillardet, J., 2006, Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 245, no. 1-2, p. 174-189.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C., and Manhès, G., 2002, An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples: *Chemical Geology*, v. 182, no. 2-4, p. 323-334.
- Louvat, P., Bouchez, J., and Paris, G., 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*, v. 35, no. 1, p. 75-88.
- Louvat, P., Moureau, J., Paris, G., Bouchez, J., Noireaux, J., and Gaillardet, J., 2014, A fully automated direct injection nebulizer (d-DIHEN) for MC-ICP-MS isotope analysis: application to boron isotope ratio measurements: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 29, no. 9, p. 1698-1707.
- Roux, P., Lemarchand, D., Hughes, H. J., and Turpault, M.-P., 2015, A Rapid Method for Determining Boron Concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in Vegetation Samples after Microwave Digestion and Cation Exchange Chemical Purification: *Geostandards and Geoanalytical Research*, p. n/a-n/a.
- Tonarini, S., Pennisi, M., Adorni-Braccesi, A., Dini, A., Ferrara, G., Gonfiantini, R., Wiedenbeck, M., and Gröning, M., 2003, Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials: *Geostandards Newsletter*, v. 27, no. 1, p. 21-39.
- Tonarini, S., Pennisi, M., and Leeman, W., 1997, Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation: *Chemical Geology*, v. 142, p. 129-137.

- Voinot, A., 2012, Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des sols., 248 p.
- Wei, H.-Z., Jiang, S.-Y., Gary Hemming, N., Yang, J.-H., Yang, T., Wu, H.-P., Yang, T.-L., Yan, X., and Pu, W., 2014, An improved procedure for separation/purification of boron from complex matrices and high-precision measurement of boron isotopes by positive thermal ionization and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry: *Talanta*, v. 123, no. 0, p. 151-160

A Rapid Method for Determining Boron Concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in Vegetation Samples after Microwave Digestion and Cation Exchange Chemical Purification

Philippe Roux (1, 2)*, Damien Lemarchand (2), Harold J. Hughes (2) and Marie-Pierre Turpault (1)

(1) Unité de Recherche Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (INRA), Champenoux, France

(2) Laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie de Strasbourg (CNRS), Strasbourg, France

* Corresponding author. e-mail: philippe.roux@nancy.inra.fr

We present in this article a rapid method for B extraction, purification and accurate B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ measurements by ID-ICP-MS and MC-ICP-MS, respectively, in different vegetation samples (bark, wood and tree leaves). We developed a rapid three-step procedure including (1) microwave digestion, (2) cation exchange chromatography and (3) microsublimation. The entire procedure can be performed in a single working day and has shown to allow full B recovery yield and a measurement repeatability as low as 0.36‰ ($\pm 2\text{s}$) for isotope ratios. Uncertainties mostly originate from the cation exchange step but are independent of the nature of the vegetation sample. For $\delta^{11}\text{B}$ determination by MC-ICP-MS, the effect of chemical impurities in the loading sample solution has shown to be critical if the dissolved load exceeds $5 \mu\text{g g}^{-1}$ of total salts or $25 \mu\text{g g}^{-1}$ of DOC. Our results also demonstrate that the acid concentration in the sample loading solution can also induce critical isotopic bias by MC-ICP-MS if chemistry of the rinsing-, bracketing calibrator- and sample solutions is not thoroughly adjusted. We applied this method to provide a series of $\delta^{11}\text{B}$ values of vegetal reference materials (NIST SRM 1570a = $25.74 \pm 0.21\text{‰}$; NIST 1547 = $40.12 \pm 0.21\text{‰}$; B2273 = $4.56 \pm 0.15\text{‰}$; BCR 060 = $-8.72 \pm 0.16\text{‰}$; NCS DC73349 = $16.43 \pm 0.12\text{‰}$).

Keywords: boron isotopes, ID-ICP-MS, MC-ICP-MS, microwave digestion, vegetation, NIST SRM 1570a, B2273, BCR 060, NCS DC73349.

Nous présentons dans cet article une méthode rapide d'extraction, de purification et de mesure précise du bore (ID-ICP-MS) et de ses isotopes (MC-ICP-MS) dans différentes matrices végétales (écorce, bois et feuilles d'arbre). Cette méthode, constituée de trois étapes, consiste en (1) une attaque acide par micro-ondes de l'échantillon; (2) une purification par séparation chromatographique des cations puis (3) une étape de microsublimation. La procédure dans son ensemble peut être effectuée au cours d'une seule journée de travail. Elle permet une récupération complète du bore contenu dans les échantillons avec une très bonne reproductibilité de 0.36‰ ($\pm 2\text{s}$) pour les mesures isotopiques. Les incertitudes analytiques proviennent principalement de l'étape de purification par échange d'ions et ne dépendent pas de la nature de l'échantillon. Pour les analyses par MC-ICP-MS, les impuretés chimiques présentes dans l'échantillon ne montrent aucun biais analytique notable tant que les concentrations n'excédant pas $5 \mu\text{g g}^{-1}$ en sels dissous total ou $25 \mu\text{g g}^{-1}$ de COD. La concentration d'acide utilisé pour l'analyse peut, elle aussi, induire un biais isotopique si celle-ci diffère de plus 5% entre la solution de rinçage, le standard et l'échantillon. Nous avons appliqué cette méthode à différents matériaux de référence de végétaux afin d'en proposer une composition isotopique (NIST SRM 1570a = $25.74 \pm 0.21\text{‰}$; NIST 1547 = $40.12 \pm 0.21\text{‰}$; B2273 = $4.56 \pm 0.15\text{‰}$; BCR 060 = $-8.72 \pm 0.16\text{‰}$; NCS DC73349 = $16.43 \pm 0.12\text{‰}$).

Mots-clés : isotopes du bore, ID-ICP-MS, MC-ICP-MS, digestion par micro-ondes, végétation, NIST SRM 1570a, B2273, BCR 060, NCS DC73349.

Received 11 Jul 14 – Accepted 24 Nov 14

Determining the boron content in plants and agricultural soils has generated particular interest over the last several decades because B is an essential micronutrient (Warington 1923) with implications in many biochemical and physiological functions such as sugar transport (Saleem *et al.* 2011), cell wall structure (Blevins and Lukaszewski 1998), nitrate assimilation (Ruiz *et al.* 1998) and hormonal metabolism and reproduction (Marschner 1986, Blevins and Lukaszewski 1998). Moreover, deficiency symptoms have been observed in more than eighty countries (Shorrocks 1997) making boron deficiency the second global nutritional problem (Alloway 2008). This is mainly due to the narrowness of the range between B deficiency and toxicity levels (Gupta 1993) that makes the control of bioavailable B a critical issue in many agricultural systems. Understanding the mechanisms that control the B transfer between vegetation and soil is therefore fundamental to the constraint of the biological cycling of this nutrient, and therefore limiting the use of B fertilisers and maintaining favourable conditions for plant growth.

Despite the potential of stable isotopes to trace detailed aspects of the soil-plant functioning, B isotopes (^{10}B and ^{11}B) have only been analysed in ground-breaking studies focussing on some reference materials and commercial products with a particular interest in food authentication (Vanderpool and Johnson 1992, Wieser *et al.* 2001, Coetzee and Vanhaecke 2005, Serra *et al.* 2005, Coetzee *et al.* 2011, Vogl *et al.* 2011), and B absorption pathways and translocation within plant tissues have been inferred using ^{10}B enriched solution (Bellato *et al.* 2003, de Mello Prado *et al.* 2013). The main conclusions are that B is mainly concentrated in younger or growing tissues (de Mello Prado *et al.* 2013) with a slight isotopic fractionation by comparison with the nutritional solution (Bellato *et al.* 2003, Cividini *et al.* 2010). Finally, a recent study has addressed the B isotope biogeochemical cycle in a forested catchment emphasising the importance of the vegetation cycling (Cividini *et al.* 2010). This conclusion is consistent with earlier observations made on continental scale ecosystem (Park and Schlesinger 2002) that has recognised the biological cycling as the highest B flux on continents.

Although the published studies sharpened the interest of analysing B isotopes to better understand the physiological B transfer within plant organs, the mechanisms controlling the fluxes between vegetation and soil or atmosphere as well as the B biogeochemical cycle are still poorly understood. The very low numbers of those studies also reflect the analytical difficulties that hamper the acquisition of reliable B isotope data in plant tissues. Among the possible techniques for determining B isotopes, positive-TIMS (using the CS_2BO_2^+

technique) was classically used because of its excellent analytical reproducibility (Palmer *et al.* 1987, Lemarchand *et al.* 2002), but the recent development of multi-collector-ICP-MS analyses now allow equivalent if not better level of precision (Tonarini *et al.* 2003, Aggarwal *et al.* 2004, 2009, Foster 2008, Louvat *et al.* 2011, 2014, Foster *et al.* 2013, Wei *et al.* 2014a). With the high ionisation efficiency of the Ar plasma, the amount of B needed for an analysis is substantially reduced from 250 ng to 50 ng (Albarède *et al.* 2004, Guerrot *et al.* 2011). Negative-TIMS remains the technique requiring the lowest amount of boron for analysis (Eisenhut *et al.* 1996, Foster *et al.* 2006) but is still made difficult because of isobaric interferences and important mass discrimination. To provide accurate isotope ratio data, boron must be isolated from the samples matrix, which has dramatic effects on both TIMS and ICP-MS instruments. The former needs complete matrix removal to allow effective sample ionisation whereas instrumental mass discrimination induced by matrix can significantly alter the data on MC-ICP-MS (Guerrot *et al.* 2011, Louvat *et al.* 2014, Van Hoecke *et al.* 2014, Wei *et al.* 2014a, b). Even if a much larger mass discrimination is observed during MC-ICP-MS analyses than with TIMS, its relative stability with time allows an accurate correction by calibrator-sample bracketing (Albarède and Beard 2004, Louvat *et al.* 2011). Nevertheless, with only two stable isotopes, corrections of B instrumental mass discrimination and background level remain critical issues for MC-ICP-MS measurements that need careful consideration (Louvat *et al.* 2011). In particular, the sample and the bracketing calibrator solutions must have identical chemical matrices otherwise critical instrumental bias may occur (Guerrot *et al.* 2011, Vogl *et al.* 2011, Wei *et al.* 2014a, b).

So far, several techniques of B extraction from plant materials have been published including acid digestion (Sun *et al.* 2013), dry ashing (Rosner *et al.* 2011, Vogl *et al.* 2011), microwave digestion (Vanderpool and Johnson 1992, Wieser *et al.* 2001, Serra *et al.* 2005, Coetzee *et al.* 2011) or alkali fusion (Cividini *et al.* 2010). Although all these techniques have proved their efficiency, they are either time- or material consuming (e.g., acid digestion).

In this project, we developed a rapid procedure of B extraction, purification and accurate B and $\delta^{11}\text{B}$ measurements by ID-ICP-MS and MC-ICP-MS, respectively, from different types of plant tissues (natural samples and reference materials). The method is based on previously developed work but adapted to allow vegetation samples to be prepared within a single working day. It consists of a microwave digestion (adapted from Vanderpool and Johnson 1992, Coetzee *et al.* 2011) followed by two rapid steps of chemical purification.

Samples and reagents

In the following, by isotope ratio, we refer to the ratio of ion current intensities corrected from background signal at mass 10.013 and 11.009. Since no vegetal reference material is certified for B isotopes to test the present procedure, we used boric acid reference material (NIST SRM 951 and the ^{10}B enriched NIST SRM 952), ERM-AE120, ERM-AE121 to test for the accuracy of the isotope amount ratios in spinach leaves (NIST SRM 1570a), Alfalfa (B2273), *Lagarosiphon major* (BCR 060) and Bush branches and leaves (NCS DC73349), which have certified B mass fraction to test the procedural recovery yields. Seawater collected at Malibu Beach (California, USA) was used as in-house reference material (measured $\delta^{11}\text{B} = +39.61 \pm 0.15\text{‰}$, 2SE, $n = 7$). Additionally, we collected different types of vegetation samples: beech leaves, wood and bark in a temperate deciduous forest at Montiers-sur-Saulx, France (managed by the Observatoire Perenne de l'Environnement, Andra and by SOERES FORET) to test different types of tree tissues.

To test the matrix effect of dissolved cations on $\delta^{11}\text{B}$, we used Sigma-Aldrich[®] (Saint-Louis, MO, USA) salts for Na^+ and K^+ , while $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ Merck[®] (Whitehouse Station, NJ, USA) standard solution was used for Ca^{2+} and H_4SiO_4 .

Ultra-pure water ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) provided by a Milli-Q[®] Gradient water purification system (Millipore, Billerica, MA, USA) was used in all experiments. The HCl and HNO_3 acids used were sub-boiled in a Teflon DST-1000 Savillex[®] (Eden Prairie, MN, USA) distillation system. The chemical purification was performed using the cation exchange resin BIORAD AG50W-X12 (100–200 mesh). The sample purification steps were performed in a clean room (class filter h14, class 1000) under a laminar flow box (filter class h15, class 100).

Experimental procedures

Sample digestion

The wood, bark and leaf samples were dried at $65 \text{ }^\circ\text{C}$ for 48 hr before sieving. The B extraction from plant materials was accomplished by a microwave-assisted acid digestion performed in a Multiwave 3000 (Anton Paar) instrument. We adapted the protocol from Vanderpool and Johnson (1992) and Coetzee *et al.* (2011) by seeking the less concentrated acid allowing complete sample dissolution. Keeping acid concentrations as low as possible is critical for the following step of cation removal by ion chromatography and to reduce B contamination from the reagents.

As a routine, we propose a digestion of 100 mg of vegetation material using 10 ml of a 1 mol l^{-1} HCl+ HNO_3 solution (1/3 HCl – 2/3 HNO_3) tightly capped into the microwave PFA vessel. The microwave operational parameters during digestion (internal temperature, pressure and instrumental power) are shown in Figure 1.

The microwave procedure consisted of 3 main steps: (1) a 15 min power increasing ramp, (2) the power was electronically adjusted to maintain the internal pressure at 5000 kPa (50 bar) for 90 min and (3) a 15 min power decreasing ramp. While the maximum power (800 W) was reached after 15 min, maximum temperature ($200\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$) and pressure (5000 kPa) were reached after about 40 min. During one session, the temperature could vary between $190 \text{ }^\circ\text{C}$ and $240 \text{ }^\circ\text{C}$ from one vessel to the other. At the end of the procedure, internal temperature was still approximately $150 \text{ }^\circ\text{C}$ and 3 hr of cooling were necessary to handle samples. Once the procedure was completed, the 10 ml of dissolved sample was transferred into a propylene tube, centrifuged at 4000 rpm for 20 min and checked for the absence of solid residues. Among the different types of vegetation samples we tested, insoluble small transparent precipitates were observed in only a few leaf samples. After repetitions of the leaf samples digestion, the presence of those precipitates affected neither the B concentration nor the B isotopic composition of the recovered solution.

A microwave vessel not perfectly sealed led to solution loss during the procedure, which we found to have a dramatic effect on the B concentration and isotope. Therefore, before proceeding to the B purification, the recovered solution was systematically weighted with only a 1% tolerance of total mass loss (solution + sample).

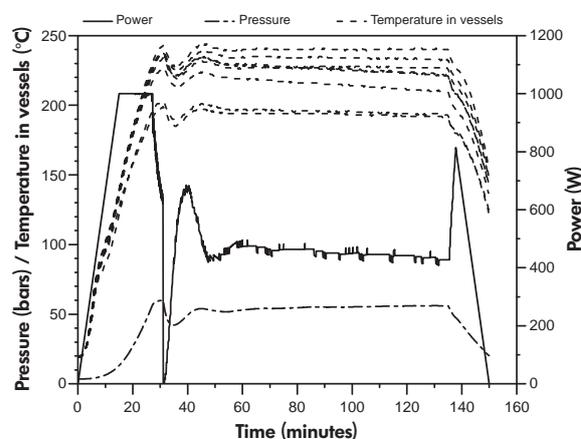


Figure 1. Evolution of internal temperature, pressure and instrumental power during mineralisation of plant material by microwave.

Boron purification

After microwave digestion, the sample solution was still highly acidic, which is not favourable for B purification using the B-specific resin Amberlite IRA 743 (maximum B adsorption at $\text{pH} \approx 9$) unless a large volume of a B-free NaOH is added. In this study, we took advantage of the MC-ICP-MS technique that requires less rigorous B purification than TIMS techniques (see discussion below) and we proposed to remove the cations by processing the sample solution through a cation exchange resin. Since B is present in acidic solution only as uncharged boric acid ($\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{p}K_a = 9.05$), it was not expected to be retained by the cation exchange resin. The cations were removed by ion chromatography using 1.5 ml of the cation exchange Biorad AG50W-X12 resin (100–200 mesh). Between samples, the resin was cleaned with at least two 10 ml loadings of 6 mol l^{-1} HCl. Before the sample loading, the resin was conditioned with $3 \times 1.5 \text{ ml}$ of 0.01 mol l^{-1} HCl. 2 out of the 10 ml recovered solutions from the microwave acid digestion were loaded on the resin column and the flow-through solution was collected. To ensure complete B recovery from the column interstitial solution $2 \times 1 \text{ ml}$ 0.01 mol l^{-1} HCl were finally loaded. Since dissolved organic carbon (DOC) and Si are not removed from the solution by the cation resin in acidic conditions, the recovered sample solution may therefore still contain $10\text{--}50 \mu\text{g g}^{-1}$ Si that should be removed to prevent any isotopic bias during MC-ICP-MS analyses.

DOC and Si were therefore removed in a final step by performing a 'sublimation' step adapted from Gaillardet *et al.* (2001) to allow purification of larger sample volume. This step consists of placing 0.5 ml of the cation-purified solution into a 1.5-ml conical Teflon Savillex[®] vial wrapped in aluminium foil and placed upside down on a hotplate at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hr (Figure 2) and then left cooling at room temperature for 15 min to avoid loss of gaseous B. Shape and size of internal and external vials, as well as duration and temperature of the evaporation were critical to achieve complete sublimation of boron. During this step, DOC and Si precipitated, not always easily, but chemical analyses of the recovered solution confirmed the quantitative removal of DOC and Si initially present. After this step, the sample was diluted 2.5 times with 0.5 mol l^{-1} HCl to allow MC-ICP-MS measurement.

Boron concentration determination by ID-ICP-MS

Method: Determinations of B concentration were performed by isotope dilution ICP-MS (ID-ICP-MS) on a Thermo X-series 2 (Thermo Finnigan) quadrupole mass spectrometer at the Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) (Smith *et al.* 1991, D'Orazio 1999,

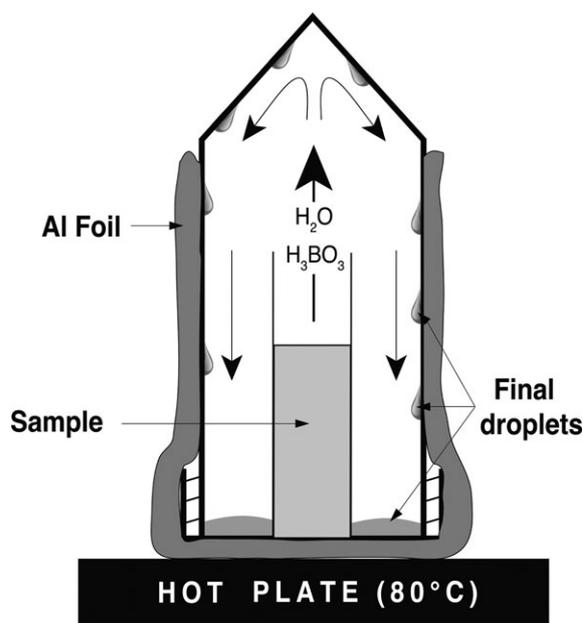


Figure 2. 'Sublimation' setting to separate B from Si rich solution.

Vanderpool and Buckley 1999, Menard *et al.* 2013). Because of possible cross-contamination during B isotope measurements by ICP-MS, analyses of ^{10}B -enriched solutions were precluded on the MC-ICP-MS, which is dedicated to isotopic ratio determination of natural samples. Compared with other techniques available such as elemental ICP-MS (Cividini *et al.* 2010) or ICP-OES, isotopic dilution offers at least three major advantages: (1) because isotopic ratios are measured, it is an ideal internal standardisation allowing accurate correction of the measured ion currents from instrumental fluctuations; (2) results are not significantly affected by sample-to-sample variations or the chemical matrix (D'Orazio 1999, Menard *et al.* 2013); and (3) the analytical precision is the best achievable so far and remains excellent even at very low B concentration (ng g^{-1} level).

The isotope dilution technique consists in mixing well-known masses of a dissolved sample and a isotopically enriched solution (NIST SRM 952, certified $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.0532$). After isotopic homogenisation, the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio is used to calculate the mass of B brought by the sample using Equation 1:

$$m_{sp}^B = V_{sp} \times C_{sp}^B \times \frac{^{11}\text{M} \times R_{spl} + ^{10}\text{M}}{^{11}\text{M} \times R_{sp} + ^{10}\text{M}} \times \frac{R_{meas} - R_{sp}}{R_{spl} - R_{meas}} \quad (1)$$

Where m_{sp}^B is the mass of B from the sample; V_{sp} and C_{sp}^B are the volume and the B concentration of the spike solution

(NIST SRM 952) added to the sample, respectively; ^{10}M and ^{11}M are the atomic mass of ^{10}B and ^{11}B ($^{11}M = 11.00930$; $^{10}M = 10.012937$); R_{sp} , R_{spl} and R_{meas} are the B isotopic ratios of the spike, the sample and the measured value of the mixture, respectively. Ideally, the spike solution should be added during the mineralisation of the sample (e.g., the microwave step). Nevertheless, to avoid cross-contamination between B concentration and $\delta^{11}B$ measurements, it was added in an aliquot after cation removal by AG50W-X12 resin. The B isotopic measurements by ICP-MS were typically performed with ion count rates between 50000 cps and 100000 cps on both isotopes for typical total B concentrations in solution between 10 and 20 ng g⁻¹. The baseline signal was considered adequate once below 15000 cps at mass 11. During each analytical session, the instrumental settings were optimised to obtain about 200000 cps on ^{115}In with stability better than 10% ($[In] = 10$ ng ml⁻¹). Despite the signal/noise ratio is not particularly favourable, we chose to perform analyses with low B concentrations to minimise cross-contamination. Each B isotope ratio was determined following a three steps sequence: wash – baseline measurement – sample measurement. To determine the B isotopic ratios of the sample–spike mixture, measured intensities of each B isotope at masses 10 and 11 were corrected offline from the baseline signal following Equation 2:

$$R_{meas} = \frac{S^{11}B_{spl} - S^{11}B_{blk}}{S^{10}B_{spl} - S^{10}B_{blk}} \quad (2)$$

where R_{meas} is the measured B isotope ratio. $S^{11}B_{spl}$, $S^{10}B_{spl}$, $S^{11}B_{blk}$ and $S^{10}B_{blk}$ are the beam intensities measured at masses 11 and 10 for the sample (*spl*) and the baseline (*blk*), respectively.

Mass discrimination

Measurements of B isotopic ratios by ICP-MS are subject to important instrumental mass discrimination that is corrected following the classical exponential law:

$$R_{true} = R_{meas} \times \left(\frac{^{11}M}{^{10}M}\right)^{\beta} \quad (3)$$

where R_{true} and R_{meas} are the true and measured isotopic ratios ($^{11}B/^{10}B$), respectively; ^{10}M and ^{11}M are the atomic mass of the ^{11}B and ^{10}B isotopes, respectively, and β is the mass discrimination exponential factor. Ponzevera *et al.* (2006) showed that β actually depends on the true isotopic ratio, in a negligible way, over the range of natural B isotopic ratios (~ 3.8 – 4.3), but that may be critical over the spike to sample isotopic range (~ 0.05 – 4.3). Accordingly, to investigate the β - R_{true} relationship over the spike to sample isotopic range, a calibration curve must be first established

using solutions with various $^{11}B/^{10}B$ ratios. These spike-calibrator solutions were prepared by mixing both B NIST certified reference materials (NIST SRM 951, certified $^{11}B/^{10}B = 4.0436$ and NIST SRM 952, certified $^{11}B/^{10}B = 0.0532$). The exponential factor for the instrumental mass bias was determined from the measured and calculated $^{11}B/^{10}B$ values for each mixture solutions. Results are illustrated in Figure 3.

During a single session of analyses, β only slightly varies over the range of tested isotope ratios ($< 5\%$) whereas its value may significantly vary from one session to the other (up to 50%) because of changes in instrumental settings. Determining accurate B concentrations by ID-ICP-MS therefore required a cautious calibration of the mass discrimination exponential factor at each session. Additionally, at very low isotopic ratio ($R_{true} < 0.2$), β tends to significantly deviate from the value obtained at higher isotopic ratios. This shift is most likely caused by an imperfect baseline correction caused by a low ^{11}B count rate. Consequently, the uncertainty of the measured isotopic ratio, and the inferred B concentration, is strongly degraded at such R_{true} values.

Precision and accuracy of B concentrations by ID-ICP-MS

The repeatability precision on the B isotopic ratio measured by quadrupole-ICP-MS ($10\% \pm 2s$) was evaluated by measurements of a spike–standard mixture solution with $^{11}B/^{10}B = 1$. This uncertainty was propagated on the

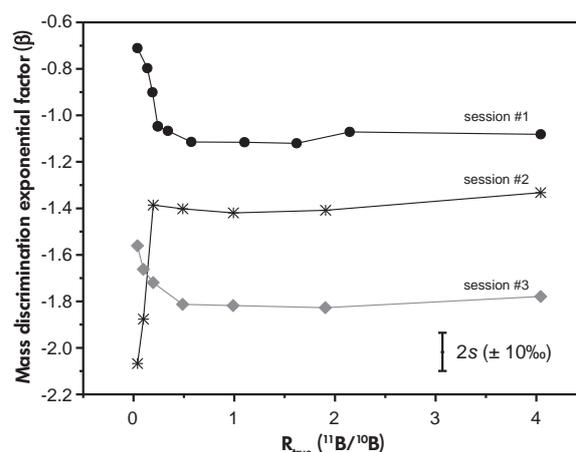


Figure 3. Relationship between the calculated exponential factor of instrumental mass bias (β) and the true isotopic ratio of the sample–spike mixture. Each curve corresponds to analyses performed within a single session.

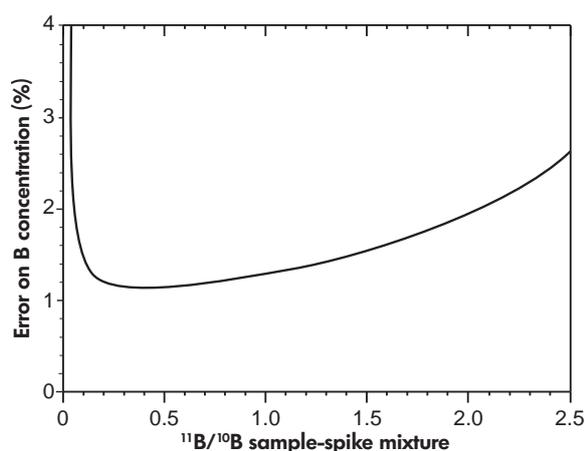


Figure 4. Uncertainty (%) on the B concentration propagated by quadrupole ID-ICP-MS.

calculated B concentration to determine the measurement uncertainty. Figure 4 displays the measurement uncertainty as a function of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of the sample–spike mixture. This figure shows that the best target isotopic ratio for the sample–spike mixture is between 0.3 and 1.5 leading to a measurement uncertainty as low as 1% ($\pm 2s$) for the B concentration.

The dependence of calculated B concentration to sample–spike ratio has also been determined by varying the amount of spike added to different aliquots of a same sample. The sample used was NIST SRM 1570a (spinach leaves reference material, $[\text{B}] = 37.7 \mu\text{g g}^{-1}$). Spike–sample ratios were adjusted to obtain B isotopic ratios ranging from 0.35 to 1.21. The mean concentration of $37.79 \pm 0.41 \mu\text{g g}^{-1}$ ($2s$, Table 1) is identical to the certified value over the range of tested B isotopic ratios. The measurement uncertainty (1%, $\pm 2s$) is consistent with the one calculated by precision propagation (Figure 4).

Determination of the boron isotope amount ratios by MC-ICP-MS

Method: Sample B isotopic ratios were determined by MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune) at LHyGeS. The MC-

ICP-MS was equipped with eight movable and one fixed Faraday cups. H3 and L3 cups were used for simultaneous acquisition of the ^{11}B and ^{10}B ion currents. The operating settings used in this study are summarised in Table 2.

The Ar auxiliary and sample gas flows as well as the X, Y and Z torch positions are not reported in Table 2 because they were modified at the beginning of each analytical session to optimise the ^{11}B ion current in terms of signal intensity and stability (the target ^{11}B intensity was 5 mV per $\mu\text{g g}^{-1}$ at mass 11). The measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio was corrected from the instrumental mass bias using the classical ‘calibrator-sample-bracketing’ method. Briefly, the mass discrimination exponential factor (β , Equation 3) was calculated using a standard solution measured before (β_1) and after (β_2) the sample analysis. Assuming a linear instrumental drift between one standard solution and the other, the β -value expected at time of the sample analysis was calculated as the average value: $\beta_{\text{spl}} = (\beta_1 + \beta_2)/2$.

The entire boron isotope ratio measurement procedure by MC-ICP-MS was automated using a CETAC autosampler ASX-110FR. The rinsing time was set at 20 min to allow an accurate baseline determination before sample measurement (see discussion in section Rinsing procedure and baseline correction). The (‘introduction’) acid used for rinsing was the same as that used for samples and bracketing calibrators to avoid isotopic bias induced by different introduction media matrices (see details in section Choice of introduction acid). The uptake time for samples was set to 4 min to allow maximum signal stability. At the beginning of each analytical session, a seawater sample was analysed to check instrumental settings (stability and accuracy).

Rinsing procedure and baseline correction

One of the major issues when determining B isotopes by MC-ICP-MS is its relative slow B washout in the nebulisation chamber (Foster 2008, Louvat *et al.* 2011). Accurate isotopic determination therefore requires a careful rinsing procedure to ensure a baseline as stable as possible. In order to optimise the rinsing time — finding the best compromise

Table 1. Influence of the spike/sample ratio on the $[\text{B}]$ determination by ICP-QMS (certified value: $37.7 \pm 1.2 \mu\text{g g}^{-1}$)

Sample	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	Calculated ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2s
NIST SRM 1570a 1	1.21	37.57	37.79	0.41
NIST SRM 1570a 2	0.75	37.88		
NIST SRM 1570a 3	0.54	37.67		
NIST SRM 1570a 4	0.35	38.03		

Table 2.
MC-ICP-MS operating settings

RF power	1200 W
Ar cool gas flow	15 l min ⁻¹
Extraction voltage	2000 V
Acceleration voltage	10000 V
Faraday cups	H3, L3
Spray chamber	Quartz dual cyclonic
Nebuliser	Low-flow PFA (55 µl min ⁻¹)
Sensitivity	5 V per µg g ⁻¹
Uptake time	4 min
Number of cycles	
Baseline	50
Sample	100
Integration time	16 s
Measurement time	
Baseline	4 min (50 cycles)
Sample	8 min (100 cycles)
Boron working concentration	
Standard solutions	50 ng ml ⁻¹
Samples	20–100 ng g ⁻¹

between extending rinsing time to achieve low and stable baseline level and keeping the standard to sample sequence as short as possible to accurately correct from the instrumental bias — we modelled the error propagated by the baseline correction during the standard-rinsing-sample-rinsing-standard sequence. Based on observations, we set the $\delta^{11}\text{B}$ of the baseline at -15‰ and we used a typical decrease of the baseline as a function of time. Note that the baseline has no effect on the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ if the isotopic composition of the background is identical to the sample. The measured sample ion beam at time t was then corrected from the baseline measured at time $t-dt$ (Figure 5).

We considered acceptable a baseline slope generating an uncertainty lower than 0.36‰ ($\pm 2s$, see discussion below). This value was obtained for a slope of 0.34 mV min⁻¹ reached after approximately 10.5 min. To achieve good measurement precision the rinse time was set to 20 min, which corresponded to a baseline slope of 0.08 mV min⁻¹. Baseline correction then influenced the measured sample B isotope ratio between -0.04‰ and +0.06‰ for isotope ratios of -40‰ and +60‰, respectively.

Effects of the chemical matrix in the loading solution

Choice of ‘introduction’ acid: We conducted a series of tests with the objective of determining the most favourable introduction conditions in terms of ion current intensity, signal-to-noise ratio and correction of the instrumental mass bias. We prepared standard B solutions diluted to 50 ng g⁻¹ (total B) with HCl or HNO₃ acids in concentrations ranging

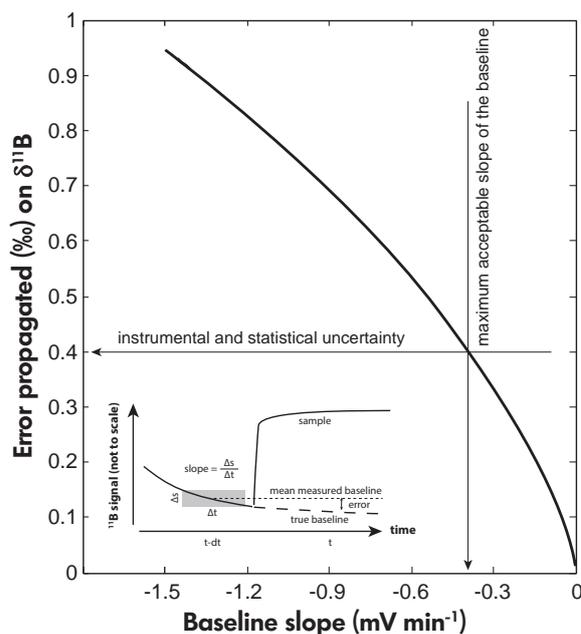


Figure 5. Error, expressed as the permil deviation, on the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio caused by an imperfect baseline correction as a function of the slope of the baseline decrease.

from 0.1 to 1.5 mol l⁻¹. Results, shown in Figure 6a, demonstrate that the use of HCl leads to higher ion current intensities than HNO₃. Moreover, we observe that higher HCl concentrations lead to higher ion current intensities. However, a rapid decrease of the signal/baseline ratio is observed for HCl concentrations above 0.5 mol l⁻¹ whereas analyses with HNO₃ appear independent of the acid concentration (Figure 6b).

Additionally, in order to test the isotopic mass bias caused by an inaccurate adjustment of the acid concentrations between the sample and the bracketing calibrator on the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, we determined the B isotopic composition shift of 50 ng g⁻¹ standard solutions prepared with varying acid concentrations (0.1–1.5 mol l⁻¹, either HCl or HNO₃) while keeping the bracketing calibrator solutions at 0.5 mol l⁻¹ (the same acid used accordingly for the sample). Measured B isotopic compositions are reported as a function of the sample acid concentration in Figure 6c. The results clearly demonstrate that nonmatching acid concentrations in the bracketing calibrator and the sample can generate critical bias. It was also observed that isotope (amount) ratio determination performed with HCl led to a stronger acid concentration dependence than HNO₃ (slope ~ 8 and ~ 4‰ per mol l⁻¹, respectively). Using HCl led to a B isotopic offset close to 0.5‰ for only a 10% mismatch

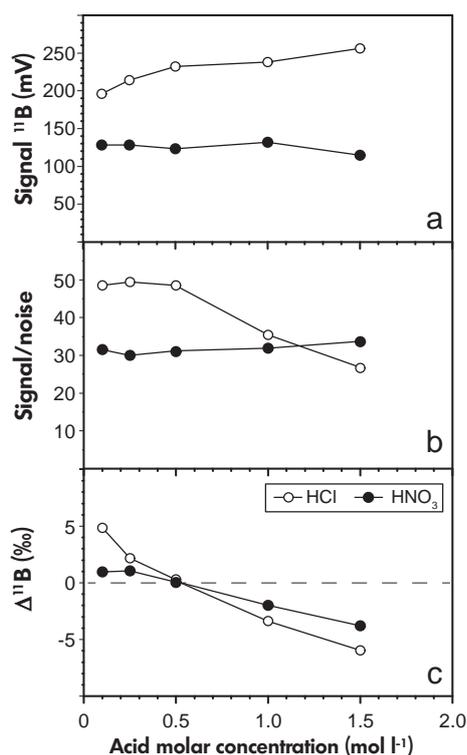


Figure 6. (a) Evolution of the collected ^{11}B ion beam intensity as a function of the nature and the concentration of the acid used. Results correspond to a 50 ng g^{-1} B solution. (b) Evolution of the signal/noise ratio with acid concentration. (c) Isotopic shift induced by a difference of acid concentration between the sample and the bracketing calibrator. The bracketing calibrator was measured in an acid concentration of 0.5 mol l^{-1} .

between the acid concentrations of the sample and the bracketing calibrator solution.

Based on experimental data, we recommend using 0.5 mol l^{-1} HCl in order to optimise the signal/baseline ratio, but this requires a thorough control of the acid concentration. Using HNO_3 would be less favourable in particular for low B concentrations but would be more tolerant of an imperfect match between sample and bracketing calibrator acid.

Effect of the B concentration in the introduction acid:

The influence of the B concentration was tested using the NIST SRM 951 reference solution prepared with varying B concentrations ranging from 10 to 250 ng g^{-1} (Figure 7), while the concentration of the bracketing calibrator solution was kept at 50 ng g^{-1} . Our results show no significant isotopic shift over the range of the tested concentrations. However, the solution at 10 ng g^{-1} displayed poor in-run

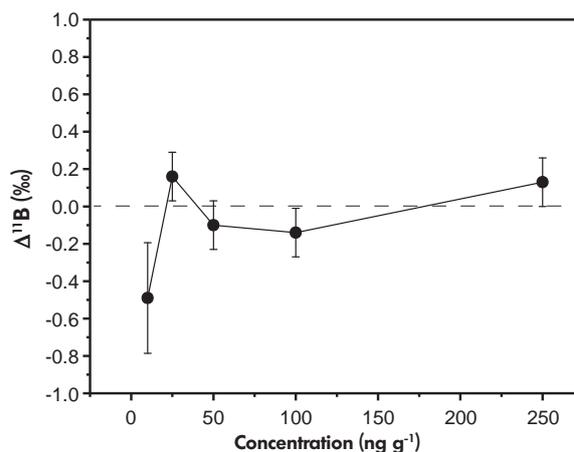


Figure 7. Influence of the boron concentration on the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio ($B_{\text{bracketing calibrator}} = 50\text{ ng g}^{-1}$).

precision and the measured value deviated from the true value ($\delta^{11}\text{B} = -0.49 \pm 0.30\text{‰}$, $\pm 2\text{SE}$) most likely because of the low ion current intensity and the inherent inaccurate baseline correction.

Effects of residual salts and organic compounds in sample

We evaluated the isotopic shift caused by the presence of residual ions in the sample solution by analysing synthetic B solutions (50 ng g^{-1} NIST SRM 951) prepared with increasing amounts of Ca^{2+} , Na^+ , K^+ and H_4SiO_4 . The influence of each chemical element was tested individually in concentrations varying from 0.1 to $10\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ except for H_4SiO_4 , which was tested up to $50\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Additionally, a multi-element solution was also tested ($\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4$) from 0.5 to $5\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ of total salts. All tested chemicals were found to be boron-free except for the silicon solution, which needed purification with the boron-specific Amberlite IRA 743 resin. Moreover, acid digestion of vegetation samples can potentially lead to high concentrations of anions in solution together with more or less complex organic compounds hard to synthetically reproduce. Therefore, to test the measurement bias caused by organic compounds, we used a solution prepared by acid digestion in a microwave of a sample of NIST SRM 1570a. This solution was processed through a AG50WX-12 resin column to remove cations and contained $56\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ P, $54\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ S and $130\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ DOC. Subsequently, it was diluted using varying volumes of the same HCl- HNO_3 acid used for the sample digestion (from a pure solution to a 1:19 mass ratio). All the results of the cations and organic matrix effects are presented in Figure 8. For clarity, the effect of the organic compounds is represented by the DOC

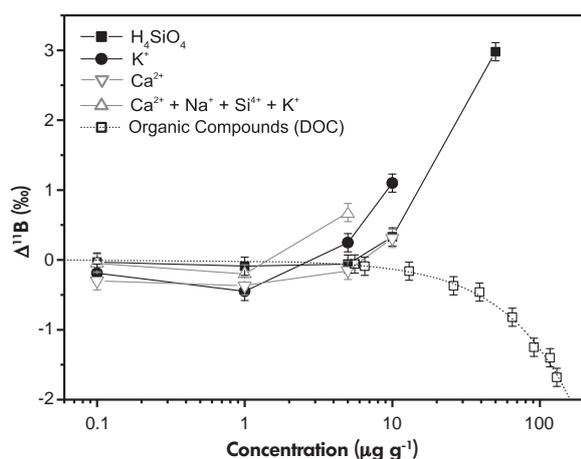


Figure 8. Analytical artefacts caused by the presence of organic compounds (from NIST SRM 1570a) and cation impurities in a 50 ng g⁻¹ NIST SRM 951 solution (error bars \pm 2s).

concentration. The results are expressed as the permil deviation from the true value. For the NIST SRM 1570a solution, we used the isotopic ratio extrapolated to zero DOC.

When taken individually, most of the tested cations did not affect the mass discrimination bias for solutions kept below 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. However, a mixture of the four major cations induces a somewhat larger isotopic offset ($0.82 \pm 0.36\text{‰}$) at 5 $\mu\text{g g}^{-1}$. For the organic matrix, results are not affected up to 13 $\mu\text{g g}^{-1}$ of DOC (5 $\mu\text{g g}^{-1}$ S, 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ P). The first significant offset is observed at a concentration of 39 $\mu\text{g g}^{-1}$ (-0.46‰) and increased up to -1.68‰ at 130 $\mu\text{g g}^{-1}$ of DOC. Overall, those results clearly indicate that critical analytical bias may occur in presence of chemical impurities in the loading solution ($> 5 \mu\text{g g}^{-1}$ for cations and $> 25 \mu\text{g g}^{-1}$ of DOC). Unlike the results of Guerrot *et al.* (2011), the atomic mass of the impurity has no effect on the isotopic shift, but we observe that the presence of dissolved cations tends to increase the isotopic ratio whereas the presence of anions tends to decrease it. Both increasing and decreasing phenomena have already been observed (Fontaine *et al.* 2009, Guerrot *et al.* 2011, Vogl *et al.* 2011, Louvat *et al.* 2014) with no clear explanation so far. Fontaine *et al.* (2009) hypothesised that the presence of elevated concentrations of dissolved salts could reduce the plasma temperature that could, in turn, affect the mass discrimination factor. It is also hypothesised that the relative loss of lower atomic number isotopes, due to space charge effect in the ion flux, may be enhanced by increasing cationic dissolved load (Fontaine *et al.* 2009). Globally, the results of matrix induced isotopic shift are consistent with previous work (Guerrot *et al.* 2011, Louvat *et al.* 2014).

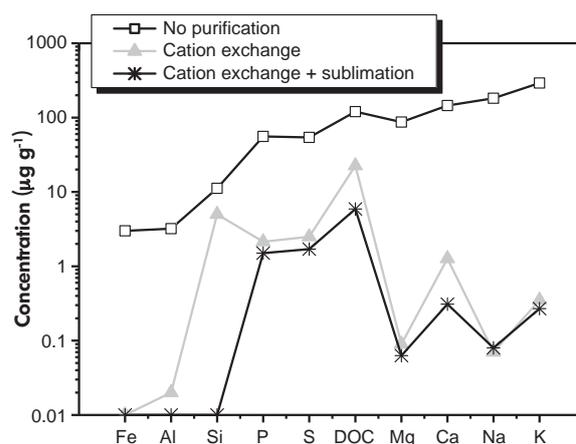


Figure 9. Evolution of dissolved load of NIST SRM 1570a during chemical purification procedure.

Method validation

Based on present experimental results, the ideal sample solutions to be analysed for B isotopes by MC-ICP-MS should be after B extraction and chemical purification as close as possible of a 50 ng g⁻¹ B solution, diluted in 0.5 mol l⁻¹ HCl and containing $< 5 \mu\text{g g}^{-1}$ of total cations and $< 25 \mu\text{g g}^{-1}$ of DOC. Since evaporation of B solution in presence of organic matter is expected to lose fractionated B (Gaillardet *et al.* 2001), evaporation of B solution to convert the chemical matrix as classically performed for other elements is precluded. Hereafter, we present the chemical purification efficiency, the boron recovery yield and the reproducibility of the whole procedure.

Efficiency of the chemical purification

The chemical purification efficiency was determined by processing the NIST SRM 1570a reference solution through the cation exchange resin and the microsublimation step. Recovered solutions were analysed after each purification step. The chemical compositions of the eluted solutions are illustrated in Figure 9. Results evidence efficient, but not perfect removal of the total dissolved ions. In particular, silicic acid and anionic species (which include elements such as Si, P, S and DOC) have little or no affinity for the AG50W-X12 resin under acidic conditions. The overall observed decrease of those element concentrations is mostly due to the dilution caused by the addition of the rinsing 0.01 mol l⁻¹ HCl solution. As discussed above, such relatively high concentrations may cause isotopic bias in some samples making the cation exchange step alone insufficient for some samples. Those ions can be simply removed by adding a sublimation step.

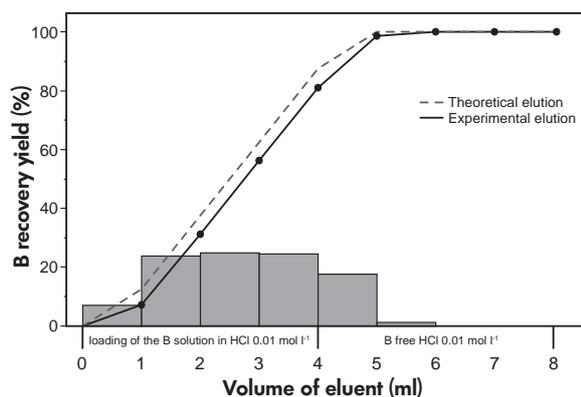


Figure 10. Elution of boron during chemical purification of NIST SRM 1570a cationic charge on AG50W-X12 resin. The dotted line corresponds to the theoretical elution assuming no B retention whereas the full line stands for the observed B elution.

Boron procedural contamination and recovery yield

The overall B contamination of the entire procedure was determined after repeated blank measurements by ID-ICP-MS. It is shown to be negligible (about 14 ± 1 ng, < 0.5% of typical vegetation sample concentration of 20–40 $\mu\text{g g}^{-1}$) and mostly deriving from the microwave digestion step.

The B chemical interaction with the AG50W-X12 resin was determined by loading 1750 ng of B from NIST SRM

1570a (after microwave digestion) onto the resin column in four successive steps (1 ml each, weighted) followed by six loadings of 1 ml 0.01 mol l^{-1} HCl. We then determined the B concentrations by ID-ICP-MS in each of the recovered fractions. The B elution curve shows a 100% recovery (1% , $\pm 2\text{s}$) and is almost superimposable with the modelled elution curve, assuming no boron retention. The observed slight retardation of the B elution indicates a non-strictly zero B affinity for the AG50W-X12 resin (Figure 10).

Boron concentrations determined in vegetation reference materials were consistent within repeatability uncertainties with certified values, evidencing no significant B loss during the procedure (see Table 3).

Estimation of the measurement uncertainty budget

Since no vegetation reference materials have certified B isotopic compositions, we validated our procedure by analysing the reference solutions NIST SRM 951, ERM-AE120 and ERM-AE121 that have certified values ($\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$ by definition, $\delta^{11}\text{B} = -20.2\text{‰}$ and $\delta^{11}\text{B} = 19.9\text{‰}$, respectively) as well as seawater that we previously analysed by P-TIMS ($39.9 \pm 0.4\text{‰}$, Voinot *et al.* 2013) that we processed through the entire procedure, including microwave acid digestion, cation exchange resin and microsublimation. For all of those solutions, our results ($\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST 951}} = 0.03 \pm 0.41\text{‰}$, $n = 5$; $\delta^{11}\text{B}_{\text{ERM-AE120}} = -20.06 \pm 0.28\text{‰}$, $n = 8$; $\delta^{11}\text{B}_{\text{ERM-AE121}} = 20.03 \pm 0.27\text{‰}$, $n = 7$; $\delta^{11}\text{B}_{\text{seawater}} = 39.61 \pm 0.39\text{‰}$, $n = 7$) match within

Table 3. Recovery yields and isotopic ratios of all samples and reference materials processed through the entire chemical procedure

	$[\text{B}]_{\text{spl}} (\mu\text{g g}^{-1})$	2SE	$[\text{B}]_{\text{certified}} (\mu\text{g g}^{-1})$	Recovery (%)	$\delta^{11}\text{B} (\text{‰})$	2SE
ERM AE120					-20.06	0.11 ($n = 8$)
ERM AE121					20.03	0.12 ($n = 7$)
Seawater					39.61	0.15 ($n = 7$)
NIST SRM 951				99.6	0.03	0.18 ($n = 5$)
NIST SRM 1570a	37.9	0.3 ($n = 14$)	37.7 ± 1.2	100.6	25.74	0.21 ($n = 5$)
NIST SRM 1547	29.4	0.8 ($n = 4$)	29 ± 2	101.4	40.12	0.21 ($n = 4$)
BCR 060 ^a	17.3	0.5 ($n = 4$)	25	69.2 ^a	-8.72	0.16 ($n = 4$)
B2273 Alfalfa	32.4	1.3 ($n = 4$)	32 ± 4	101.2	4.56	0.15 ($n = 4$)
NCS DC73349	41.0	1.1 ($n = 4$)	38 ± 6	108.0	16.43	0.12 ($n = 4$)
Beech leaves	25.5				25.84	
Branch bark	31.9				9.28	
Trunk wood	4.3				0.91	
Trunk bark 1	21.2				5.38	
Trunk bark 2	23.7				2.78	
Global reprod. (2s)	1.3				0.36	

^a The apparent incomplete yield is caused by a lack of provided uncertainties with the reference material certificate: 'The data were generated by single laboratories and may carry systematic errors of unknown proportions'. Number of replicates are displayed in italic. Certified values are displayed in bold.

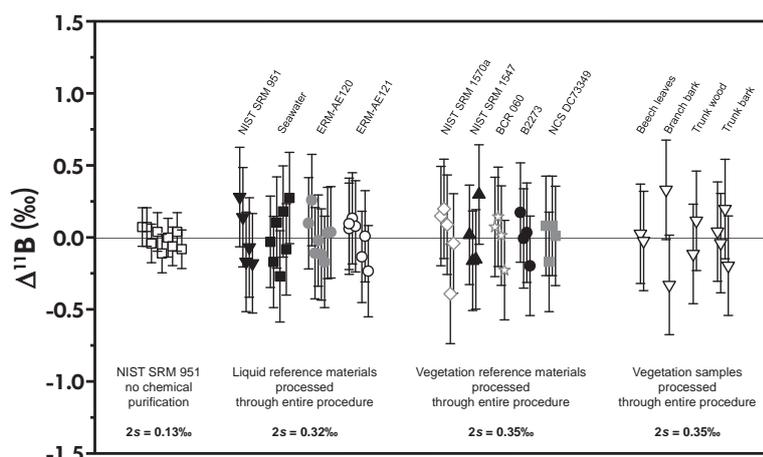


Figure 11. Repeatability of measurements made on NIST SRM 951, seawater, NIST SRM 1570a and different vegetation matrices.

measurement uncertainties ($\pm 2SE$) with the certified values. Without certified B isotopic values, we therefore validate our procedure for vegetation samples by the fact that the procedure (1) leads to about 100% recovery and (2) does not induce isotopic bias once the sample is in solution.

To determine the origin of uncertainties generated by the procedure, a solution of pure NIST SRM 951 was prepared for the determination of B isotopes without any chemical treatment (bracketing the calibrator solution by itself), but was also processed through the different steps of the proposed procedure. Repeatability of the standard solution alone (without chemical purification) was determined during a single analytical session and the result had a precision of 0.13‰ ($\pm 2s$, $n = 9$), with a typical in-run precision of 0.07‰ ($\pm 2SE$, 100 cycles). The possible causes for this measurement uncertainty are (1) an imperfect correction of the baseline on the measured ion beam (see above); (2) a systematic error originating from the assumption that the instrumental fluctuation has a linear effect on the mass discrimination between two bracketing calibrator measurements; (3) error due to the relatively low intensity of the measured ion beams and the limited number of measurements on MC-ICP-MS (100 cycles). The repeatability precision of the above-mentioned reference materials processed through the whole procedure was 0.32‰ ($\pm 2s$, $n = 27$), indicating that most of the measurement uncertainty budget originates from the chemical treatment of the sample rather than from instrumental fluctuations during isotope determinations. In addition, NIST SRM 1570a (spinach leaves), BCR 060 (*Lagarosiphon major*), B2273 (Alfalfa), NCS DC73349 (Bush branches and leaves) as well as different tissues from the same beech tree (leaves, wood and bark) were also repeatedly analysed for B isotopes to assess

the potential influence of the sample nature. To bypass the problem of the acid concentration mismatch between vegetation samples and bracketing calibrator, a 50 ng g⁻¹ B solution (1 mol l⁻¹ 1/3 HCl + 2/3 HNO₃) was processed through the cation exchange resin and used as bracketing calibrator solutions. For comparison, all the data are reported as the deviation from their mean value ($\Delta^{11}B = \delta^{11}B_i - \delta^{11}B$). Results are illustrated in Figure 11.

The intermediate precision of the entire procedure determined for those vegetation samples (0.36‰, $\pm 2s$, $n = 36$) is found similar to that of the seawater, NIST SRM 951, ERM-AE120 and ERM-AE121. Thus, variable sample texture and chemical matrix, as well as the resulting organic and inorganic compounds left in trace amounts in the analysed solution, have no visible effect (within the repeatability of the procedure) on the overall reproducibility.

Conclusions

The microwave-assisted digestion procedure we propose in the present work allows rapid, precise and reproducible determination of B and isotope concentrations in various types of plant tissues (trunk wood to young leaves). The entire procedure only requires 4.5 hr of acid digestion and additional 2 hr of chemical purification by cation exchange by ion chromatography followed by 3 hr of 'sublimation' to remove traces of remaining ions. It also requires very small amounts of reagents thus limiting total procedural contamination. As it stands, the overall procedure routinely allows digestion and chemical purification of 100 mg of vegetation.

Determination of the B concentrations by ID-ICP-MS requires very little sample preparation. It is a very robust and

convenient way to rapidly determine B concentrations even at very low content with a better measurement precision (about 1%, $\pm 2s$) than any other method available. However, it is still essential to determine the instrumental mass bias for each analytical session.

The present work has evidenced the efficiency but also the limitation of the determination of B isotope ratios by MC-ICP-MS. The matrix effect remains the main aspect of this approach, which should be given caution, especially nonconsistency between the acid concentrations used for the isotopic ratio determination on MC-ICP-MS (sample-calibrator bracketing method). Moreover, a cationic charge of $5 \mu\text{g g}^{-1}$ already induces an offset of 0.8‰, emphasising the necessity for chemical purification prior to isotopic ratio measurements. The measurement procedure proposed in the present work for plant material analyses requires (1) a dissolved load not exceeding few $\mu\text{g g}^{-1}$ for cations and $25 \mu\text{g g}^{-1}$ for DOC; (2) similar concentration of the acid used between wash, samples and bracketing calibrators and a final boron concentration between 20 ng g^{-1} and 100 ng g^{-1} to avoid high baseline contribution. The present study also proposes a $\delta^{11}\text{B}$ value for NIST SRM 1570a ($25.74 \pm 0.21\text{‰}$, 2SE), BCR 060 ($-8.72 \pm 0.16\text{‰}$, 2SE), NIST SRM 1547 ($40.12 \pm 0.21\text{‰}$, 2SE) and B2273 ($4.56 \pm 0.15\text{‰}$, 2SE).

Acknowledgements

The Authors of this article would like to thank Laurent SAINT-ANDRE for the sampling and preparation of every vegetation sample used in this study. We also thank Sophie Gangloff and René Boutin for their continuous help and guidance during the establishment of the microwave and ID-ICP-MS procedures, respectively. Authors are also grateful to Pascale Louvat and Gaël Leroux for kindly sharing reference materials. We would also like to thank the ONF (Organisation Nationale des Forêts) for providing the trees used for the sampling, the Region Lorraine and ANDRA (French national radioactive waste management agency) for supporting us during the implementation of this method and financing the scholarship of PR. This work was supported by the scientific projects Needs (affiliated to Labex ARBRE) and EC2CO.

References

Aggarwal J.K., Mezger K., Pemicka E. and Meixner A. (2004)

The effect of instrumental mass bias on $\delta^{11}\text{B}$ measurements: A comparison between thermal ionisation mass spectrometry and multiple-collector ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 232, 259–263.

Aggarwal J., Böhm F., Foster G., Halas S., Hönisch B., Jiang S.Y., Kosler J., Liba A., Rodushkin I., Sheehan T., Jiun-San Shen J., Tonarini S., Xie Q., You C.F., Zhao Z.Q. and Zuleger E. (2009)

How well do non-traditional stable isotope results compare between different laboratories. Results from the interlaboratory comparison of boron isotope measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 825–831.

Albarède F. and Beard B. (2004)

Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55, 113–152.

Albarède F., Télouk P., Blichert-Toft J., Boyet M., Agraniér A. and Nelson B. (2004)

Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2725–2744.

Alloway B.J. (editor) (2008)

Micronutrient deficiencies in global crop production. Springer (Netherlands), 354pp.

Bellato A.C.S., Menegário A.A. and Giné M.F. (2003)

Boron isotope dilution in cellular fractions of coffee leaves evaluated by inductively coupled plasma-mass spectrometry with direct injection nebulization (DIN-ICP-MS). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 269–273.

Blevins D.G. and Lukaszewski K.M. (1998)

Boron in plant structure and function. *Annual Review of Plant Biology*, 49, 481–500.

Cividini D., Lemarchand D., Chabaux F., Boutin R. and Pierret M.C. (2010)

From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3143–3163.

Coetzee P. and Vanhaecke F. (2005)

Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 977–984.

Coetzee P.P., Greeff L. and Vanhaecke F. (2011)

ICP-MS measurement of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ isotope ratios in grapevine leaves and the investigation of possible boron isotope fractionation in grapevine plants. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 32, 28–34.

D’Orazio M. (1999)

Boron determination in twenty one silicate rock reference materials by isotope dilution ICP-MS. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 23, 21–29.

Eisenhut S., Heumann K.G. and Vengosh A. (1996)

Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences. *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry*, 354, 903–909.

Fontaine G.H., Hattendorf B., Bourdon B. and Günther D. (2009)

Effects of operating conditions and matrix on mass bias in MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 637–648.

references

- Foster G.L. (2008)**
Seawater pH, pCO₂ and [CO_{2,3}] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters*, 271, 254–266.
- Foster G.L., Ni Y., Haley B. and Elliott T. (2006)**
Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS. *Chemical Geology*, 230, 161–174.
- Foster G.L., Hönisch B., Paris G., Dwyer G.S., Rae J.W.B., Elliott T., Gaillardet J., Hemming N.G., Louvat P. and Vengosh A. (2013)**
Interlaboratory comparison of boron isotope analyses of boric acid, seawater and marine CaCO₃ by MC-ICP-MS and NTIMS. *Chemical Geology*, 358, 1–14.
- Gaillardet J., Lemarchand D., Göpel C. and Manhès G. (2001)**
Evaporation and sublimation of boric acid: Application for boron purification from organic rich solutions. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 67–75.
- Guerrot C., Millot R., Robert M. and Négrel P. (2011)**
Accurate and high-precision determination of boron isotopic ratios at low concentration by MC-ICP-MS (Neptune). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 275–284.
- Gupta U.C. (1993)**
Boron and its role in crop production. CRC Press (Boca Raton), 256pp.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Göpel C. and Manhès G. (2002)**
An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chemical Geology*, 182, 323–334.
- Louvat P., Bouchez J. and Paris G. (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, 75–88.
- Louvat P., Moureau J., Paris G., Bouchez J., Noireaux J. and Gaillardet J. (2014)**
A fully automated direct injection nebulizer (d-DIHEN) for MC-ICP-MS isotope analysis: Application to boron isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 1698–1707.
- Marschner H. (1986)**
Mineral nutrition of higher plants. Academic Press (London).
- de Mello Prado R., Gondim A.R.O., Cealio Filho A.B., Alves A.U., Ribeiro Correia M.A. and Abreu-Junior C.H. (2013)**
Foliar and radicular absorption of boron by beetroot and tomato plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44, 1435–1443.
- Menard G., Vlastélic I., Ionov D.A., Rose-Koga E.F., Piro J.L. and Pin C. (2013)**
Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: Insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems. *Chemical Geology*, 354, 139–149.
- Palmer M.R., Spivack A.J. and Edmond J.M. (1987)**
Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2319–2323.
- Park H. and Schlesinger W.H. (2002)**
Global biogeochemical cycle of boron. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 20–21.
- Ponzevera E., Quétel C.R., Berglund M., Taylor P.D., Evans P., Loss R.D. and Fortunato G. (2006)**
Mass discrimination during MC-ICP-MS isotopic ratio measurements: Investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 series) and application to the calibration of natural-like zinc materials (including IRMM-3702 and IRMM-651). *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 17, 1412–1427.
- Rosner M., Pritzkow W., Vogl J. and Voerkelius S. (2011)**
Development and validation of a method to determine the boron isotopic composition of crop plants. *Analytical Chemistry*, 83, 2562–2568.
- Ruiz J.M., Baghour M., Bretones G., Belakbir A. and Romero L. (1998)**
Nitrogen metabolism in tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L): Role of boron as a possible regulatory factor. *International Journal of Plant Sciences*, 159, 121–126.
- Saleem M., Khanif Y., Ishak F., Samsuri A.W. and Hafeez B. (2011)**
Importance of boron for agriculture productivity: A review. *International Research Journal of Agricultural Science and Soil Science*, 1, 293–300.
- Serra F., Guillou C.G., Reniero F., Ballarin L., Cantagallo M.I., Wieser M., Iyer S.S., Héberger K. and Vanhaecke F. (2005)**
Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 2111–2115.
- Shorrocks V.M. (1997)**
The occurrence and correction of boron deficiency. *Plant and Soil*, 193, 121–148.
- Smith F.G., Wiederin D.R., Houk R.S., Egan C.B. and Serfass R.E. (1991)**
Measurement of boron concentration and isotope ratios in biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with direct injection nebulization. *Analytica Chimica Acta*, 248, 229–234.



references

Sun A., Xu Q., Xu S., Shangguan X., Shen H. and Sun J. (2013)

Determination of boron using headspace liquid phase micro-sublimation coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytical Letters*, 46, 2610–2619.

Tonarini S., Pennisi M., Adomi-Braccisi A., Dini A., Ferrara G., Gonfiantini R., Wiedenbeck M. and Gröning M. (2003)

Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27, 21–39.

Van Hoecke K., Devulder V., Claeys P., Degryse P. and Vanhaecke F. (2014)

Comparison of microsublimation and ion exchange chromatography for boron isolation preceding its isotopic analysis via multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 1819–1826.

Vanderpool R.A. and Buckley W.T. (1999)

Liquid-liquid extraction of cadmium by sodium diethyldithiocarbamate from biological matrixes for isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71, 652–659.

Vanderpool R.A. and Johnson P.E. (1992)

Boron isotope ratios in commercial produce and boron-10 foliar and hydroponic enriched plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 462–466.

Vogl J., Rosner M. and Pritzkow W. (2011)

Development and validation of a single collector SF-ICP-MS procedure for the determination of boron isotope ratios in water and food samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 861–869.

Voinot A., Lemarchand D., Chabaux F. and Turpault M.-P. (2013)

Experimental dissolution vs. transformation of micas in acid soil conditions: Clues from boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 144–160.

Warington K. (1923)

The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants. *Annals of Botany*, 37, 629–672.

Wei H.-Z., Jiang S.-Y., Hemming N.G., Yang J.-H., Yang T., Wu H.-P., Yang T.-L., Yan X. and Pu W. (2014a)

An improved procedure for separation/purification of boron from complex matrices and high-precision measurement of boron isotopes by positive thermal ionization and multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 123, 151–160.

Wei H.-Z., Jiang S.-Y., Yang T.-L., Yang J.-H., Yang T., Yan X., Ling B.-P., Liu Q. and Wu H.-P. (2014b)

Effect of metasilicate matrices on boron purification by Amberlite IRA 743 boron specific resin and isotope analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 2104–2107.

Wieser M.E., Iyer S.S., Krouse H.R. and Cantagallo M.I. (2001)

Variations in the boron isotope composition of *Coffea arabica* beans. *Applied Geochemistry*, 16, 317–322.

Chapitre IV

Boron and $\delta^{11}\text{B}$

atmospheric inputs to
a forest ecosystem

Le bore existe sous deux formes dans l'atmosphère : une forme gazeuse, majoritaire, et une forme particulaire. Néanmoins, la plupart des études existant dans la littérature se focalise sur le bore dans les pluies puisque ces dernières constituent une des entrées dans les écosystèmes terrestres. Dans ce contexte, il a été montré que les apports atmosphériques peuvent représenter jusqu'à 20% du bore dissous dans les rivières mettant ainsi en évidence l'importance d'étudier la dynamique atmosphérique de ce micronutriment essentiel à la vie des plantes. Parallèlement, à ce jour, aucune étude ne s'est focalisée sur le bore dans les apports atmosphériques particuliers.

Ainsi, nous avons suivi l'évolution des flux de bore véhiculés par les apports atmosphériques dissous et particuliers entre janvier 2012 et décembre 2013 afin de comprendre les différentes sources et processus qui contrôlent la distribution atmosphérique du bore au sein de l'écosystème forestier de Montiers.

Boron and $\delta^{11}\text{B}$ atmospheric inputs to a forest ecosystem

P. ROUX*^{1,2}; M-P. TURPAULT¹; G. KIRCHEN¹; P-O. REDON³ and D. LEMARCHAND²

*corresponding author : philippe.roux@nancy.inra.fr

¹BEF-INRA, Centre de Nancy, 54280 Champenoux, France

²LHyGeS/CNRS, Université de Strasbourg, France

³Andra- Centre de Meuse Haute Marne 55290 Bure, France

1 Abstract

Boron concentrations and isotopic compositions of atmospheric inputs (openfield dust and dissolved depositions) were studied over a two-year period (2012-2013) to determine the budget, sources and processes controlling the atmospheric contribution of boron to a forest ecosystem. Boron concentrations in dust depositions (Ap) show very high B concentrations ranging from 151 mg kg⁻¹ to 501 mg kg⁻¹ while most of the total dissolved depositions (Aw) range from 1.1 µg L⁻¹ to 3.6 µg L⁻¹. The isotopic compositions, δ¹¹B, show a large range of variations, from -4.7‰ to +11.4‰ for Ap and from +8.3‰ to +36.6‰ for Aw. The measured concentrations yield an annual boron flux of approximately 15 g ha⁻¹ yr⁻¹ for Ap and about 17 g ha⁻¹ yr⁻¹ for Aw.

Ap data show no clear relationship between boron concentrations, isotope and major or trace elements but the high and rather constant boron concentrations observed in this study indicate a control by at least one boron-rich source that we hypothesize being related to the regional agricultural activity (likely boron-rich fertilizers).

Boron isotope data in Aw exhibit a seasonal cyclicity that we model with a Rayleigh-like evolution of the atmospheric gaseous boron reservoir with possible anthropogenic contribution principally observable during fertilizer spreading periods.

Keywords: boron, isotopes, atmosphere, dust deposition, dissolved deposition

2 Introduction

Boron is a micronutrient essential for plant growth¹. Deficiency symptoms are observed in more than 80 countries where 30% of the arable soils are diagnosed with too low of a boron concentration to sustain perennial agriculture^{2,3}. Additionally, the range between boron deficiency and toxicity levels is very restricted⁴, making boron the second global micronutrient challenge⁵. Subsequently, the curative use of B-rich fertilizers has led to the contamination of many aquifers⁶

making the understanding of the boron biogeochemical cycle to develop sustainable agriculture practices critical.

Previous studies on the boron biogeochemical cycle in continental hydro- and eco-systems have determined that atmospheric dissolved deposition contribute to about 20% of the dissolved boron in rivers⁷⁻⁹, emphasizing the necessity of considering the atmospheric fluxes when establishing the boron budget in terrestrial ecosystems. Boron is a trace constituent in the atmosphere that exists in both particulate and gaseous forms with the latter representing about 90-95% of the total¹⁰, yet most published work focuses on rainwater which exhibit boron concentrations ranging over more than two orders of magnitude, from 0.2 to 385 $\mu\text{g L}^{-1}$. Boron isotopic compositions also show great variations by ranging from -13‰ to +48‰, spanning approximately 60% of the total range observed in natural materials^{8, 11-18}. Park and Schlesinger⁹ determined the global atmospheric boron dissolved deposition at 3 Tg yr⁻¹ and estimated the atmospheric boron dust deposition between 1.3 Tg yr⁻¹ and 2.8 Tg yr⁻¹ (most of it being made of seasalts and impacting only coastal areas). To our knowledge, no particulate boron data is published and only two studies focus on gaseous boron, which span over a very large range of concentrations (13.8-248 $\mu\text{g L}^{-1}$)^{10, 13} and isotopic compositions (-13.6 to +5.1‰)¹³. With only few studies published so far, the boron atmospheric cycle is still poorly understood^{9-15, 17, 19}, and the sources and sinks of boron in the atmosphere are still a matter of debate.

Some studies suggest that dissolution of terrestrial/anthropogenic particles and seasalts scavenged by rain is the main process controlling boron in wet deposits^{11, 12, 14, 17}. Early estimates of the sources of boron in the atmosphere placed seawater to be the main source of boron^{10, 17, 19} with a negligible continental contribution evaluated at 0.2%¹⁹. Park and Schlesinger⁹ recently added an anthropogenic contribution to the global atmospheric boron budget and evaluated it at approximately 40% making questionable the role of oceans as a net source of boron. Since seawater show a relatively high isotopic ratio ($\delta^{11}\text{B} = 39.5\text{‰}$) compared to the average continental crust ($\delta^{11}\text{B} = -10\text{‰}$ ²⁰), high isotopic compositions would therefore reflect a major seawater contribution while

low isotopic compositions would reflect terrestrial and/or anthropogenic contribution. However, it has been shown that the contribution of seawater-derived boron to wet deposition in coastal areas can show a great variability (from 20 to 90%) without any change in isotopic composition ¹⁴, evidencing that atmospheric B isotope cannot be modeled as a simple mixing system. Consequently, it has also been proposed that gas-exchange mechanisms with seawater derived gaseous boron can be a major contributor to the total dissolved boron budget ^{11, 13, 15}. Boron would follow a Rayleigh distillation model in the atmosphere ¹⁵ and therefore exhibit the same sensitivity that oxygen to air masses depleting and climate conditions.

In this study, we present a 2-year (2012-2013) monitoring of dissolved and dust boron deposition in a forest site in Northeastern France. We determine the wet and dry fluxes of atmospheric boron to a forest ecosystem in Montiers-Sur-Saulx (Northeastern France), discuss the sources and processes that control the atmospheric boron cycle and evaluate the anthropogenic contribution.

3 Materials and methods

3.1 Site

The Montiers-Sur-Saulx sampling site is an even-aged beech stand of approximately 50 years located in Lorraine, Northeastern France (48°31'55"N / 5°16'8"E) managed by ANDRA-OPE and INRA-BEF. In this region, 48% of the surface is dedicated to crop production (DRAAF, annual report 2014). The use of boron fertilizer is widespread in this area, especially onto oleaginous products (colza and sunflower) and beets, which corresponds to about 20% of the total cultivated surface. Montiers-Sur-Saulx area has a low density of population (<10 pop km⁻²).

3.2 Sampling

Atmospheric inputs (dissolved and dust deposition) were collected year-long by a 45 m tower (20 m above the canopy) equipped with 3 collectors consisting of a 20 L polyethylene bottle connected to a 0.22 m² polyethylene funnel with a rim to prevent projection of dust deposition out of the collector.

Atmospheric dissolved depositions (*Aw*) as well as dusts (*Ap*) were cumulatively sampled every 4 weeks between January 2012 and December 2013. For each sampling period, 250 mL of rainwater was sampled from each collector and stored in pre-cleaned high density polyethylene bottles placed in an icebox. Within 24 h, the samples were filtered in the lab using 0.45 µm acetate filters (47 mm diameter) and stored in a cold-room at 4°C in pre-cleaned high density polyethylene bottles. The pH, major cations and major anions were measured on each repetition while a composite sample was created for boron elemental and isotopes measurements.

The boron fertilizers Ceda B-Mo-S (F1), Valebore (F2), Multoleo (F3) were analyzed. Each fertilizer has a very high B-concentration around 0.1w%. Both F1 and F3 also contain molybdenum (6.3 g L⁻¹ to 10 g L⁻¹). Two sub-surface soil layers (0-2 cm) were sampled in close-by agricultural crops and analyzed for boron concentrations and isotope compositions after sifting at 50µm. One soil sample (S1) consists in a former grassland that has not undergone fertilization while the other soil (S2) has regularly been fertilized with Unibore (0.15w% B).

3.3 Dust and dissolved deposition separation

The separation of *Ap* from *Aw* was performed by delicately siphoning the 20 L bottles. The final separation was performed in the laboratory following the procedure described in previous work²¹. Briefly, the bottles were left for a week to allow the particles to settle. After careful supernatant siphoning, the particles and the remaining water were centrifuged for 40 min at 3000 rpm. The

particles were then collected and dried in an oven at 35°C for 15 days. Because the flux of Ap was small (from 2.6 mg m⁻² d⁻¹ to 23.5 mg m⁻² d⁻¹), samples from the three collectors were gathered.

3.4 Major elements concentration measurements

Concentration of major cations in Aw samples were measured by ICP-OES (Agilent Technologies™ 700 series) at the BEF laboratory (INRA Nancy). Major anions were measured by Ion Chromatography Dionex™ ICS-2100. TOC, TC, IC and TN parameters were also determined by TOC-L Shimadzu™. The overall measurement precision is about 10% (±2SD).

3.5 Boron extraction and measurement

Boron from Ap samples was extracted by K₂CO₃ alkali fusion (40 min at 950°C – 50 mg of sample – 250 mg of K₂CO₃) and dissolved in 0.2 N HCl before being processed through a double purification procedure (adapted from Lemarchand et al. 2012²²). The first step is aimed at removing most of the major cation using the cation-specific AG50W-X12 resin while the second step is aimed at extracting boron using the boron-specific Amberlite IRA 743 resin. The boron extraction from the Aw samples was performed only using the boron-specific Amberlite IRA 743 resin. Between 100 ng and 500 ng of boron were typically processed through the resin to minimize the contribution of the procedural boron contamination.

Boron concentration measurements were performed on a Thermo Finnigan X-Series 2 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) quadrupole mass spectrometer at the Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) by Isotopic Dilution (ID-ICPMS) following the procedure described in Roux, et al.²³ with a precision better than 1% (±2SD).

Boron isotopic compositions were determined by a Finnigan-Neptune MC-ICPMS (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) using two different reference materials for control: JB2 ($\delta^{11}\text{B} = 7.74 \pm 0.51\%$, 2σ , $n=3$) Geological Survey of Japan, Tokyo, Japan) as rock standards and AE-120 ($\delta^{11}\text{B} =$

-20.08±0.28‰, 2σ, n=12, BAM Federal Institute for Materials and Testing, Berlin, Germany) as water standard. The B reference material NIST SRM 951 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0437$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA) was used for correction of the instrumental mass bias occurring during $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements. Results are expressed in $\delta^{11}\text{B}$ (‰) values corresponding to the permil deviation from the NIST SRM 951 reference material.

4 Results

4.1 *Mineralogy, organic content and deposition rate of dust.*

The mineralogy and chemical composition of the dust depositions in Montiers-Sur-Saulx are described in previous studies^{21, 24, 25}. Briefly, they are made of fined-grained particles about equally distributed between organic matter and mineral phases. Quartz is the most abundant mineral with proportion varying between 20% and 40% of the total. The rest of the particles consist in varying amounts ($\approx 10\text{-}30\%$) of interlayered clay minerals, micas, plagioclase, Fe-oxides, K-feldspar and calcite. Dust originated from a mixture between regional sources with episodes of marked Saharan contribution²⁴. Between 2012 and 2013, dust deposition rate displays a large variability ranging from $2.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ to $23.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. The highest deposition rates were observed during the summer months and the lowest deposition rates during the winter months.

4.2 *Major elements in dissolved deposition*

Na and Cl concentrations in Aw range from 0.22 to 1.24 mg L^{-1} and from 0.42 to 2.50 mg L^{-1} , respectively (Table 1). The strong correlation between Na and Cl concentrations in our samples with a molar $\text{Na}/\text{Cl} = 0.86$ ($r^2 = 0.8$) is consistent with the generally admitted marine origin of atmospheric Na and Cl inputs²⁶. Ca and SO_4 concentrations vary between 0.18 mg L^{-1} and 3.76 mg L^{-1} while Mg concentrations range from 0.04 mg L^{-1} in September 2013 to 0.21 mg L^{-1} in August 2012 (Table 1). By

comparison with previous studies^{8, 14}, concentrations of the major elements are slightly higher with the exception of SO₄ that appears significantly less concentrated.

4.3 Boron

Dust deposition - Boron concentrations in Ap range from 150 mg kg⁻¹ in August 2013 to 502 mg kg⁻¹ in December 2013, with 67% of the data comprised between 300 and 400 mg kg⁻¹ (Table 1 and Fig 1). These concentrations are very high compared to the mean continental crust (≈ 10 mg kg⁻¹²⁷) but also compared to common soil minerals (≈ 10 -100 mg kg⁻¹^{16, 22}). The $\delta^{11}\text{B}$ data show relatively large variations between -4.7‰ during the winter months 2012 and +11.4‰ in December 2013 (Table 1). Over the two-year sampling period, the $\delta^{11}\text{B}$ data tend to show a bimodal distribution of boron isotope with higher values ($\delta^{11}\text{B} > 0$ ‰) between May and July and then between October and December. The annual oscillation of $\delta^{11}\text{B}$ data in 2013 dust deposition is very similar to 2012 but of varying intensities: boron concentrations are higher in 2012 than 2013 and inversely whereas $\delta^{11}\text{B}$ values are lower in 2012 than 2013.

Dissolved deposition - Boron concentrations in Aw range from 1.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ to 3.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($x = 2.2 \pm 1.6 \mu\text{g.L}^{-1}$, 1σ , $n=24$, Table 1, Fig 2) with no clear seasonality. A relatively high boron concentration was measured in July 2013 (9.1 $\mu\text{g L}^{-1}$) that can be explained by a significant evaporation rate of the sample caused by the particularly low amount of rainfall and the high mean air temperature recorded during this month. The $\delta^{11}\text{B}$ data in Aw show cyclical variations over the two years ranging from 8.6‰ in March 2013 to 36.6‰ in July and August 2012. December 2012 exhibits a relative high $\delta^{11}\text{B}$ value for a winter month (+27‰). Overall, the ranges of boron concentrations and isotopic compositions in dissolved deposition are consistent with previously published work^{8, 11-15}. Both years display similar $\delta^{11}\text{B}$ trends characterized by higher $\delta^{11}\text{B}$ values in the summer months and lower values in autumn and winter but the $\delta^{11}\text{B}$ values are significantly lower in 2013 than 2012, especially during the summer months. We also observe that the month of highest

$\delta^{11}\text{B}$ value is slightly shifted from one year to the other (July-August in 2012 and August-September in 2013). Similar to A_p , $\delta^{11}\text{B}$ values in A_w tend to increase in October and December 2012. Although not clear, our $\delta^{11}\text{B}$ data may also show a see-saw increase during the spring months 2012 and 2013.

Figure 1: Evolution of B concentrations and isotopic compositions (‰) of atmospheric dust deposition (A_p) and Total dissolved deposition (A_w) in 2012 and 2013.

Fertilizers and soils – The fertilizers have boron concentrations in the range of weight percent but are diluted before spreading. Their $\delta^{11}\text{B}$ values range from -13.5 to +0.5‰, spanning the lower range of values measured in A_p . The variable $\delta^{11}\text{B}$ values of fertilizer are related to the source of boron used during their production process. The soil kept untreated with boron-rich fertilizer S1 has lower boron concentration and lower boron concentration and $\delta^{11}\text{B}$ (80 mg kg⁻¹; -7.8‰) than the treated soil S2 (160 mg kg⁻¹; -3.6‰).

5 Discussion

5.1 Atmospheric boron inputs

During 2012 and 2013, the inputs of atmospheric dust deposition (A_p) range from 1.2 $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ in winter 2013 to 8.0 $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ in June 2012 with an mean annual value of $3.9 \pm 2.2 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (1 σ , Table 1). We calculate a yearly-integrated particulate boron deposition of 15.5 g ha⁻¹ yr⁻¹ with $\delta^{11}\text{B} = -0.3\text{‰}$ in 2012 and 10.4 g ha⁻¹ yr⁻¹ with $\delta^{11}\text{B} = +3.2\text{‰}$ in 2013. A seasonal cyclicity of the boron dust deposition rates was observed (higher during summer months and lower during winter ones), which is mostly driven by the cyclicity of the dust deposition rate rather than seasonal changes of the boron concentrations (Fig. 1). The inputs of atmospheric dissolved boron (A_w) are comparable in magnitude with those of dust deposition, ranging from 1.8 $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ in August 2012 to 9.7 $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ in July 2012 with a mean annual value of $4.8 \pm 2.0 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (1 σ , Table 1). We calculate a yearly-integrated dissolved boron deposition of 17.2 g ha⁻¹ yr⁻¹ with $\delta^{11}\text{B} = 21.7\text{‰}$ in 2012 and 14.9 g ha⁻¹ yr⁻¹ with $\delta^{11}\text{B} = +13.4\text{‰}$ in 2013. Although the rates of dissolved boron are comparable between

the two years, we observe a significant discrepancy of $\delta^{11}\text{B}$ values that we discuss below. By comparison with previous studies, the atmospheric input of dissolved boron in Montiers-Sur-Saulx is similar to the one in Clermont Ferrand ($5.5 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)¹⁴ but significantly higher than other forest ecosystems by a factor ≈ 3.5 ($1.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)⁸.

From our data, we determine that dust depositions contribute to 45% of the total boron atmospheric inputs to the Montiers-Sur-Saulx forest. This is higher than the value determined in a previous work in which dry depositions account for about 15% of the total boron atmospheric inputs⁹. The relatively high boron concentrations measured in Ap samples is probably the main reason for this discrepancy.

5.2 Origin of boron in atmospheric dust

No correlation is observed between boron concentrations or $\delta^{11}\text{B}$ values in dust and the bulk chemical composition (major and trace elements), mineralogy or content of organic matter. However, the $\delta^{11}\text{B}$ vs $1/\text{B}$ diagram (Fig 2) indicates that a mixture of three sources can explain boron data: one, noted A, is characterized by high B concentration ($>400 \text{ mg kg}^{-1}$) and low $\delta^{11}\text{B}$ ($<-5\text{‰}$) and is mainly sampled by 2012 dust deposits. The second one, noted B, is also characterized by high B concentration ($>500 \text{ mg kg}^{-1}$) but higher $\delta^{11}\text{B}$ ($>12\text{‰}$) and the third one, noted C, is characterized by lower B concentration ($<200 \text{ mg kg}^{-1}$) and an intermediate $\delta^{11}\text{B}$ ($\approx 0\text{‰}$). Dust is mainly composed of quartz, which is not known as an important boron carrier, and organic matter that is only moderately concentrated in boron²³. We then deduced that only $\approx 10\text{-}30\%$ of the dust material carry most of the boron and therefore should have boron concentrations exceeding 1000 mg kg^{-1} . Since only a few minerals can show such high B concentrations (e.g., evaporites, tourmaline, palygorskite), which have not been observed in our samples, it is difficult to explain our results by a control of accessory boron-rich minerals. Alternatively, we hypothesize that the use of fertilizers dopes with boron the mineral surface of fertilized soils. This hypothesis is supported by i) the particularly high chemical affinity of boron for clay minerals, metal oxi-hydroxides and organic matter, which are found in our samples

e.g.²⁸⁻³² and ii) the higher boron concentration in the fertilized top soil sample (S2) compared to the non-fertilized one (S1).

Figure 2: Mixing diagram ($\delta^{11}\text{B}$ vs $1/[\text{B}]$) for atmospheric dusts (Ap). Dusts deposited in 2012 appear mainly influenced by the boron-rich endmember A, whereas dusts deposited in 2013 tend to be influenced by the three endmembers. Endmember C, the less boron concentrated endmember, would then reflect less contaminated soils

Since fertilizers are spread in liquid form onto agricultural soils and foliage, their contribution to Ap must be considered through complexation onto reactive clay-size phases before their Aeolian transport. The interaction of boron with reactive surfaces may lead to variable boron concentrations and isotopic fractionation in particles depending on the boron chemical affinity^{28, 29, 32, 33}. Thus, assignment of the identified mixing endmembers A, B and C (Fig. 2) to the type of spread fertilizers is not straightforward from the present dataset and would require more extensive field investigations including the exhaustive list of the boron-rich fertilizers used and a map of recent spreading.

Since boron-rich fertilizers are mostly used for the culture of oleaginous products (colza and sunflower) and beets, the inter-annual variations of boron concentrations and isotopes in Ap can be explained by crop rotation. Thus, dusts deposited in 2012 appear mainly influenced by the boron-rich endmember A, whereas dusts deposited in 2013 tend to be influenced by the three endmembers. Contribution of the endmember B (high concentrations and higher $\delta^{11}\text{B}$ values) seems to be more important during the summer months and possibly at end of the year, coincident or just after fertilizer spreading (fig. 1 and 2). Endmember C, the less boron concentrated endmember, would then reflect less contaminated soils. Our soil samples, S1 and S2, cannot be used to identify the sources of particles without question, because the difference in grain size (<53 μm in soil and clay-size deposited dust) certainly biases the bulk boron concentration and likely $\delta^{11}\text{B}$ as well.

1
2
3

Table 1: Major cations and anions (Na, Ca, Mg, Cl, SO₄, mg L⁻¹), B concentration (μg L⁻¹), flux (μg m⁻² d⁻¹) and isotopic composition (‰) of total dissolved deposition (Aw). B concentration (mg kg⁻¹), flux (μg m⁻² d⁻¹) and isotopic composition (‰) of dust deposition (Ap) are also reported in this table.

Sample	Month	Sampling date	Total dissolved deposition (Atm _w)								Dust deposition (Atm _p)		
			Na mg.L ⁻¹	Cl mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	SO4 mg.L ⁻¹	B μg.L ⁻¹	δ ¹¹ B ‰	B flux μg.m ⁻² .d ⁻¹	B mg.kg ⁻¹	δ ¹¹ B ‰	B flux μg.m ⁻² .d ⁻¹
jan 12	1	21/12/11 - 17/01/12	1.1	2.5	0.3	0.2	1.0	1.5	15.3	6.8	390*	-4.7*	2.7
feb 12	2	17/01/12 - 14/02/12	1.2	2.2	0.6	0.2	1.6	2.2	13.7	4.7	390*	-4.7*	1.9
mar 12	3	14/02/12 - 13/03/12	1.2	1.9	0.6	0.1	2.7	2.6	8.6	2.9	390*	-4.7*	1.7
apr 12	4	13/03/12 - 10/04/12	0.3	0.6	1.7	0.1	2.2	1.4	11.3	1.6	356	-0.5	4.5
may 12	5	10/04/12 - 09/05/12	0.4	0.8	0.6	0.1	1.3	1.3	20.9	6.3	373	-3.7	6.2
jun 12	6	09/05/12 - 05/06/12	0.4	0.7	0.9	0.1	2.1	1.9	25.4	3.8	364	-1.2	5.8
3 jul 12	6.5	05/06/12 - 03/07/12	0.3	0.6	0.7	0.1	1.3	2.2	23.0	9.7	284	2.9	8.0
31 jul 12	7	03/07/12 - 31/07/12	0.3	0.5	0.7	0.1	0.8	1.7	36.6	5.1	385	2.5	6.7
aug 12	8	31/07/12 - 28/08/12	1.1	1.0	3.8	0.2	1.0	3.6	36.6	1.8	277	-1.1	6.7
sep 12	9	28/08/12 - 25/09/12	0.8	1.2	1.6	0.1	1.1	1.7	31.9	2.3	310	-2.8	5.8
oct 12	10	25/09/12 - 23/10/12	0.2	0.4	0.2	0.0	0.4	1.3	14.6	4.9	384	4.6	2.5
nov 12	11	23/10/12 - 20/11/12	0.4	0.6	0.4	0.1	0.8	1.6	17.3	5.5	191	6.5	2.5
dec 12	12	20/11/12 - 18/12/12	1.0	1.7	0.2	0.1	0.7	1.7	30.1	5.9			
jan 13	1	18/12/12 - 15/01/13									371**	-3.4**	1.2**
feb 13	2	15/01/13 - 12/02/13									371**	-3.4**	1.2**
mar 13	3	12/02/13 - 12/03/13	0.7	1.1	0.2	0.1	0.6	1.1	8.3	3.5	371**	-3.4**	1.2**
apr 13	4	12/03/13 - 09/04/13	0.5	0.8	0.7	0.1	1.0	1.8	9.4	2.6	345	-0.3	2.1
may 13	5	09/04/13 - 06/05/13	0.3	0.4	0.6	0.1	1.0	1.9	9.5	6.1	191	1.8	4.0
jun 13	6	06/05/13 - 04/06/13	0.3	0.4	0.2	0.1	1.0	1.6	12.1	5.1	323	1.6	4.4
2 jul 13	6.5	04/06/13 - 02/07/13	0.3	0.4	0.9	0.1	1.2	2.7	15.0	6.6	313	7.2	7.7
30 jul 13	7	02/07/13 - 30/07/13	0.3	0.5	1.8	0.1	1.6	9.1	13.6	5.5	362	7.2	5.1
aug 13	8	30/07/13 - 27/08/13	0.2	0.6	1.3	0.1	0.9	2.7	24.5	4.3	150	0.8	3.4
sep 13	9	27/08/13 - 24/09/13	0.3	0.5	0.2	0.0	0.5	1.3	22.4	4.2	210	-0.1	2.4

oct 13	10	24/09/13 - 22/10/13	0.2	0.6	0.3	0.0	0.7	1.7	10.9	5.5			
nov 13	11	22/10/13 - 19/11/13	0.6	1.0	0.3	0.1	0.6	2.5	10.5	7.6	179	2.7	3.0
dec 13	12	19/11/13 - 15/12/13	0.8	1.0	0.4	0.1	1.6	2.5	11.3	2.1	502	11.4	1.3
<hr/>													
F1											100000	-5.5	
F2											100000	-13.5	
F3											75000	0.5	
S1											80	-7.8	
S2											160	-3.6	

4

5 *Data marked with * corresponds to samples who were regrouped before B analysis. Data marked with ** corresponds to samples who were regrouped on*
6 *site.*

5.3 Origin of boron in dissolved atmospheric inputs

Assuming that all the sodium in dissolved deposits derives from seasalt dissolution, the marine contribution to rainfall chemistry can be calculated for each element X using the following equation:

$$[X]_{mar} = \left(\frac{[X]}{[Na]} \right)_{seawater} \times [Na]_{Aw} \quad Eq 1$$

Where $[X]_{mar}$ is the concentration of the element X in Aw derived from seasalt dissolution; $[X]/[Na]$ is the concentration ratio of X and Na in seawater and $[Na]_{Aw}$ is the concentration of Na in Aw. The relative marine contribution to the total atmospheric deposition of dissolved Ca, Mg and SO_4 has been evaluated using $[X]/[Na]_{seawater}$ ratio established in previous studies³⁴ is illustrated in Fig. 3. It is calculated that Mg is primarily controlled by marine inputs (33 to 100% of the total dissolved Mg deposition), whereas Ca and SO_4 are principally of terrestrial origin with a poor marine contribution (12 and 8 % of the total dissolved deposition, respectively). Most of the dissolved Ca deposition occurs in spring and summer months coeval with the increase in dust deposition rate, which likely reflects the dissolution of calcite dust. SO_4 is mainly emitted by industrial, urban and agricultural activities³⁵. Therefore, Aw samples presenting high levels of SO_4 likely indicate higher atmospheric contamination by anthropogenic activities. From these observations, we conclude that the rainwaters we collected in Montiers-Sur-Saulx have chemical compositions consistent with a dominant marine contribution with occasional regional geologic and anthropic contributions, which magnitude depends on the element of interest.

Figure 3: Seawater contribution (in %) of B, Ca, Mg and SO_4 input fluxes in total dissolved deposition (Aw). Mg mostly exhibit marine origin while both B, Ca and SO_4 exhibit terrestrial origin.

For boron concentrations we calculate that the marine contribution through seasalts dissolution does not exceed 8% during summer and 29% during winter (Fig. 3). Additionally, the coastal rainwaters have $\delta^{11}B$ close to the seawater values ($\approx +40\text{‰}$)^{11, 12, 14, 36} but we observe from

major elements that the maximum marine influence (occurring in winter) does not correspond to the highest $\delta^{11}\text{B}$ values (occurring in summer). We therefore conclude that the $\delta^{11}\text{B}$ seasonal cyclicity we observed in our samples cannot be explained by variable marine contributions through seasalt dissolution. Alternatively, we propose a binary process to model boron in rainwaters: i) a Rayleigh-like evaporation/condensation process involving gaseous boron of marine origin as proposed in previous works^{10, 13}, with ii) an anthropogenic contribution, which is most likely related to fertilizer spreading in our site but that may originate from others urban and/or industrial sources in other sites.

Figure 4: $\delta^{11}\text{B}$ values plotted as a function of B concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) in rainwaters of Montiers (this study), Brest (West France)¹⁴, Clermont Ferrand (Center France)¹⁴, Dax (South-West France)¹⁴, Orleans (Center France)¹⁴, Paris (Center France)¹², Guiana¹¹, Reunion³⁶ Nepal¹⁵ and Quebec¹⁵. This figure also displays the two mechanisms controlling boron in Aw: a Rayleigh distillation model ($\alpha = 1.015$) using coastal rains as the origin of air masses and an anthropogenic contribution. The latter has been roughly evaluated to contribute up to 10% to the overall Aw boron budget.

Thus, we modeled the boron isotopic ratio of rainwaters by the evaporation/condensation process using the following equation:

$$R = R_0 f^{\alpha-1} \quad \text{Eq 2}$$

With R and R_0 being the isotopic ratios of the rainwater and the gaseous boron, respectively. f is the mass fraction of residual gaseous boron and α is the liquid-vapor boron isotopic fractionation factor. In this model, coastal rains from Reunion, Guiana and Brest are assumed representative of the original air mass because they have $\delta^{11}\text{B}$ values close to seawater ($\sim+40\text{‰}$). We then used extreme coastal rainwater samples to model the range of possible boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ values in continental rainwaters (Fig. 4). To best fit the whole boron dataset in rainwaters including the previous studies, we adjusted the liquid-vapor isotopic fractionation factor at $\alpha = 1.015$, which is in line with the study of Miyata et al.¹³ ($\alpha > 1.010$) but lower than the range of values proposed by Rose-Koga et al.¹⁵ ($1.025 < \alpha < 1.030$). However, a Rayleigh-like model alone cannot explain neither the

existence of boron-rich rainwaters with low $\delta^{11}\text{B}$ values (Fig. 4) nor the difference in our samples between the mean $\delta^{11}\text{B}$ values of dissolved boron in 2012 and 2013. This would imply significant changes in climatic conditions^{37, 38} (in particular air temperature and humidity) and a clear relationship with parameters directly linked to air mass depleting such as dissolved chlorine¹⁵, which were not observed (see table 1 and Rose-Koga et al.¹⁵ Fig. 2a, respectively). We then suggest that anthropogenic emissions contribute to the atmospheric input of dissolved boron in our site (Fig 4). Most samples marked by a significant anthropogenic contribution (out of the modeled Rayleigh envelop in Fig. 4) are coeval with fertilizers spreading periods indicating that fertilizers are a local/regional source to atmospheric gaseous boron, similarly to dusts. However, our dataset does not allow an unambiguous identification the actual anthropogenic sources and other sources such as industrial ashes may also influence gaseous boron. Additionally, the Aw summer peaks exhibit a 1-2 months delay compared to Ap. The difference of residence time in the atmosphere between particulate- and gaseous- boron combined to the time of fertilizer transfer from soil to atmospheric dust deposits can explain this delay.

Assuming from published data an anthropogenic endmember between $20 \mu\text{g L}^{-1}$ and $50 \mu\text{g L}^{-1}$ with a $\delta^{11}\text{B}$ comprised between 0‰ and +10‰ (Fig. 4), we calculate for our site a anthropogenic contribution below 10% of the total dissolved boron with the exception of summer months, for which it may reach 25%.

5.4 Environmental implications

With regard to the critical physiological role of boron, this study suggests that the atmospheric boron fluxes need to be considered to establish conditions of a sustainable management of ecosystems. In particular, boron isotopes have evidenced the impact on a regional scale of fertilizers on both dissolved and particulate atmospheric boron inputs to terrestrial ecosystems. Nevertheless, beyond the evidence of regional fertilizer imprint, this study emphasizes the transfer of contaminants

through clay-size dusts. Although particle deposition constitutes a less important flux than the one induced by rivers or aquifers, if we consider the global range of dust transport, it could affect a much wider surface. The conceptual model presented in Fig. 5 could therefore serve in the future as a framework for more sophisticated mechanistic models.

Fig 5: Conceptual model of both dissolved boron (A_w) and particulate boron (A_p) dynamics in the atmosphere in the forest ecosystem of Montiers. A_w seem to mostly derive from condensated gaseous boron with a contribution (<10%) of regional anthropogenic activities. A_p seem to originate mostly from regional agricultural soils doped with boron fertilizers.

6 Acknowledgment

We would like to thank the ONF (Office Nationale des Forêts) who accepted the site installation, the Region Lorraine and ANDRA (French national radioactive waste management agency) for supporting us during the implementation of this article and financing the scholarship of PR. We would also thank Serde Didier and Emeline Lequy for the establishment of the atmospheric deposition recovery device, the ANDRA and INRA personnel for the continuous sampling during this study and Christophe Calvaruso for the database management.

1. Warington, K., The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants. *Ann. Bot. (Oxford, U. K.)* **1923**, 37, 629-672.
2. Sillanpaa, M., *Micronutrient assessment at the country level: an international study*. [FAO Soils Bulletin \(FAO\). No. 63](#), 1990.
3. Shorrocks, V. M., The occurrence and correction of boron deficiency. *Plant and Soil* **1997**, 193, (1-2), 121-148.
4. Gupta, U. C., *Boron and its role in crop production*. CRC press: 1993.
5. Alloway, B. J., *Micronutrient deficiencies in global crop production*. Springer Science+ Business Media B.V, Netherlands: 2008.
6. Parks, J. L.; Edwards, M., Boron in the environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2007**, 35, (2), 81-114.
7. Lemarchand, D.; Gaillardet, J., Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2006**, 245, (1-2), 174-189.
8. Cividini, D.; Lemarchand, D.; Chabaux, F.; Boutin, R.; Pierret, M. C., From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, 74, (11), 3143-3163.
9. Park, H.; Schlesinger, W. H., Global biogeochemical cycle of boron. *Global Biogeochem. Cycles* **2002**, 16, (4), 20-1.
10. Fogg, T. R.; Duce, R. A., Boron in the troposphere: distribution and fluxes. *J. Geophys. Res.* **1985**, 90, (D2), 3781-3796.
11. Chetelat, B.; Gaillardet, J.; Freydier, R.; Négrel, P., Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**, 235, (1-2), 16-30.
12. Chetelat, B.; Gaillardet, J.; Freydier, R., Use of B isotopes as a tracer of anthropogenic emissions in the atmosphere of Paris, France. *Appl. Geochem.* **2009**, 24, (5), 810-820.
13. Miyata, Y.; Tokieda, T.; Amakawa, H.; Uematsu, M.; Nozaki, Y., Boron isotope variations in the atmosphere. *Tellus, Ser. B* **2000**, 52, (4), 1057-1065.
14. Millot, R.; Petelet-Giraud, E.; Guerrot, C.; Négrel, P., Multi-isotopic composition ($\delta^{7}\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD - $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Appl. Geochem.* **2010**, 25, (10), 1510-1524.
15. Rose-Koga, E. F.; Sheppard, S. M. F.; Chaussidon, M.; Carignan, J., Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid-vapour fractionations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, (7), 1603-1615.
16. Rose, E. F.; Chaussidon, M.; France-Lanord, C., Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64, (3), 397-408.

17. Rose, E.; Carignan, J.; Chaussidon, M., Transfer of atmospheric boron from the oceans to the continents: an investigation using precipitation waters and epiphytic lichens. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **2000**, *1*, (11).
18. Eisenhut, S.; Heumann, K. G., Identification of ground water contaminations by landfills using precise boron isotope ratio measurements with negative thermal ionization mass spectrometry. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, (4-5), 375-377.
19. Anderson, D. L.; Kitto, M. E.; McCarthy, L.; Zoller, W. H., Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, (8), 1401-1410.
20. Chaussidon, M.; Albarède, F., Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett* **1992**, *108*, (4), 229-241.
21. Lequy, É.; Conil, S.; Turpault, M.-P., Complementary methods to distinguish organic and mineral matter in atmospheric particulate deposition and their respective nutrient inputs to temperate forest ecosystems. *Aeol. Res.* **2014**, *12*, (0), 101-109.
22. Lemarchand, D.; Cividini, D.; Turpault, M. P.; Chabaux, F., Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water-rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *98*, 78-93.
23. Roux, P.; Lemarchand, D.; Hughes, H. J.; Turpault, M.-P., A Rapid Method for Determining Boron Concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in Vegetation Samples after Microwave Digestion and Cation Exchange Chemical Purification. *Geostand. Geoanal. Res.* **2015**, n/a-n/a.
24. Lequy, E.; Legout, A.; Conil, S.; Turpault, M. P., Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles. *Atmos. Environ.* **2013**, *80*, 281-289.
25. Lequy, E.; Calvaruso, C.; Conil, S.; Turpault, M. P., Atmospheric particulate deposition in temperate deciduous forest ecosystems: Interactions with the canopy and nutrient inputs in two beech stands of Northeastern France. *Sci. Total Environ.* **2014**, *487*, (1), 206-215.
26. Nordén, U., Acid deposition and throughfall fluxes of elements as related to tree species in deciduous forests of South Sweden. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991**, *60*, (3-4), 209-230.
27. Harder, H., *Boron. Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, 1974.
28. Lemarchand, E.; Schott, J.; Gaillardet, J., Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, (14), 3519-3533.
29. Lemarchand, E.; Schott, J.; Gaillardet, J., How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth Planet. Sci. Lett* **2007**, *260*, (1-2), 277-296.
30. Goldberg, S.; Su, C., New advances in boron soil chemistry. In *Advances in plant and animal boron nutrition*, Springer: 2007; 313-330.
31. Goldberg, S., Reactions of boron with soils. *Plant Soil* **1997**, *193*, (1-2), 35-48.

32. Tossell, J. A., Boric acid adsorption on humic acids: Ab initio calculation of structures, stabilities, ^{11}B NMR and ^{11}B , ^{10}B isotopic fractionations of surface complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, (20), 5089-5103.
33. Palmer, M. R.; Spivack, A. J.; Edmond, J. M., Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, (9), 2319-2323.
34. Lequy, E.; Nicolas, M.; Conil, S.; Turpault, M. P., Relationship Between Atmospheric Dissolved Deposition and Mineral Dust Deposition in French Forests. *Water, Air, Soil Pollut.* **2013**, *224*, (9), 1-12.
35. Kumar, R.; Kumari, K. M.; Srivastava, S., Field measurements of aerosol particle dry deposition on tropical foliage at an urban site. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, (1), 135-141.
36. Louvat, P.; Gayer, E.; Gaillardet, J., Boron behavior in the rivers of Réunion island, inferred from boron isotope ratios and concentrations of major and trace elements. *Procedia Earth Planet. Sci.* **2014**, *10*, 231-237.
37. White, W. M., *Geochemistry*. Wiley: 2013.
38. Clark, I. D.; Fritz, P., *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC press: 1997.

Figure 1

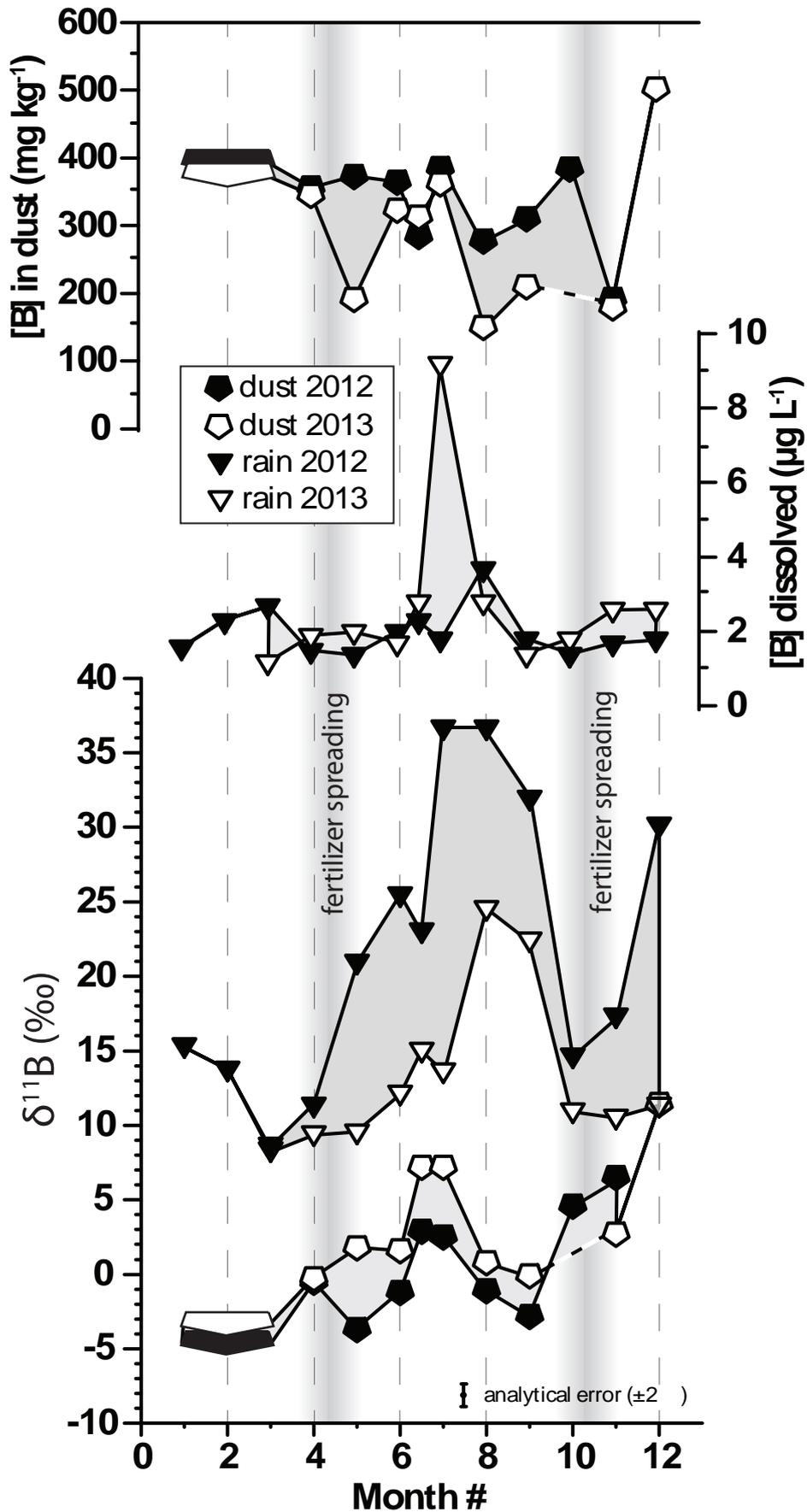


Figure 1: Evolution of B concentration and isotopic composition (‰) of atmospheric dust deposition (Ap) and Total dissolved deposition (Aw) in 2012 and 2013.

Figure 2

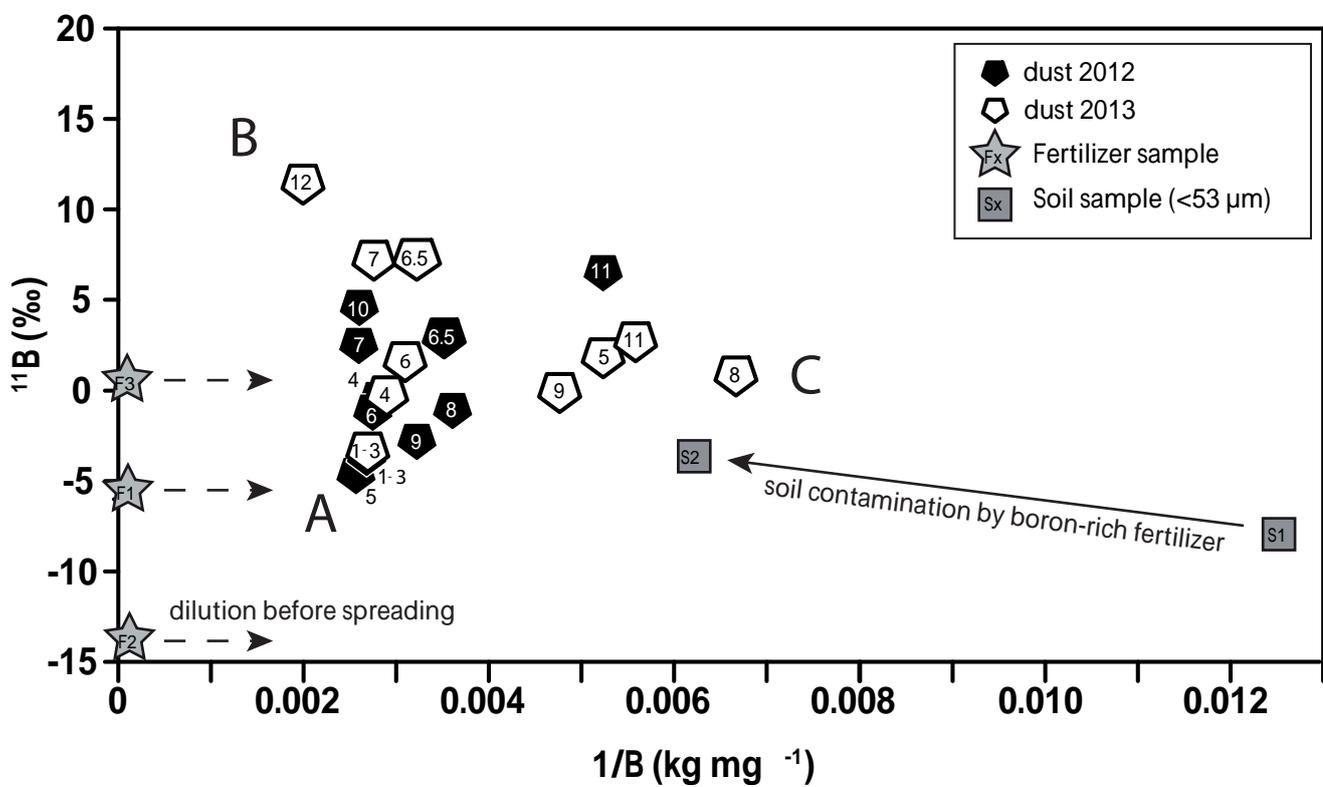


Figure 2: $\delta^{11}\text{B}$ vs $1/[\text{B}]$ for atmospheric dusts (Ap). Dusts deposited in 2012 appear mainly influenced by the boron-rich endmember A, whereas dusts deposited in 2013 tend to be influenced by the three endmembers. Endmember C, the less boron concentrated endmember, would then reflect less contaminated soils

Figure 3

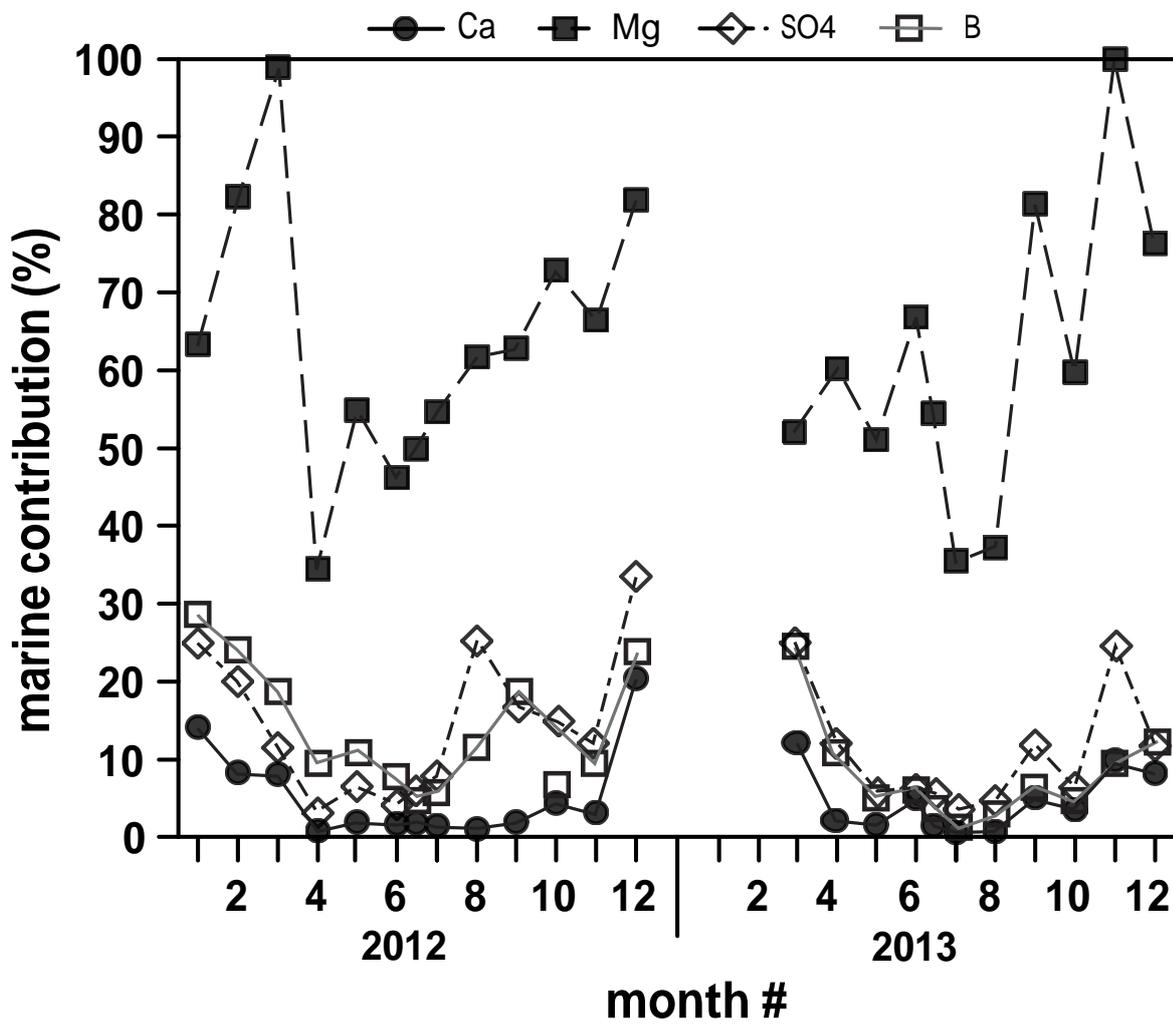


Figure 3: Seawater contribution (in %) of B, Ca, Mg and SO₄ input fluxes in total dissolved deposition (Aw). Mg mostly exhibit marine origin while B, Ca and SO₄ exhibit terrestrial origin.

Figure 4

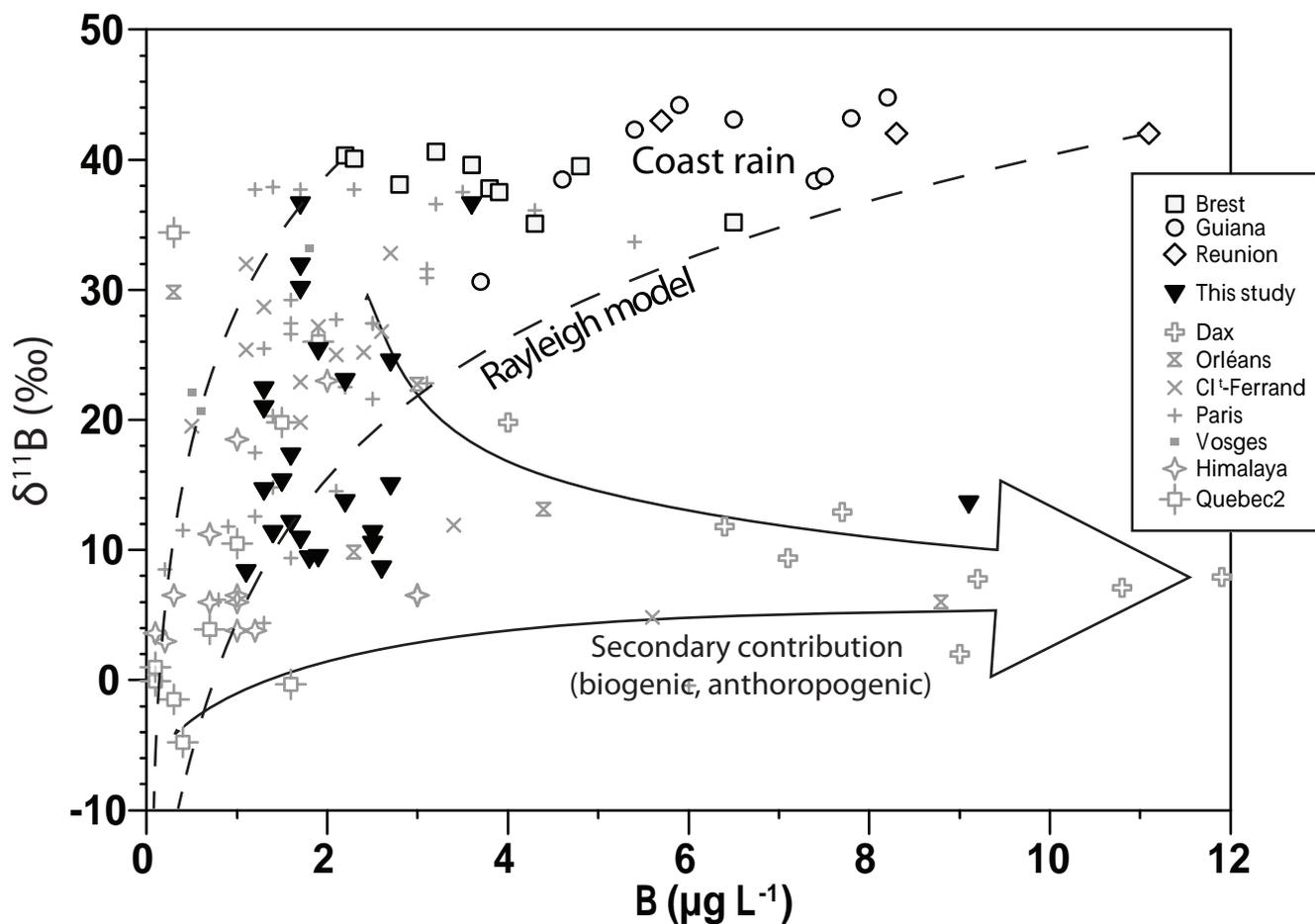


Figure 4: $\delta^{11}\text{B}$ values plotted as a function of B concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) in rainwaters of Montiers (this study), Brest (West France)¹⁴, Clermont Ferrand (Center France)¹⁴, Dax (South-West France)¹⁴, Orleans (Center France)¹⁴, Paris (Center France)¹², Guiana¹¹, Reunion³⁶ Nepal¹⁵ and Quebec¹⁵. This figure also displays the two mechanisms controlling boron in Aw: a Rayleigh distillation model ($\alpha = 1.015$) using coastal rains as the origin of air masses and a secondary contribution (biogenic/anthropogenic). The latter been roughly evaluated to contribute up to 10% to the overall Aw boron budget

1
2
3
4
5
6
7

Figure 5

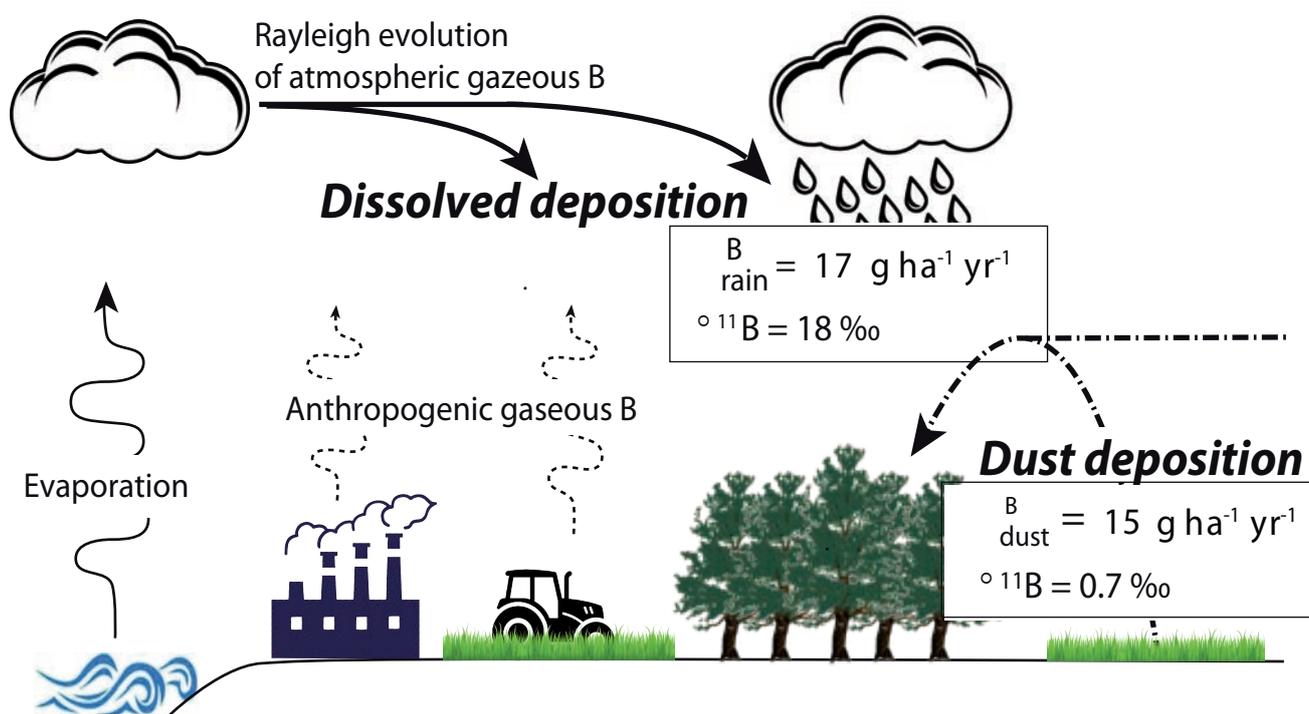


Fig 5: Conceptual model of both dissolved boron (A_w) and particulate boron (A_p) dynamics in the atmosphere in the forest ecosystem of Montiers. A_w seem to mostly derive from condensated gaseous boron with a contribution (<10%) of regional anthropogenic activities. A_p seem to originate mostly from regional agricultural soils doped with boron fertilizers.

Chapitre V

Le cycle
biogéochimique du
bore sur le site de
Montiers
stocks et flux

Les cycles biogéochimiques permettent d'évaluer les transferts de matière au sein d'un écosystème donné. C'est un moyen efficace d'évaluer la durabilité d'un écosystème en s'intéressant à l'évolution de son réservoir en nutriment. La recharge de ce réservoir est assurée par les apports externes à l'écosystème à savoir le flux d'altération et les apports atmosphériques. Ces derniers sont contrebalancés par les flux de drainage et d'exportation de biomasse qui vont diminuer le pool de nutriments. Néanmoins, l'évaluation d'un cycle biogéochimique d'un élément fournit également des informations sur le fonctionnement interne à l'écosystème via les flux qui forment le cycle biologique.

Le cycle biologique correspond au prélèvement et aux transferts internes à l'écosystème via la végétation et au recyclage de matière organique des différents éléments nutritifs essentiels au bon fonctionnement des écosystèmes. Ce cycle biologique est un des principaux moteurs du cycle biogéochimique et comporte plusieurs composantes : (1) les transferts sol-plante des éléments nutritifs par prélèvement racinaire, (2) le transfert ainsi que l'immobilisation de ces éléments dans les différents organes de la plante, (3) les phénomènes de récrétion/absorption au niveau des stomates (feuilles) qui génèrent un flux d'éléments observable dans les pluviollessivats, et (4) la dégradation de la matière organique morte (chute de feuilles et de branches) qui transforme les litières en éléments à nouveau assimilables par les plantes. L'importance du cycle biologique sur le cycle biogéochimique a déjà été mise en évidence pour plusieurs isotopes tels que le calcium (Schmitt et al., 2012), le silicium (Alexandre et al., 1997; Cornelis et al., 2010) et plus particulièrement le bore (Cividini et al., 2010). Son rôle dans un écosystème forestier est central puisqu'il peut palier temporairement à une insuffisance de nutriments en augmentant leur temps de résidence au sein de l'écosystème. Au final, ce cycle place la plante dans un rôle de puits mais aussi de source pour beaucoup d'éléments au sein des écosystèmes.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'influence des transferts de bore ainsi qu'à son comportement durant les interactions eau-sol-plante au sein de l'écosystème forestier de Montiers. Pour cela, nous avons établi les stocks de bore dans les sols, les humus ainsi que tous les compartiments de l'arbre (des feuilles aux racines) ainsi que les différents flux (immobilisation de biomasse dans l'arbre, récréation, chute de litière, drainage par les solutions de sols et altération des minéraux du sol) à 4 périodes clé de l'année.

Néanmoins plusieurs problèmes subsistent, principalement au niveau des sols puisque de nombreux mécanismes affectent la disponibilité du bore. L'altération des minéraux du sol, l'adsorption sur les surfaces réactives, la minéralisation de la matière organique et le prélèvement racinaire sont autant de phénomènes qui modifient les flux mais aussi les compositions isotopiques du bore. Il est également possible que les propriétés physico-chimiques du sol (granulométrie, CEC, pH, minéralogie, ...) aient un rôle non négligeable sur le cycle biogéochimique en modifiant indirectement la fertilité du sol. Par conséquent, ce chapitre vise également à déterminer l'influence du type de sol sur le cycle du bore. Pour cela, nous allons comparer le cycle biogéochimique du bore sur deux parcelles de hêtres développées sur deux sols différents : un aloctisol ainsi qu'un rendisol.

1 Matériels et méthodes

1.1 Rappel d'échantillonnage

1.1.1 Les stocks

➤ Les sols

Les échantillons présentés dans ce chapitre correspondent à des échantillons de sol total prélevés à partir de fosses réalisées en mars-avril 2011, lors de la mise en place des stations biogéochimiques. Chaque profil de sol a été divisé en plusieurs horizons variant de 5 à 30cm d'épaisseur. Le profil de sol S13 (Station 1, sous station 3, alocrisol) a été divisé en 9 horizons jusqu'à une profondeur de 180cm. Le profil de sol S23 (station 2, sous station 3, calco-brunisol) a été divisé en 9 horizons jusqu'à une profondeur de 160cm. Le profil de sol S32 (station 3, sous station 2, rendisol) a été divisé en 5 horizons jusqu'à une profondeur de plus de 135cm.

➤ Les humus

La description ainsi que le prélèvement des humus ont été effectués à partir de 9 points de prélèvement par sous station en 2010 (27 points de prélèvement par station). Ces derniers ont ensuite été regroupés pour former un échantillon d'humus moyen par sous station.

➤ Végétation : arbre

Parties aériennes : les parties aériennes végétales présentées dans ce chapitre ont été échantillonnées à partir de 8 arbres abattus en 2009 (4 par station) lors de la thèse d'A. Genet (encadrement L. St Andre). Ces derniers sont nommés dans les résultats A55, A58, A60, A62 pour la station 1 et A87, A90, A93 et A94 en station 3. Dans chaque station, les arbres ont été divisés en 4 compartiments distincts : le tronc ainsi que 3 compartiments de branche, triées en fonction de leur diamètre d ($d < 4\text{cm}$; $4\text{cm} < d < 7\text{cm}$; $d > 7\text{cm}$). Les branches $> 7\text{cm}$ ainsi que le tronc ont également été

séparés en deux matrices (bois et écorce). En plus, de ces parties aériennes, les racines (<2mm) ont également été prélevées en S1 et S3 en mars 2011 lors de l'installation des plaques lysimétriques à différentes profondeurs (0-5, 5-15, 15-30, 30-60). Nous obtenons au final les échantillons suivants :

- Bois de tronc (nommés SW)
- Ecorce de tronc (nommées SB)
- Bois de branche à diamètre (d) supérieur à 7cm (nommés BW>7)
- Ecorce de branche à diamètre supérieur à 7cm (nommées BB>7)
- Bois et écorce de branche 4cm<d<7cm (nommés B-4-7)
- Bois et écorce de branche d<4cm (nommés B<4)
- Racines (nommées R) accompagnées de l'horizon de prélèvement

1.1.2 Les flux

➤ Les solutions

3 types de solutions ont été échantillonnées durant l'année 2012 pour cette étude : les pluviollessivats (labélisés TF), les ruissellements de tronc (labélisés SF) et les solutions de sol libres (GW) prélevées à 4 profondeurs différentes : 0cm, -10cm et -30cm en S1 et S3 ainsi qu'à -60cm en S1. Nous nous sommes focalisés sur 4 périodes de l'année 2012 : une hivernale entre le 17/01/12 et le 14/02/12 ; une printanière entre le 10/04/12 et le 09/05/12, une estivale entre le 03/07/12 et le 31/07/12 et une automnale entre le 24/09/12 et le 22/10/12. Dans la partie *résultats*, les échantillons de flux sont respectivement labélisés Win, Spr, Sum et Aut en relation avec les saisons de leur prélèvement. Un profil de solution a toutefois été réalisé sur une période supplémentaire en S3 pour cause d'absence d'eau au sein du profil de sol au début de l'été. Ce dernier profil, échantillonné entre le 31/07/12 et le 28/08/12 est nommé Sum2 dans les résultats.

➤ La végétation : les feuilles fraîches et chutes de litière

Les feuilles fraîches (nommées Lf dans les résultats) ont été échantillonnées dans S1 et S3 le 28/08/12 par tirage au fusil.

Les chutes de litière : L'échantillonnage des chutes de litière aérienne s'effectue de manière continue toutes les 12 semaines dans chaque sous station à l'exception des mois d'automne (septembre – novembre) durant lesquels la fréquence de prélèvement est de 8 semaines seulement. Ainsi, l'échantillonnage hivernal a été réalisé entre le 20/12/11 et le 13/03/12 ; l'échantillonnage printanier entre le 13/03/12 et le 05/06/12 et l'échantillonnage estival entre le 05/06/12 et le 28/08/12. Les échantillons d'octobre et décembre sont ultimement regroupés pour ne former qu'un seul échantillon automne intégrant les chutes de litières depuis le 28/08/12 jusqu'au 18/12/12. Les litières sont ensuite divisées en trois sous catégories : feuilles, bois et autres respectivement labélisées LL, LW et LO. L'intégralité des échantillons prélevés dans le cadre de cette étude sont résumés en Fig V-1.

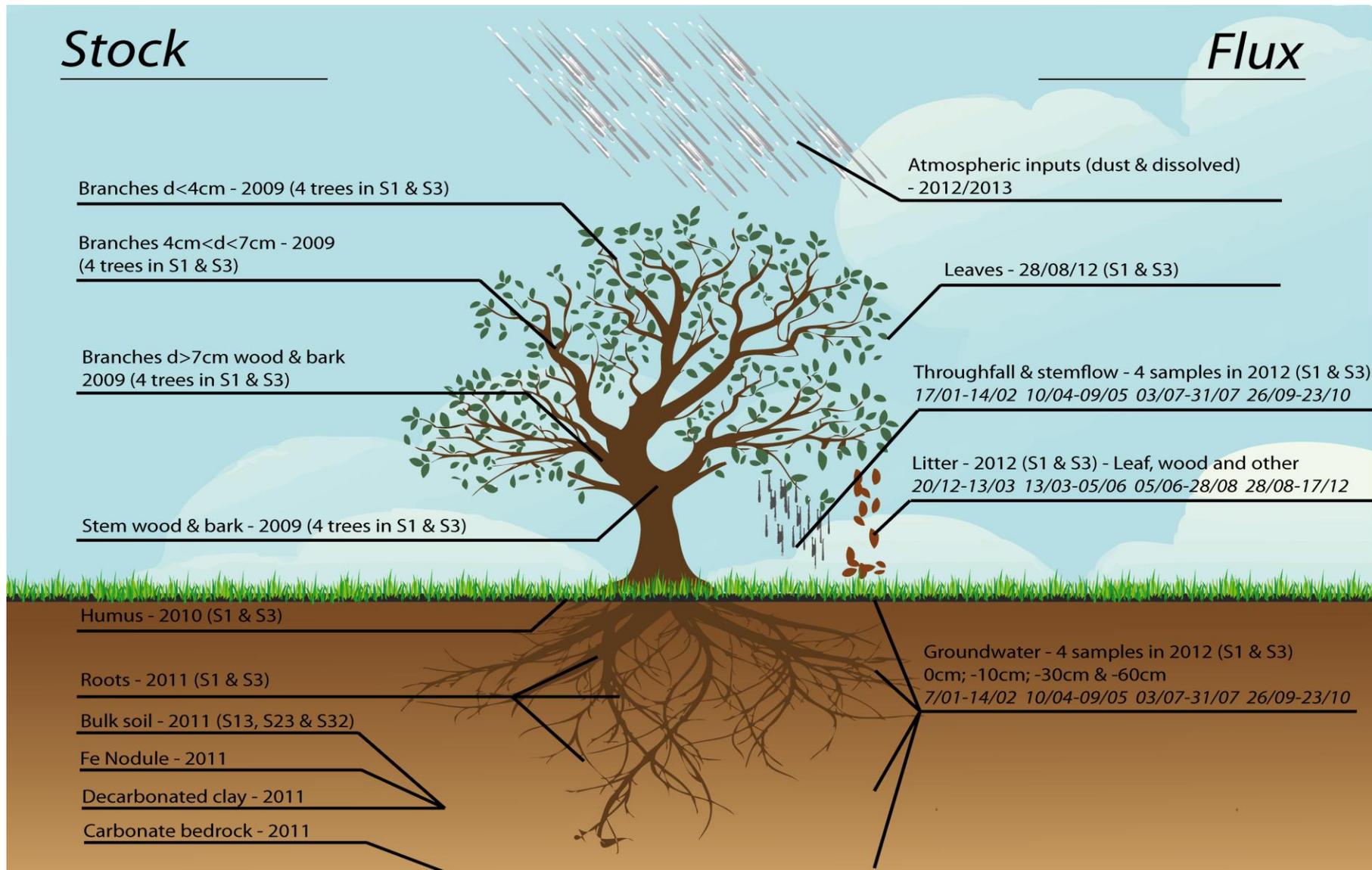


Figure V-1 : Stratégie d'échantillonnage des flux et stocks de bore sur la station 1 et 3 du site de Montiers.

Il est nécessaire de noter que mon travail dans cette étude s'est focalisé sur l'obtention des données de concentrations et de compositions isotopiques. L'intégralité des données majeures et de flux de matières m'ont été fournies par le biais des travaux conjoints de Carine Cochet, Claire Pantigny, Serge Didier, Gil Kirchen, Christophe Calvaruso encadrés par Marie Pierre Turpault.

1.2 Calcul des stocks, flux et de la croissance végétale

➤ Stocks - sol

Pour calculer les stocks de bore d'un sol, il faut tout d'abord déterminer la masse des différents horizons de ce dernier. Cette dernière est calculée à chaque horizon en corrigeant le volume de sol du taux de cailloux et de roche mère puis en le multipliant par sa densité apparente. Le calcul de stock de bore se fait dès lors simplement en sommant les masses de sol de chaque horizon multipliées par leur concentration en bore respective (Eq V-1) :

$$B_{stock} = \sum V_{sol} \times (1 - (\tau_{cailloux} + \tau_{roche\ mère})) \times d_a \times C_{sol}^B \quad Eq\ V - 1$$

Avec B_{stock} le stock de bore en $kg \cdot ha^{-1}$, V_{sol} le volume de l'horizon de sol en $m^3 \cdot ha^{-1}$, $\tau_{cailloux}$ et $\tau_{roche\ mère}$ respectivement le taux de cailloux et de roche mère (compris entre 0 et 1), d_a la densité apparente de l'horizon de sol et C_{sol}^B la concentration en bore de l'horizon de sol en $g \cdot kg^{-1}$.

➤ Stocks – Végétation

La biomasse sur pied de chaque peuplement a été estimée dans chaque station par le biais d'équations allométriques mettant en relation le diamètre, la hauteur ainsi que l'âge de chaque peuplement (travail issu de la thèse d'A. Genet). Néanmoins, l'âge du peuplement a été négligé du modèle de calcul puisque chaque parcelle est naturellement régénérée. L'utilisation de modèle non-linéaires a été préférée à l'analyse de variance type ANOVA afin de prendre en compte l'hétéroscedasticité de la biomasse avec la taille des arbres (Eq V-3):

$$Y_{i,j} = \alpha_j + \beta_j \times (d^2h)^{\gamma_j} + \sigma \times (d^2h)^k \quad Eq V - 2$$

Avec Y, la biomasse sur pied en kg.ha⁻¹ d'un compartiment i sur un sol j ; d et h correspondent respectivement au diamètre ainsi qu'à la hauteur des arbres ; α, β et γ sont les paramètres du modèle à calibrer et $\sigma \times (d^2h)^k$ correspond à l'erreur issues des variances non expliquées. Avant utilisation, ce modèle a été calibrée et sa robustesse vérifiée sur de véritables mesures de biomasse réalisées sur site (16 hêtres répartis sur les stations 1 et 3). De plus, des équations allométriques ont été calibrées sur site afin de déterminer la hauteur de chaque arbre à partir de la circonférence de ce dernier à 130cm de hauteur (travail de Christophe Calvaruso, encadré par Marie Pierre Turpault). Ceci nous permet de recalculer la biomasse sur pied chaque année et de déduire la croissance annuelle de chaque peuplement.

➤ Flux

Les flux de bore de cette étude sont simplement calculés en multipliant un flux de matière (litière, dépôt particulaire ou eau) issus d'un compartiment (pluiolessivats, ruissellement de tronc, dépôts atmosphériques, ...) par la concentration en bore de ce dernier (Eq V-3) :

$$\Phi_x^B = \Phi_x^y \times C_x^B \quad Eq V - 3$$

Avec Φ_x^B le flux de bore issus de x en g.ha⁻¹.an⁻¹, Φ_x^y le flux de matière y dérivant de x en kg.ha⁻¹.an⁻¹ et C_x^B la concentration en bore dans x en g.kg⁻¹.

Les flux de drainage dans les sols ont été obtenus par le biais du modèle BILJOU issu du travail de thèse de Gil KIRCHEN, encadrement de thèse M.P. Turpault. La validation des données s'est fait à partir des données d'humidité acquises par P.O. Redon (ANDRA)

2 Résultats

2.1 Sols

Le sol S13 est un alocrisol caractérisé par une couche de surface (0-10cm) relativement riche en matière organique (>7%) et de fortes teneurs en argiles et limons (respectivement 25 et 52% en surface. Cette teneur en argile va augmenter avec la profondeur jusqu'à 90cm tandis que la teneur en limon va quant à elle diminuer. Les horizons situés entre 90 et 140 cm de profondeur sont également caractérisés par une forte teneur en argile (>60%) mais cette dernière proviendrait de la décarbonatation de la roche mère situés plus en profondeur. La roche mère en place apparaît à 180cm de profondeur.

Le sol S23 est un calco-brunisol également caractérisé par un horizon de surface riche en matière organique. A l'instar du profil S13, nous observons une augmentation de la teneur en argile vers la profondeur. L'horizon 70-90, situé à l'aplomb du saprolite, est caractérisé par l'apparition d'argile plastique issues de la décarbonatation de la roche mère carbonatée. La saprolite est présent jusqu'à au moins 160 cm de profondeur avec un taux de roche mère atteignant 80%.

Le sol S32 est un rendisol caractérisé par des valeurs de pH plutôt basiques. Il s'agit du sol le plus superficiel puisque le profil d'altération ne s'étend que jusqu'à 30cm de profondeur. Ce dernier est à l'instar des autres profils, caractérisé par une teneur en argile croissante avec la profondeur. Au-delà de 30cm, on observe une saprolite avec une quantité d'argile de décarbonatation décroissante avec la profondeur en passant de 16% à 30cm à moins de 1% à 135cm. Au-delà de 135cm de profondeur, on observe une roche mère calcaire en place.

Les concentrations en bore dans les sols totaux varient d'un facteur 2 à 3 avec des valeurs comprises entre 55 et 172 ppm en station 1, sous station 3 (S13), de 50 à 138ppm en station 2, sous-station 3 (S23) et entre 42 et 83 ppm en station 3 sous-station 2 (S32, Table V-1). Ces concentrations

sont plus élevées que la croûte continentale moyenne (Harder, 1974), mais dans la gamme de valeurs des minéraux typiques des sols (Lemarchand et al., 2012; Noireaux et al., 2014; Rose et al., 2000; Spivack et al., 1987). Les compositions isotopiques n'affichent que très peu de variations avec des valeurs allant de -4.2 à -7.9‰ en S13, de -5.2 à -7‰ en S23 et de -6.1 à -7.1‰ en S32 (Table V-1). Ces données de $\delta^{11}\text{B}$ sont significativement plus élevées que celles enregistrées dans des sols brun-acides et podzoliques développés sur granite (Lemarchand et al., 2012) mais en accord avec les travaux publiés sur des shales, plus carbonatés (Noireaux et al., 2014; Spivack et al., 1987). Les argiles de décarbonatation échantillonnées sur site affichent une concentration de 110 ppm pour une composition isotopique de -5.0‰. La roche mère calcaire, composée à 5% d'argile, est emprunt de cette dernière en affichant une concentration de 8 ppm et une composition isotopique de -5.4‰. Les nodules de fer, échantillonnés dans plusieurs horizons, affichent une concentration de 46 ppm et un $\delta^{11}\text{B}$ de -6.0‰.

L'analyse des différents profils de sols met en évidence une évolution similaire des concentrations avec une augmentation progressive (de 0 à 140cm en S13, de 0 à 120cm en S23 et de 0 à 30cm en S32, fig V-2a, c et e) suivie par une diminution dans les couches les plus profondes du sol. Les horizons riches en argile de décarbonatation affichent les teneurs en bore les plus élevées de tout le profil. Les faibles teneurs observées dans les horizons profonds sont simplement dues à l'entrée dans la saprolite calcaire, pauvre en bore, qui va venir diminuer les concentrations. Malgré ces larges variations de concentrations, les compositions isotopiques restent homogènes au sein des différents profils. Néanmoins, la station 1 accuse une variation de $\delta^{11}\text{B}$ à l'interface avec la saprolite (fig V-2b), zone considérée comme la couche la plus active vis-à-vis de l'altération (Spivack et al., 1987). Les profils de sols affichent un enrichissement en bore d'un facteur allant de 5 à près de 20 comparé à la roche mère.

2.2 Humus

Les échantillons d'humus affichent des concentrations en bore significativement inférieures aux échantillons de sol avec des valeurs de 16 ppm en S13, 18 ppm en S23 et 19ppm en S32. Ces valeurs sont supérieures à celles publiées sur des humus de type mor (Lehto, 1995; Lehto and Malkonen, 1994). Les compositions isotopiques sont également significativement différentes du reste du profil de sol avec des valeurs allant respectivement de 2.9‰ à 6.7‰ en S13 et S32. S23 affichent une composition isotopique intermédiaire de 5.5‰ (fig V-2). A l'instar des profils de sol, les échantillons d'humus des sous stations S13 et S32 exhibent les compositions isotopiques les plus éloignées ($\Delta^{11}\text{B}_{\text{S13-32}}=-3.8\text{‰}$).

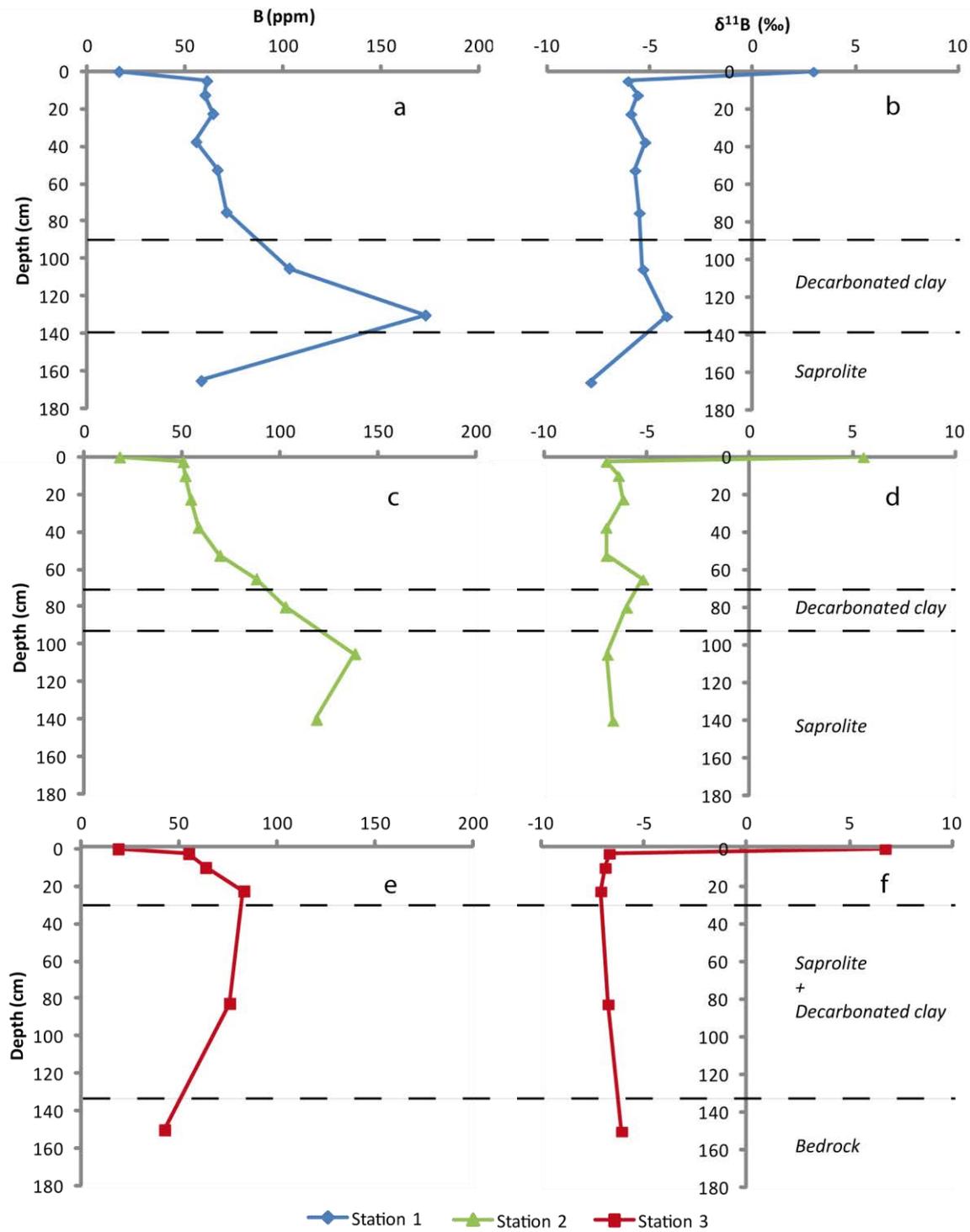


Figure V-2 : Evolution des concentrations et compositions isotopiques des sols totaux de la station 1 (Alocrisol, en bleu, a et b), 2 (Calco-brunisol, en vert, c et d) et 3 (Rendisol, en rouge, e et f)

Table V-1 : Granulométrie, concentrations en éléments majeurs ainsi que les concentrations, stocks et compositions isotopiques en bore de trois humus et profils de sol de Montiers : station 1, sous-station 3 (S13), station 2, sous-station 3 (S23) et station 3, sous-station 2 (S32). Sont également reportés dans ce tableau les teneur et compositions isotopiques en bore de la roche mère calcaire, des argiles de décarbonatation et des nodules de fer. Les stocks de bore dans l'humus sont exprimés en $g.ha^{-1}$ et les concentrations majeurs sont exprimés en ppm élémentaires.

Station	Horizon	$\delta^{11}B$	$\%B$	B Stock	A	Lf	Lg	Sf	Sg	SiO2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Taux Roche mère	
		ppm	‰	kg.ha ⁻¹	g.kg ⁻¹					% dry weight										%	
Station 1 Substation 3	humus	16	2,9	0,179						0,02			0,01	0,01	0,12	0,00	0,02		0,01		
	0-10	61	-6,1	59	257	334	192	135	82	63,7	8,01	11,21	0,00	0,37	0,21	0,43	1,14	0,77	0,33		0,00
	10-15	60	-5,6	29	250	338	196	125	91	67,0	8,16	11,71	0,22	0,37	0,16	0,44	1,15	0,79	0,31		0,00
	15-30	64	-5,9	114	296	309	176	128	91	65,9	9,44	12,65	0,23	0,46	0,15	0,42	1,23	0,78	0,31		0,00
	30-45	55	-5,3	108	347	310	169	96	78	64,9	10,49	13,41	0,24	0,53	0,17	0,43	1,32	0,79	0,32		0,00
	45-60	66	-5,7	133	421	265	142	91	81	59,9	11,96	15,75	0,21	0,62	0,20	0,36	1,31	0,73	0,32		0,00
	60-90	71	-5,5	266	505	200	106	88	101	50,5	13,89	19,92	0,28	0,70	0,26	0,22	1,15	0,61	0,36		0,00
	90-120	103	-5,4	368	623	170	50	46	111	50,1	14,45	18,54	0,20	1,01	0,41	0,10	1,27	0,50	0,35		0,00
	120-140	172	-4,2	336	681	177	34	35	73	56,7	14,37	10,63	0,14	1,84	0,78	0,11	2,18	0,61	0,13		0,00
150-180 *	58	-7,9	147	239	117	104	357	183	70,0	9,03	12,43	0,03	0,17	0,12	0,05	0,44	0,59	0,52		0,00	
Station 2 Substation 3	humus	18	5,5	0,176						0,03			0,01	0,01	0,15	0,00	0,02		0,01		
	0-5	50	-7,0	23	199	242	146	304	109	74,6	5,91	6,52	0,16	0,25	0,18	0,26	0,84	0,74	0,19		0,00
	5-15	51	-6,4	41	189	256	150	312	93	76,2	6,27	6,99	0,15	0,27	0,12	0,27	0,86	0,78	0,18		0,00
	15-30	54	-6,2	86	190	248	147	294	121	77,1	6,33	6,56	0,14	0,27	0,09	0,27	0,89	0,79	0,15		2,33
	30-45	58	-7,0	105	264	226	125	263	122	72,5	8,15	9,03	0,19	0,38	0,10	0,25	1,00	0,78	0,19		13,77
	45-60	69	-7,0	92	412	185	97	234	72	66,0	11,36	10,15	0,17	0,58	0,21	0,19	1,18	0,74	0,18		32,47
	60-70	88	-5,2	32	675	98	54	111	62	53,6	16,65	12,02	0,11	0,98	0,43	0,13	1,47	0,62	0,19		56,15
	70-90	102	-6,0	77	806	65	22	40	67	43,0	20,11	14,88	0,11	1,24	0,77	0,11	1,69	0,54	0,26		56,15
	90-120	138	-6,9	95	680	142	49	76	53	51,6	16,74	10,87	0,12	1,28	2,69	0,11	2,12	0,65	0,21		73,47
120-160	118	-6,7	82	694	166	43	40	57	40,0	17,26	10,11	0,09	1,27	9,60	0,11	1,89	0,54	0,29		80,00	

Table V-1 (suite): Granulométrie, concentrations en éléments majeur ainsi que les concentrations, stocks et compositions isotopiques en bore de trois humus et profils de sol de Montiers : station 1, sous-station 3 (S13), station 2, sous-station 3 (S23) et station 3, sous-station 2 (S32). Sont également reportés dans ce tableau les teneur et compositions isotopiques en bore de la roche mère calcaire, des argiles de décarbonatation et des nodules de fer. Les stocks de bore dans l'humus sont exprimés en $g.ha^{-1}$ et les concentrations majeurs sont exprimés en ppm élémentaires.

Station	Horizon	B	$\delta^{11}B$	B Stock	A	Lf	Lg	Sf	Sg	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Taux Roche mère		
		ppm	‰	kg.ha ⁻¹		g.kg ⁻¹				% dry weight										%		
	humus	19	6,7	0,173						0,05			0,01	0,01	0,20	0,00	0,03		0,01			
Station 3 Substation 2	0-5	55	-6,7	22	374	279	132	165	50	64,6	9,99	7,00	0,11	0,56	0,61	0,30	1,25	0,85	0,24		0,00	
	5-15	63	-6,9	62	354	262	122	182	80	66,0	10,44	8,86	0,12	0,56	0,42	0,29	1,20	0,84	0,23		6,67	
	15-30	83	-7,1	81	586	186	82	98	48	52,9	15,57	10,51	0,12	0,94	2,27	0,21	1,52	0,69	0,25		39,26	
	30-135	76	-6,8	80	573	264	35	23	105	27,6	14,54	7,91	0,05	1,08	20,48	0,09	1,35	0,41	0,21		90,00	
	>135	42	-6,1		296	458	41	23	182	13,8	6,28	3,11	0,03	0,76	40,18	0,07	0,81	0,22	0,22		>99	
	argile	134-220	-5,0																			
	nodule Fe	46	-6,0																			
	Calcaire	8	-5,4																			

2.3 Végétation : arbre et feuilles

Selon l'organe de la plante considéré, les concentrations en bore varient au-delà d'un ordre de grandeur depuis 2.5 ppm dans le bois de tronc de la station 3 jusqu'à 32.4 ppm dans les feuilles de la station 1 (Table V-2, Fig V-3a). Dans l'ensemble, l'écorce et les feuilles sont les organes affichant les concentrations les plus élevées (26.1-32.4 ppm) tandis que le bois est la partie de l'arbre la moins concentrée (<3ppm). Dans les branches, la concentration en bore semble diminuer depuis les parties les plus jeunes (11.7 -12.7 ppm) vers les plus âgées (2.8 -2.9 ppm). Il est possible que cela soit le reflet d'une proportion d'écorce, naturellement plus concentrée, plus importante dans les branches jeunes. Les racines présentent des concentrations intermédiaires vis-à-vis des autres organes qui diminuent avec la profondeur de 9.2 à 8.0 ppm en S1 et de 12.2 à 9.2 ppm en S3 (fig V-3a). Nous n'observons aucune différence de concentration significative entre les deux stations biogéochimiques à l'exception des feuilles, plus concentrées en S3 de 25%, et des racines, plus concentrées en S1 de 25% (fig V-3a). Les teneurs en bore des feuilles sont en accord avec les données publiées sur hêtres mais également sur d'autres espèces feuillues (Cividini et al., 2010; Rosner et al., 2011; Roux et al., 2015). Cependant, les teneurs en bore des troncs échantillonnés sont significativement plus basses que des valeurs publiées sur des résineux type pin et épicéa (Lehto et al., 2004).

Nous observons de larges variations isotopiques entre les deux stations avec des valeurs allant de -8.6 à 21.3‰ en S1 et de -11.7 à 23.5‰ en S3 (Table V-2, fig V-3b). Sur la base de nos données, nous pouvons diviser chaque peuplement forestier en 3 parties : (1) les feuilles qui ont les plus hautes compositions isotopiques variant de 21.3 (S1) à 23.5‰ (S3) ; (2) la biomasse aérienne pérenne (bois et écorce), variant de -7.6 à 13.6‰ et (3), le système racinaire affichant des valeurs allant de -11.7 à -6.4‰. Ces observations donnent lieu à un net gradient de compositions isotopiques le long du profil végétal. Cependant, malgré un comportement similaire, les peuplements exhibent des signatures isotopiques significativement différentes entre les deux stations avec les valeurs les

plus enrichies en ^{11}B dans la station 3 (fig V-3b). De plus, cette différence inter-station augmente depuis le compartiment végétal le plus jeune ($\Delta^{11}\text{B}_{\text{feuillesS1-S3}} = -2.2\text{‰}$) vers le plus âgé ($\Delta^{11}\text{B}_{\text{bois troncS1-S3}} = -7.2\text{‰}$). Le système racinaire montre la tendance inverse avec des signatures isotopiques plus élevées en S1 ($\Delta^{11}\text{B}_{\text{racinesS1-S3}} = 2.2\text{‰}$). Les compositions isotopiques des feuilles sont légèrement plus basses que celles obtenues sur des hêtres lors de précédentes études (Cividini et al., 2010).

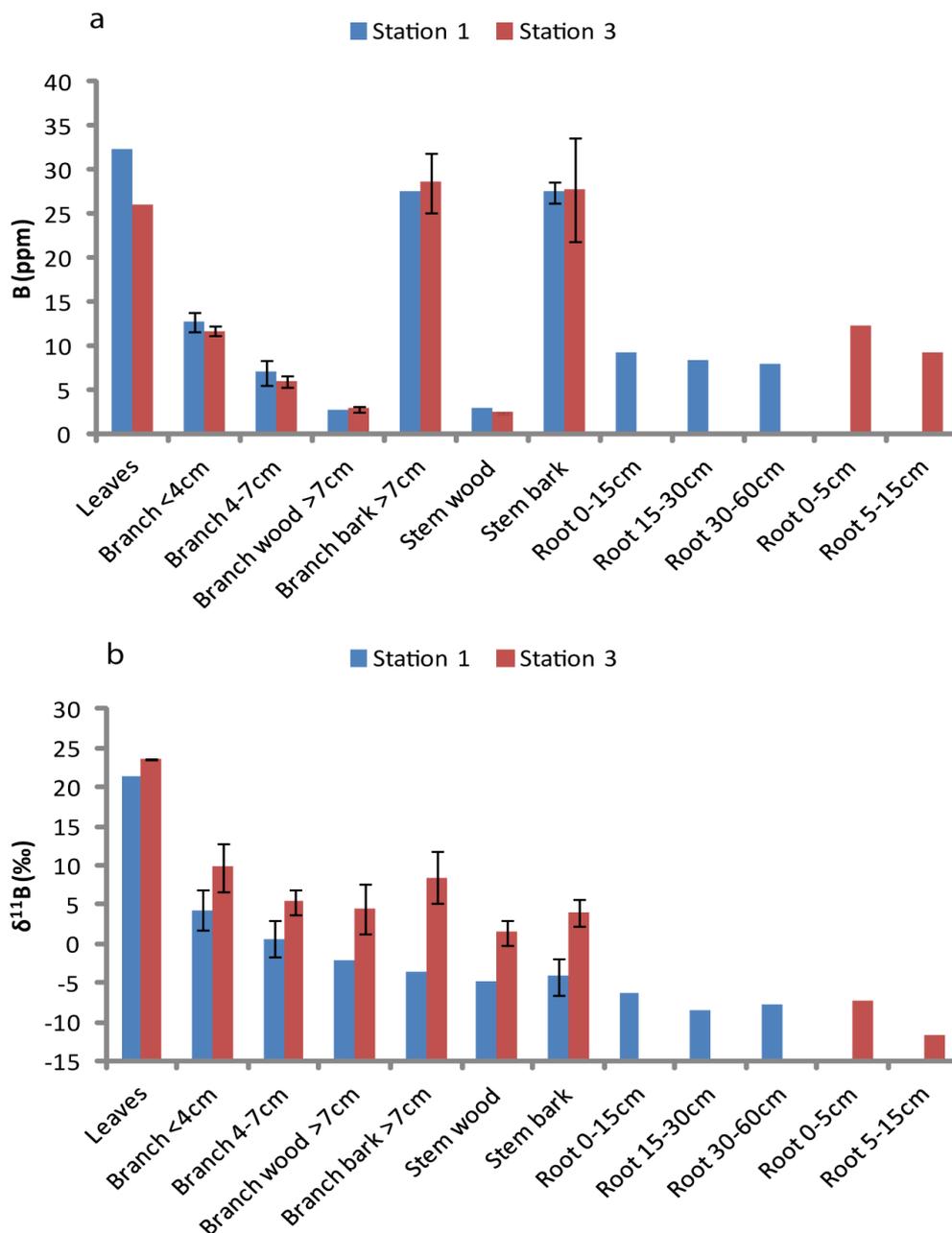


Figure V-3 : Concentrations (a) et compositions isotopiques en bore (b) de différents organes de hêtre de la station 1 (en bleu) et 3 (en rouge).

Table V-2 : Teneurs en B (ppm) et compositions isotopiques en B(‰) de la biomasse végétale de la station 1 et 3 du site de Montiers.

Station	Sample name	Sample type	Sampling date	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
				ppm	‰								
1	S1-Lf	Leaves	28/08/2012	32,4	21,3								
	S1-A62-B<4	Branch <4cm	2009	14,1	1,3	0,04	3,12	1,95	0,52	0,25	0,07	0,80	0,41
	S1-A55-B<4	Branch <4cm	2009	12,8	4,3	0,04	4,98	2,67	0,61	0,21	0,09	1,09	0,42
	S1-A58-B<4	Branch <4cm	2009	12,5	4,2	0,04	3,93	2,16	0,55	0,25	0,09	0,96	0,42
	S1-A60-B<4	Branch <4cm	2009	11,3	7,6	0,04	3,66	2,62	0,62	0,25	0,07	1,13	0,45
	S1-A62-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	9,0	0,6	0,04	2,03	1,56	0,39	0,14	0,07	0,36	0,26
	S1-A55-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	6,8	-2,0	0,04	3,28	1,59	0,41	0,10	0,07	0,35	0,23
	S1-A58-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	6,0	0,3	0,04	1,77	1,46	0,31	0,14	0,08	0,34	0,18
	S1-A60-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	6,3	3,8	0,04	1,93	1,46	0,35	0,12	0,07	0,30	0,20
	S1-A60-BW	Branch wood >7cm	2009	2,8	-2,2	0,03	1,00	1,16	0,22	0,08	0,07	0,16	0,14
	S1-A58-BB>7	Branch bark >7cm	2009	25,7	-4,9	0,07	11,69	2,23	0,42	0,35	0,11	0,42	0,43
	S1-A60-BB>7	Branch bark >7cm	2009	29,5	-2,2	0,08	10,57	2,66	0,58	0,31	0,10	0,48	0,48
	S1-A58-TW	Stem wood	2009	2,9	-4,7	0,01	0,89	1,24	0,26	0,10	0,06	0,12	0,13
	S1-A62-TB	Stem bark	2009	27,1	-7,6	0,05	17,60	3,10	0,50	0,30	0,05	0,51	0,51
	S1-A55-TB	Stem bark	2009	29,3	-3,9	0,06	15,60	2,22	0,44	0,40	0,05	0,40	0,45
	S1-A58-TB	Stem bark	2009	26,6	-3,0	0,06	15,55	3,01	0,57	0,36	0,05	0,45	0,48
	S1-A60-TB	Stem bark	2009	27,1	-2,2	0,08	12,02	2,32	0,55	0,34	0,05	0,42	0,49
	S1 R 0-15	Root 0-15cm	2009	9,2	-6,4								
	S1 R 15-30	Root 15-30cm	2009	8,4	-8,6								
	S1 R 30-60	Root 30-60cm	2009	8,0	-7,8								

Table V-2 (suite) : Teneurs en B (ppm) et compositions isotopiques en B(‰) de la biomasse végétale de la station 1 et 3 du site de Montiers.

Station	Sample name	Sample type	Sampling date	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
				ppm	‰								
	S3-Lf	Leaves	28/08/2012	26,1	23,5								
	S3-A90-B<4	Branch <4cm	2009	12,1	8,2	0,05	7,87	2,41	0,84	0,06	0,10	0,71	0,42
	S3-A93-B<4	Branch <4cm	2009	12,2	13,6	0,06	6,73	2,14	0,46	0,06	0,07	0,78	0,43
	S3-A94-B<4	Branch <4cm	2009	11,7	10,9	0,05	6,58	2,37	0,40	0,08	0,07	0,84	0,42
	S3-A87-B<4	Branch <4cm	2009	10,9	6,7	0,05	10,51	2,58	0,62	0,05	0,07	0,86	0,41
	S3-A90-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	6,8	7,5	0,05	5,53	1,99	0,82	0,05	0,11	0,44	0,29
	S3-A93-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	5,9	5,6	0,05	4,17	1,56	0,44	0,04	0,12	0,32	0,19
	S3-A94-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	5,3	3,5	0,05	5,35	1,98	0,55	0,05	0,10	0,50	0,24
	S3-A87-B-4-7	Branch 4-7cm	2009	5,7	4,9	0,05	6,19	1,99	0,71	0,03	0,09	0,61	0,24
	S3-A90-BW>7	Branch wood >7cm	2009	2,8	7,8	0,03	1,31	1,63	0,77	0,03	0,08	0,28	0,21
	S3-A93-BW>7	Branch wood >7cm	2009	3,2	5,4	0,03	1,16	1,43	0,35	0,02	0,08	0,22	0,15
	S3-A94-BW>7	Branch wood >7cm	2009	2,4	0,2	0,03	1,03	1,42	0,56	0,02	0,08	0,30	0,16
	S3-A87-BW>7	Branch wood >7cm	2009	3,1	4,1	0,03	1,23	1,71	0,46	0,02	0,11	0,35	0,21
3	S3-A90-BB>7	Branch bark >7cm	2009	33,1	10,3	0,09	32,36	3,26	0,83	0,13	0,10	0,58	0,64
	S3-A93-BB>7	Branch bark >7cm	2009	25,9	10,7	0,15	23,87	2,87	0,38	0,11	0,09	0,48	0,56
	S3-A94-BB>7	Branch bark >7cm	2009	26,0	3,8	0,18	32,07	3,24	0,42	0,10	0,08	0,41	0,58
	S3-A87-BB>7	Branch bark >7cm	2009	29,3	9,3	0,08	32,12	3,26	0,37	0,11	0,10	0,57	0,60
	S3-A90-TW	Stem wood	2009	2,4	2,0	0,01	0,88	1,26	0,55	0,02	0,03	0,11	0,10
	S3-A93-TW	Stem wood	2009	2,5	3,1	0,02	0,86	1,33	0,23	0,02	0,02	0,15	0,12
	S3-A94-TW	Stem wood	2009	2,4	-0,9	0,02	0,89	1,20	0,53	0,01	0,02	0,22	0,11
	S3-A87-TW	Stem wood	2009	2,5	1,5	0,01	0,83	1,41	0,31	0,01	0,03	0,14	0,12
	S3-A90-TB	Stem bark	2009	33,6	4,7	0,09	36,47	3,21	0,71	0,12	0,13	0,51	0,68
	S3-A93-TB	Stem bark	2009	21,0	5,3	0,09	33,79	2,04	0,27	0,13	0,05	0,35	0,58
	S3-A94-TB	Stem bark	2009	24,9	1,5	0,11	45,30	2,83	0,46	0,13	0,07	0,40	0,70
	S3-A87-TB	Stem bark	2009	31,5	4,4	0,08	34,67	3,10	0,35	0,10	0,12	0,53	0,61
	S3 R 0-5	Root 0-5cm	2009	12,2	-7,2								
	S3 R 5-15	Root 5-15cm	2009	9,2	-11,7								

2.4 Les chutes de litière

Les concentrations en bore dans les feuilles de litière (LL) varient entre 10.4 et 23.9 ppm ($x = 16.9 \pm 3.8$ ppm, 1σ , $n=8$, table V-3), ce qui est en accord avec les valeurs de litières de hêtres obtenues dans Cividini et al. (2010). Le bois de litière (LW) affiche des valeurs similaires, évoluant entre 10.1 et 22.4 ppm ($x = 15.2 \pm 3.8$ ppm, 1σ , $n=8$, table V-3) tandis que les litières de type « autres », incluant entre autres les écailles de bourgeon (LO) affichent des valeurs légèrement plus basses, variant entre 5.6 et 20.0 ppm ($x = 13.9 \pm 5.0$ ppm, 1σ , $n=8$, table V-3). C'est en comparant la station 1 et la station 3 que l'on voit apparaître des différences avec des feuilles de litière en station 1 légèrement plus concentrées, à l'exception de l'échantillon automnal. Nous faisons un constat similaire dans le bois de litière avec des concentrations légèrement inférieures en S1. Les litières de feuilles et de bois montrent une évolution annuelle similaire caractérisée par un enrichissement entre les mois d'hiver et d'été suivi par un appauvrissement entre été et automne (fig V-4a). Pour les litières de type « autre », les stations affichent une évolution opposée avec S1 caractérisé par une augmentation constante tout au long de l'année (de 10.9 ppm en hiver jusqu'à 18.9 ppm en automne, fig V-4a) et S3 diminuant de 20.0 à 5.6 ppm (fig V-4b).

Quant aux compositions isotopiques, ces dernières varient entre 5.8 et 21.3‰ dans les litières de feuille ($x = 12.3 \pm 6.0$ ‰, 1σ , $n=8$, LL, table V-3), ce qui est en accord avec les valeurs publiées dans des études précédentes (Cividini et al., 2010). L'étendue des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ dans le bois de litière (LW) est nettement plus restreinte que celle des litières de feuilles avec des valeurs allant de -6.0 à 1.1‰ en S1 et de 0.2 à 6.9‰ en S3. Les litières de type « autre » (LO) ne montrent aucune différence significative de compositions isotopiques entre les deux stations avec des valeurs allant de 1.4 à 11.6‰ en S1 et de 1.4 à 14.6‰ en S3. Lorsque nous comparons les compositions isotopiques des deux stations, nous retrouvons les mêmes différences à savoir une signature enrichie en ^{11}B dans la station 3 avec une différence globale de $\Delta^{11}\text{B}_{\text{S1-S3}} = -5.3 \pm 4.0$ ‰. L'analyse de l'évolution annuelle des $\delta^{11}\text{B}$ des litières met en évidence des comportements différents en fonction du type de litières et du

sol considéré (fig V-4c et d). Ainsi, à l'exception de deux échantillons (litière de feuilles de printemps, S3-LL-Spr et bois de litière d'été, S3-LW-Sum), toutes les litières déposées sur rendisol (S3) affichent un enrichissement en ^{11}B entre hiver et été. Ce dernier est suivi par un fort appauvrissement en ^{11}B observé dans les deux stations entre été et automne, à l'exception des échantillons S1-LO et S3-LW. Il est intéressant de noter que la composition isotopique des feuilles de litière en automne est relativement proche de celle d'hiver.

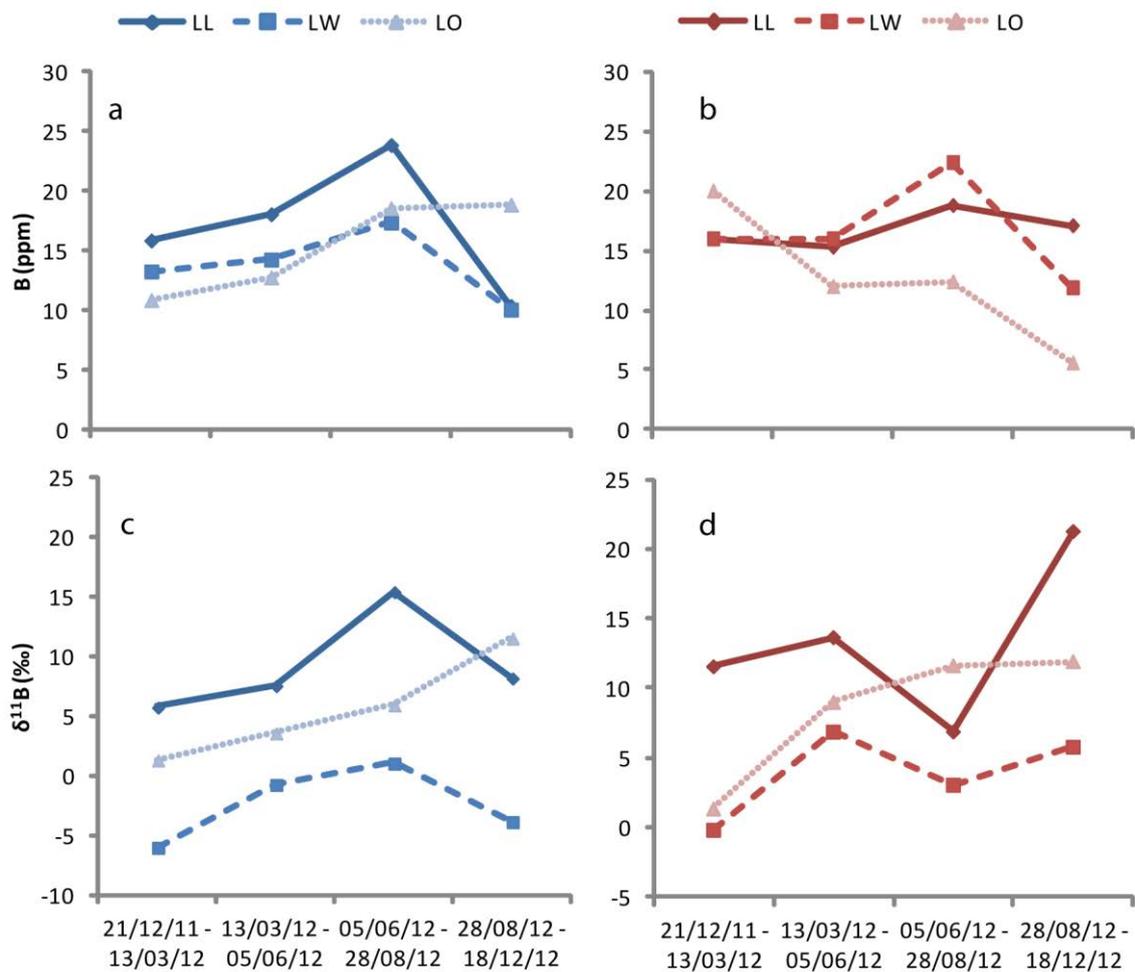


Figure V-4 : Evolution temporelle des concentrations en (a et b) et compositions isotopiques en bore (c et d) des litières de type feuille (LL), bois (LW) et autre (LO) échantillonnées sur l'année 2012 sur les stations 1 (en bleu, à gauche) et 3 (en rouge, à droite)

Table V-3 : Teneurs en B (ppm) et compositions isotopiques en B(‰) des feuilles (LL), bois(LW) et autres (LO) litières tombées durant l'année 2012 sur les stations 1 et 3 du site de Montiers.

Station	Sample name	Sample type	Sampling date	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
				ppm	‰								
1	S1-LL-Win	Litter leaves	21/12/11 - 13/03/12	15,9	5,8	0,25	14,23	1,40	0,75	1,03	0,14	1,08	1,25
	S1-LL-Spr	Litter leaves	13/03/12 - 05/06/12	18,1	7,6	0,39	12,64	2,59	1,33	1,21	0,34	1,64	1,58
	S1-LL-Sum	Litter leaves	05/06/12 - 28/08/12	23,9	15,5	0,15	10,61	3,54	1,62	0,77	0,06	1,36	1,26
	S1-LL-Aut	Litter leaves	28/08/12 - 18/12/12	10,4	8,2	0,18	15,56	2,06	1,40	1,61	0,10	0,99	1,07
	S1-LW-Win	Litter wood	21/12/11 - 13/03/12	13,3	-6,0	0,08	9,47	1,07	0,59	0,37	0,08	0,59	0,57
	S1-LW-Spr	Litter wood	13/03/12 - 05/06/12	14,3	-0,7	0,21	13,70	1,06	0,88	0,36	0,11	0,68	0,92
	S1-LW-Sum	Litter wood	05/06/12 - 28/08/12	17,4	1,1	0,10	15,92	2,38	1,25	0,29	0,08	0,59	0,79
	S1-LW-Aut	Litter wood	28/08/12 - 18/12/12	10,1	-3,8	0,01	6,34	1,55	0,73	0,33	0,07	0,55	0,55
	S1-LO-Win	Litter other	21/12/11 - 13/03/12	10,9	1,4	0,09	5,88	1,98	0,86	0,32	0,14	1,02	0,75
	S1-LO-Spr	Litter other	13/03/12 - 05/06/12	12,8	3,6	0,69	9,50	1,03	0,85	0,51	0,22	0,96	0,98
	S1-LO-Sum	Litter other	05/06/12 - 28/08/12	18,6	6,0	1,29	10,71	1,52	0,94	0,82	0,39	1,35	1,49
	S1-LO-Aut	Litter other	28/08/12 - 18/12/12	18,9	11,6	0,36	10,73	3,13	0,99	0,74	0,09	1,56	1,38
3	S3-LL-Win	Litter leaves	21/12/11 - 13/03/12	16,0	13,7	0,26	19,30	1,07	0,67	0,40	0,10	0,75	1,09
	S3-LL-Spr	Litter leaves	13/03/12 - 05/06/12	15,3	6,9	0,61	15,24	1,86	0,78	0,57	0,16	1,20	1,36
	S3-LL-Sum	Litter leaves	05/06/12 - 28/08/12	18,8	21,3	0,11	12,72	5,95	1,20	0,25	0,14	1,12	1,15
	S3-LL-Aut	Litter leaves	28/08/12 - 18/12/12	17,1	19,4	0,12	20,99	2,49	1,45	0,37	0,10	0,80	1,19
	S3-LW-Win	Litter wood	21/12/11 - 13/03/12	16	-0,2	0,09	22,82	1,88	0,51	0,13	0,28	1,00	0,82
	S3-LW-Spr	Litter wood	13/03/12 - 05/06/12	16	6,87	0,11	25,53	2,68	0,75	0,17	0,15	0,98	0,71
	S3-LW-Sum	Litter wood	05/06/12 - 28/08/12	22,4	3,06	0,06	19,46	2,66	0,63	0,11	0,06	0,88	0,60
	S3-LW-Aut	Litter wood	28/08/12 - 18/12/12	11,9	5,78	0,04	23,81	1,39	0,79	0,10	0,11	0,43	0,88
	S3-LO-Win	Litter other	21/12/11 - 13/03/12	20,0	1,4	0,23	9,48	1,57	0,69	0,14	0,09	0,87	0,75
	S3-LO-Spr	Litter other	13/03/12 - 05/06/12	12,0	9,0	0,84	8,19	1,04	0,68	0,18	0,36	0,89	0,91
	S3-LO-Sum	Litter other	05/06/12 - 28/08/12	12,4	11,6	0,63	10,50	1,83	0,87	0,24	0,31	0,98	1,13
	S3-LO-Aut	Litter other	28/08/12 - 18/12/12	5,6	11,9	0,15	4,93	0,81	0,54	0,06	0,07	0,39	0,51

2.5 Les solutions

Caractéristiques hydrologiques (les flux de drainage dans les sols ont été obtenus par le biais du modèle BILJOU issu du travail de thèse de Gil KIRCHEN, encadrement de thèse M.P. Turpault) :

L'évolution des caractéristiques hydrologiques est décrite en figure V-5. Durant le mois d'hiver, nous n'observons que peu de variations hydrologiques dans les deux stations avec une pluviométrie de 60 mm, un flux de 58mm sous couvert végétal suivi d'un flux de drainage stable à 48 mm sur l'intégralité des profils de sol. Au printemps, nous commençons à observer des différences entre stations puisque que l'interception par la canopée varie de 36 mm en S1 à 43 mm en S3, provoquant une diminution du flux de 133 mm (hors couvert) à 97 mm en S1 et 89 mm en S3. Nous observons ensuite une légère diminution des flux hydriques le long des profils de sol puisque S1 affiche un flux de 83 mm à -60cm et S3 de 84mm à -30cm. On retrouve une tendance similaire durant les mois d'été avec une interception par la canopée variant de 20% en S1 à 30% en S3. Cette tendance s'amplifie dans les sols puisque les flux de drainage en S1 passent de 66 mm en surface à 11 mm à -60cm tandis que S3 affiche des valeurs allant de 56 mm en surface à 19 mm à -30cm. La période automnale est caractérisée par une forte pluviométrie à 107 mm hors couvert. Aucune diminution des flux n'est observée jusqu'à -10 cm dans les deux stations. La diminution des flux de drainage intervient à partir de -30cm avec des valeurs variant de 65 mm en S1 à 81 mm en S3. Cette diminution s'intensifie en profondeur en S1 puisque le flux atteint 21 mm à -60cm.

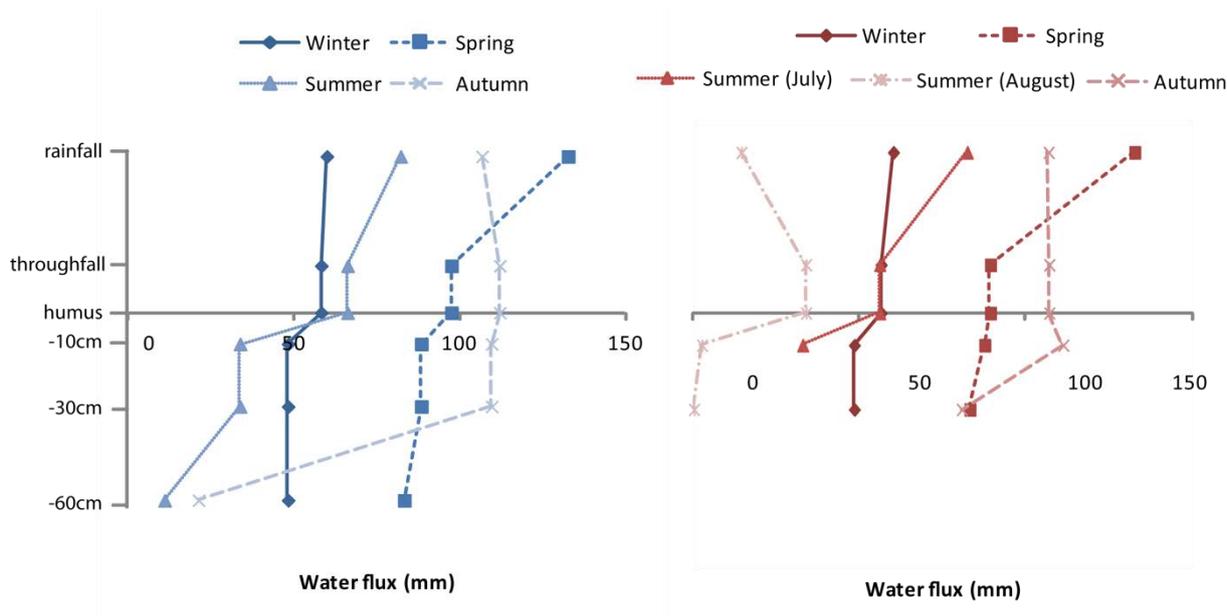


Figure V-5 : Evolution annuelle des flux hydriques au sein de la station 1 (a) et 3 (b) du site de Montiers. Les flux de drainage ont été déterminés à partir du modèle BILJOU (travail de thèse de Gil KIRCHEN).

Pluiolessivats (TF) et ruissellement de tronc (SF) : Les concentrations dans les pluiolessivats de S1 affichent des variations d'un ordre de grandeur en évoluant de 3.5 ppb en hiver à 30.5 ppb en automne ($x = 11.4 \pm 8.3$ ppb, 1σ , $n=9$, table V-4) tandis que S3 affiche des valeurs globalement plus stables et plus basses (2.7-11.7 ppb, $x = 7.2 \pm 2.9$ ppb, 1σ , $n=13$, table V-4). Les teneurs en bore affichent néanmoins une grande variabilité entre chaque sous station avec des valeurs pouvant varier d'un facteur 3 durant les mois d'automne de la station 1. De la même manière, les concentrations en bore dans les ruissellements de tronc montrent de grandes variations dans les deux stations avec des valeurs situées entre 5.4 et 40.6 ppb dans la station 1 et entre 6.8 et 38.3 ppb dans la station 3 (table V-4). Le suivi annuel de ces solutions met en évidence un effet saisonnier important puisque les concentrations en bore tendent à augmenter depuis les mois d'hiver jusqu'au mois d'été et d'automne (fig V-6a et b). Cet effet saison est plus prononcé en station 1 qui affiche des teneurs en bore supérieures à la station 3.

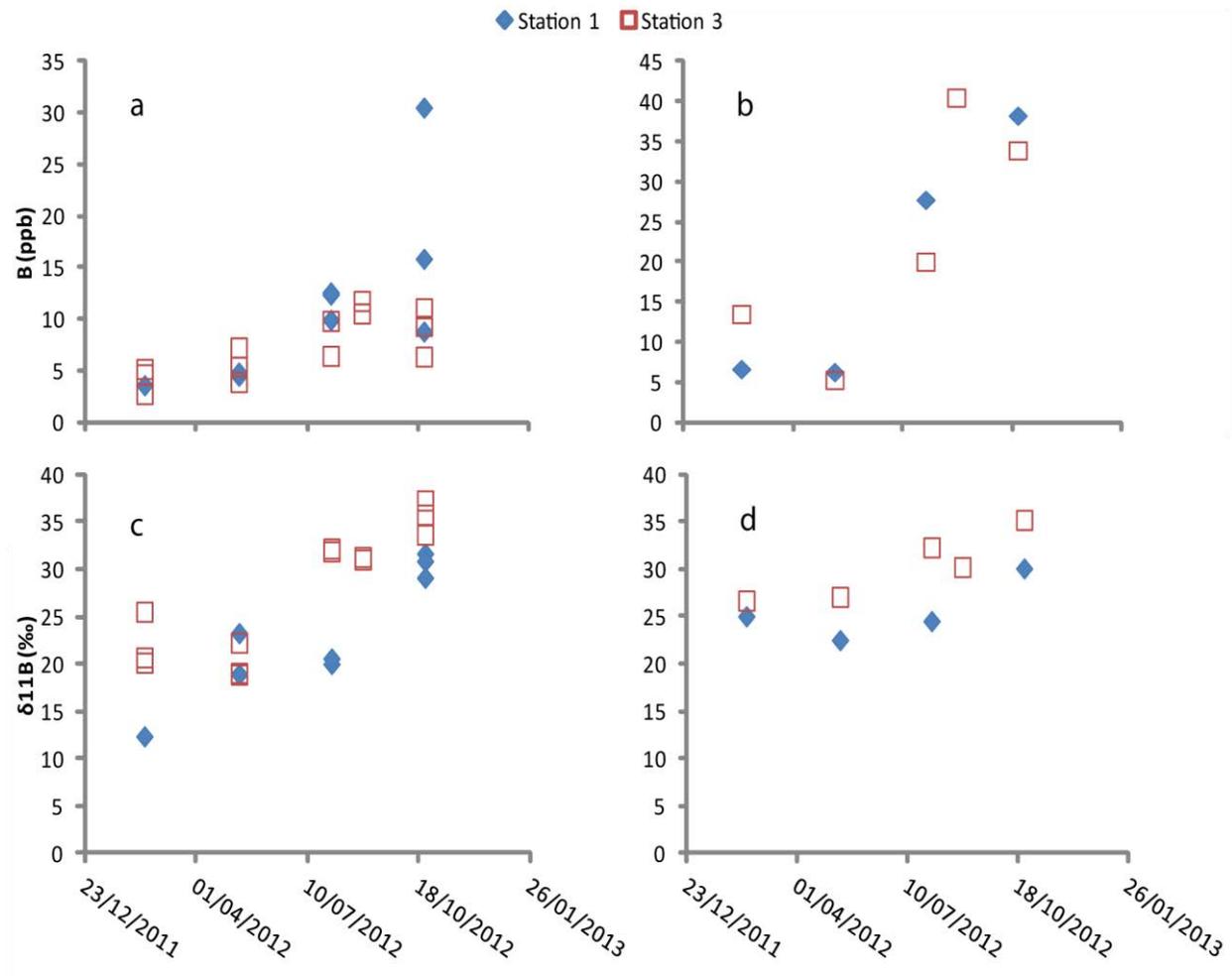


Figure V-6 : Concentrations en bore des solutions de pluviolessivats (a) et de ruissellement de tronc (b) ainsi que leurs compositions isotopiques associées (c et d) échantillonnées à 4 saisons durant l'année 2012 sur les stations 1 et 3 du site de Montiers. Les solutions de pluviolessivat ont été prélevées dans les trois sous station de chaque station biogéochimique.

Selon la station considérée, les compositions isotopiques varient d'un facteur de 2 à 2.5 avec des valeurs allant de 12.3 à 31.6‰ en S1 et de 18.8 to 37.2‰ en S3 (table V-4). Bien qu'une grande variabilité de concentration entre les différentes sous-stations soit observée, les compositions isotopiques restent relativement stables (fig V-6c). Les ruissellements de tronc affichent, à l'image des pluviolessivats, des solutions enrichies en ^{11}B mais sont compris sur une gamme plus restreinte avec des valeurs allant de 22.5 à 30.1‰ en station 1 et de 26.7 à 34.7‰ en station 3 (table V-4). Globalement, ces données sont cohérentes avec celles de la littérature (Cividini et al., 2010; Li et al., 2008; Neal, 1997; Shigihara et al., 2008). A l'instar des concentrations, l'évolution annuelle des

compositions isotopiques met en évidence un effet saisonnier au sein des deux stations avec des valeurs augmentant depuis les mois d'hiver à automne (fig V-6d). Néanmoins, malgré un comportement similaire, les compositions isotopiques enregistrées en station 3 sont systématiquement plus élevées qu'en station 1 d'une valeur moyenne de $\Delta^{11}\text{B} = 4.6\%$.

Table V-4 : Teneurs en B (ppb), Si (ppm), K (ppm) et compositions isotopiques en B(‰) des solutions de pluviolessivat et de ruissellement de tronçonnage échantillonnées à 4 saisons durant l'année 2012 sur les stations 1 et 3 du site de Montiers

Station	Sample name	Sampling date	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	TOC
			ppb	‰						Ppm					
1	Throughfall														
	TF1-S1-Win	17/01/12 - 14/02/12	3,5	12,3	0,00	0,34	0,02	0,23	0,17	0,02	1,06	0,01	0,35	0,01	1,38
	TF1-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	4,4	18,9	0,01	0,74	0,02	0,69	0,13	0,01	0,51	0,02	0,33	0,02	2,19
	TF2-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	4,7	23,2	0,01	0,80	0,02	0,89	0,15	0,02	0,55	0,02	0,37	0,01	2,51
	TF1-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	12,3	20,5	0,01	1,18	0,03	1,82	0,21	0,04	0,18	0,10	0,31	0,11	4,98
	TF2-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	9,8	20,0	0,01	0,65	0,03	0,73	0,09	0,02	0,17	0,02	0,25	0,05	4,38
	TF3-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	12,5	20,5	0,01	1,11	0,03	0,93	0,15	0,05	0,19	0,02	0,30	0,14	5,50
	TF1-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	30,4	31,6	0,01	1,14	0,06	2,07	0,23	0,03	0,28	0,22	0,27	0,41	5,66
	TF2-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	8,7	30,8	0,01	0,36	0,06	1,16	0,05	0,02	0,22	0,06	0,14	0,12	3,77
TF3-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	15,8	29,1	0,00	0,57	0,06	1,14	0,07	0,02	0,18	0,03	0,17	0,26	3,24	
3	TF1-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	4,6	20,1	0,01	1,18	0,02	1,05	0,37	0,02	2,20	0,04	0,78	0,04	5,60
	TF2-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	2,7	20,6	0,01	0,77	0,02	0,58	0,25	0,02	1,43	0,02	0,56	0,02	3,90
	TF3-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	5,1	25,5	0,01	0,93	0,03	0,93	0,33	0,02	1,90	0,03	0,74	0,03	5,51
	TF2-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	5,3	18,8	0,01	0,91	0,02	1,16	0,17	0,00	0,85	0,03	0,45	0,02	4,46
	TF2-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	7,2	19,0	0,01	0,91	0,02	1,53	0,21	0,01	0,65	0,06	0,39	0,01	4,34
	TF2-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	3,8	22,2	0,00	0,79	0,02	0,90	0,14	0,00	0,46	0,02	0,36	0,01	3,17
	TF1-S3-Sum	03/07/12 - 31/07/12	9,7	31,8	0,02	1,16	0,04	1,58	0,16	0,02	0,22	0,03	0,31	0,14	6,70
	TF2-S3-Sum	03/07/12 - 31/07/12	6,4	32,1	0,01	0,77	0,03	0,83	0,10	0,02	0,16	0,02	0,23	0,08	4,53
	TF1-S3-Sum2	31/07/12 - 28/08/12	11,7	31,0	0,01	1,47	0,08	1,35	0,18	0,01	0,40	0,04	0,38	0,13	6,59
	TF2-S3-Sum2	31/07/12 - 28/08/12	10,5	31,2	0,01	1,21	0,08	1,01	0,14	0,01	0,35	0,02	0,33	0,09	5,08
TF1-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	9,3	35,7	0,01	0,64	0,06	1,67	0,09	0,01	0,23	0,04	0,20	0,17	4,70	
TF2-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	11,0	37,2	0,01	0,93	0,06	1,64	0,14	0,01	0,22	0,09	0,23	0,18	4,21	
TF3-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	6,3	33,6	0,01	0,53	0,06	1,15	0,08	0,01	0,18	0,03	0,16	0,12	3,97	

Table V-4 (suite) : Teneurs en B (ppb), S (ppm), K (ppm) et compositions isotopiques en B (‰) des solutions de pluviollessivat et de ruissellement de tronç échantillonnées à 4 saisons durant l'année 2012 sur les stations 1 et 3 du site de Montiers

Station	Sample name	Sampling date	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	TOC
<i>Stemflow</i>															
1	SF-S1-Win	17/01/12 - 14/02/12	5,4	25,0	0,01	0,41	0,02	1,00	0,11	0,02	1,09	0,02	0,34	0,06	3,61
	SF-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	20,2	22,5	0,01	0,89	0,02	3,06	0,19	0,01	0,78	0,03	0,72	0,20	13,63
	SF-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	40,6	24,5	0,01	0,99	0,03	4,70	0,18	0,00	0,60	0,14	0,65	0,68	11,21
	SF-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	34,0	30,1	0,01	0,31	0,06	3,66	0,06	0,01	0,23	0,04	0,30	0,57	7,70
3	SF-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	6,8	26,7	0,01	0,65	0,02	1,67	0,17	0,01	1,39	0,03	0,39	0,05	3,83
	SF-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	6,4	27,1	0,01	0,69	0,02	2,13	0,11	0,00	0,72	0,03	0,54	0,11	10,82
	SF-S3-Sum	03/07/12 - 31/07/12	27,9	32,3	0,01	1,21	0,03	5,12	0,19	0,00	0,29	0,13	0,76	0,35	12,11
	SF-S3-Sum2	31/07/12 - 28/08/12	38,3	30,2	0,01	1,33	0,09	7,58	0,37	0,11	0,56	1,16	1,58	0,45	14,94
	SF-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	13,6	34,7	0,01	0,32	0,06	2,36	0,05	0,01	0,19	0,04	0,20	0,18	5,84

Solutions de sol (GW) : Dans l'ensemble, les solutions de sol affichent les teneurs en bore les plus élevées du site d'étude avec des valeurs s'échelonnant entre 7.5 et 43.5 ppb en S1 ($x = 21.2 \pm 11.4$ ppb, 1σ , $n=16$, table V-5) et entre 7.4 et 28.5 ppb en S3 ($x = 17.1 \pm 5.5$ ppb, 1σ , $n=14$, table V-5). A titre de comparaison, Cividini et al. (2010) reportent des teneurs en bore dans des solutions de sol sous hêtraie variant entre 1.6 et 8.9 ppb dans un bassin versant Vosgiens, ce qui est significativement inférieur aux données mesurées sur le site de Montiers.

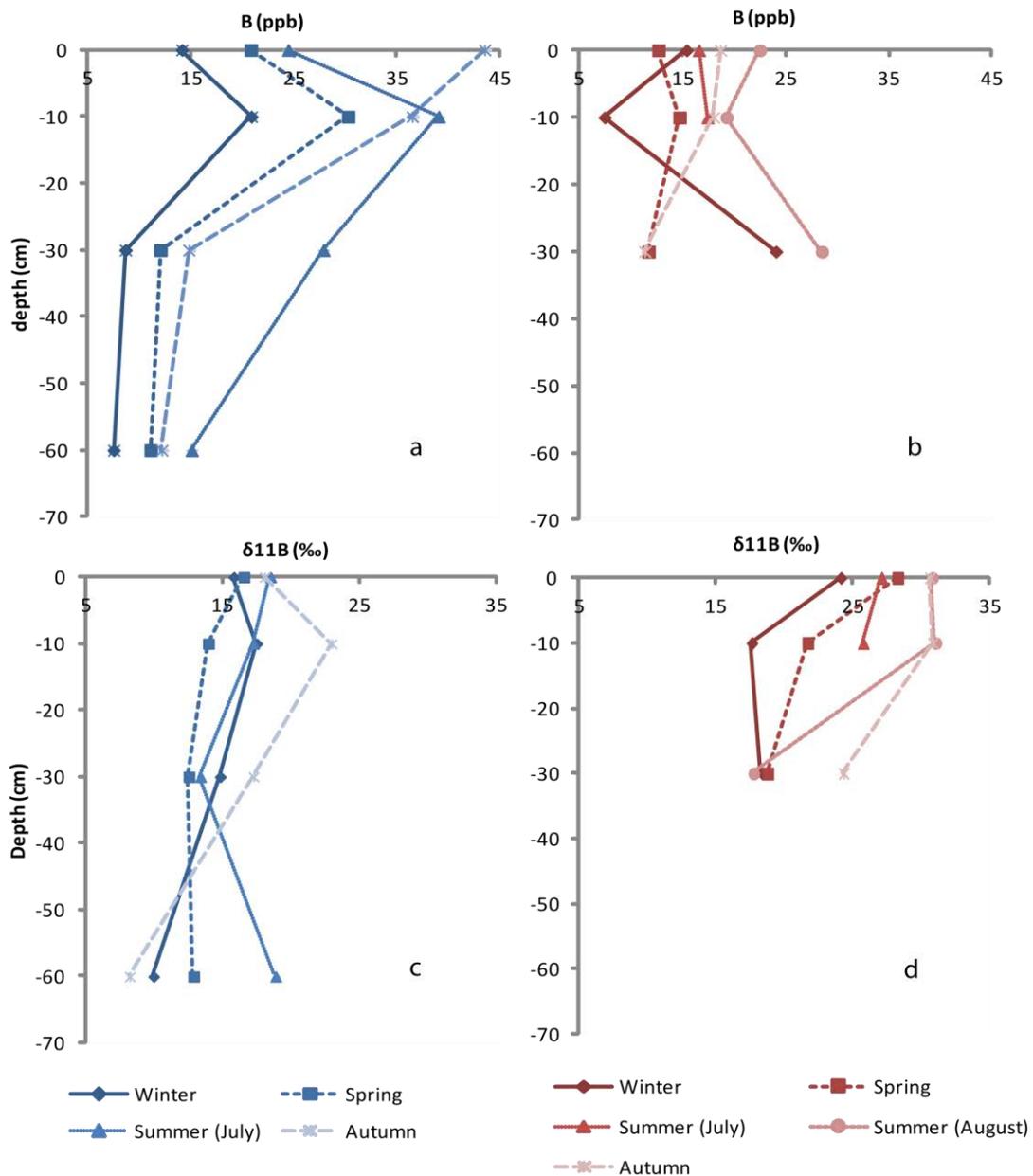


Figure V-7 : Profil des concentrations (ppb, a et b) et compositions isotopiques en bore (‰, c et d) au sein des sols de la station 1 (Alocrisol, en bleu) et de la station 3 (Rendisol, en rouge) à quatre saisons différentes de l'année 2012.

Les solutions de sol issues de la couche d'humus affichent systématiquement une teneur en bore supérieure à celle des pluviolessivats, ce qui met en évidence l'importance de la minéralisation de l'humus dans le cycle biologique ainsi que la réactivité du bore vis-à-vis de cette dernière (Goldberg, 1997; Goldberg and Su, 2007; Lemarchand et al., 2005; Tossell, 2006). De plus, cette dernière suit un effet saison avec une augmentation des concentrations depuis les mois d'hiver (14 ppb) vers les mois d'automne (43 ppb). Les profils des solutions de sol sur l'alocrisol (S1) sont illustrés en fig. V-7 et montrent une augmentation de la teneur en B dans les 10 premiers centimètres de sol tout au long de l'année à l'exception de la période automnale. Cet enrichissement varie entre 45% en hiver/printemps et 60% en été. Nous observons ensuite un appauvrissement systématique en bore entre -10 et -60 cm. Ce dernier se traduit par une diminution de la concentration de 20.8 à 7.5 ppb en hiver, de 30.3 à 11.1 ppb au printemps, de 39.1 à 15.1 ppb en été et de 36.5 à 12.1 ppb en automne. A l'inverse, les solutions de sol échantillonnées en 2012 sur le rendisol (S3) montrent deux tendances distinctes en fonction de la saison. Ainsi, les teneurs en bore durant hiver et printemps diminuent entre 0 et -10 cm (respectivement de 15.3 à 7.4 ppb et de 22.4 à 19.2 ppb) avant d'augmenter jusqu'à 30 cm de profondeur (24 ppb en hiver et 28.5 ppb en été). A l'inverse, les teneurs en bore durant les mois de printemps et d'automne restent relativement stables aux alentours de 15 ppb entre 0 et -10 cm avant de diminuer jusqu'à 11 ppb à -30cm. De la même manière que les pluviolessivats et ruissellements de tronc, on observe un net effet saisonnier des solutions de sol qui se traduit en S1 par un enrichissement en bore d'hiver à automne dans la couche d'humus ainsi qu'un enrichissement d'hiver à été à -10, -30 et -60 cm. La station 3 affiche également des oscillations saisonnières avec un enrichissement entre printemps et été avant de diminuer à l'arrivée des mois d'automne.

Sur l'alocrisol, les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ varient entre 8.1 et 22.9 ‰ avec une moyenne de 15.5 ± 3.7 ‰ (1σ , $n=16$, table V-5). Ces valeurs sont significativement inférieures à celles obtenues sur le rendisol (17.0-31.0 ‰, $x = 24.8 \pm 5.2$ ‰, 1σ , $n=14$, table V-5). Les valeurs présentées dans ce chapitre sont légèrement inférieures à celles publiées par Cividini et al. (2010). En premier lieu, les

compositions isotopiques affichent de nettes différences inter-stations avec des valeurs supérieures en S3. En second lieu, les compositions isotopiques des solutions de sol au niveau de la couche d'humus montrent une variabilité réduite comparée aux intrants de pluviollessivats et ruissellements de tronc avec des valeurs entre 15.7 et 18.4 ‰ en S1 et entre 24.1 et 30.6‰ en S3 (Fig V-7). Toutefois, un léger effet saisonnier avec un enrichissement progressif en ¹¹B est observé entre les mois d'hiver et d'automne. Ce dernier est probablement un reliquat du signal des pluviollessivats. Plus en profondeur, les compositions isotopiques affichent une tendance générale à la décroissance, à l'exception du mois d'été en S1. Cette diminution reflète probablement la contribution grandissante d'une source minérale en profondeur. Néanmoins, l'évolution détaillée des solutions de sol le long du profil hydrologique diffère en fonction de la station et de la saison considérée (Fig V-7):

- Les échantillons d'hiver et d'automne en S1 sont fractionnés vers des valeurs plus élevées dans les premiers centimètres de sol (respectivement de 2 et 5‰) avant de diminuer vers des valeurs comprises entre 8 et 10‰ à 60cm de profondeur.
- L'échantillons d'hiver en S3 montre une tendance similaire à celui de printemps en S1 et se traduit par une nette diminution dans les 10 premiers centimètres de sol de 16.5 à 13.9 ‰ en S1 et de 24.1 à 17.6‰ en S3. Les données restent ensuite stables sur le reste du profil.
- Les échantillons d'été et d'automne en S3 montrent une tendance inverse et restent respectivement stables entre 30.6 et 31‰ avant de diminuer vers les horizons les plus profonds. En été, la composition isotopique passe de 31.0 à 17.7‰ tandis qu'en automne, cette dernière passe de 30.8 à 24.8‰.
- Le profil hydrologique de S3 au printemps affiche une constante diminution des compositions isotopiques avec la profondeur en passant de 28.3 à 18.8‰.

Tableau V-5 : Teneurs en B (ppb) et compositions isotopiques en B(‰) des solutions de sol (0cm, -10cm, -30cm et -60cm) échantillonnées à 4 saisons durant l'année 2012 sur les stations 1 et 3 du site de Montiers

Station	Sample name	Sampling date	Depth	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	TOC	
<i>Soil solution</i>				<i>ppb</i>	<i>‰</i>	<i>ppm</i>											
1	GW0-S1-Win	17/01/12 - 14/02/12	0	14,1	15,7	0,03	1,80	0,04	2,97	0,36	0,02	1,24	0,28	0,41	0,32	12,4	
	GW0-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	0	20,8	16,5	0,07	3,70	0,06	3,95	0,78	0,01	1,26	0,44	0,72	1,09	24,1	
	GW0-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	0	24,4	18,4	0,08	6,79	0,10	4,02	0,96	0,01	0,37	0,55	0,83	2,05	26,1	
	GW0-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	0	43,5	18,0	0,07	4,05	0,12	4,79	0,59	0,01	0,57	0,92	0,60	1,29	21,0	
	GW10-S1-Win	17/01/12 - 14/02/12	-10	20,8	17,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GW10-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	-10	30,3	13,9	0,30	2,71	0,19	2,05	0,40	0,06	0,96	0,06	1,19	2,67	27,7	
	GW10-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	-10	39,1	17,2	0,21	3,16	0,08	3,08	0,47	0,10	0,56	0,02	0,93	2,08	36,9	
	GW10-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	-10	36,5	22,9	0,33	2,49	0,28	2,12	0,39	0,02	0,62	0,09	0,74	1,67	23,9	
	GW30-S1-Win	17/01/12 - 14/02/12	-30	8,6	14,8	0,11	1,41	0,22	0,17	0,26	0,03	0,81	0,02	1,07	2,26	3,5	
	GW30-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	-30	12,0	12,5	0,14	1,40	0,26	0,27	0,26	0,03	0,87	0,01	1,03	2,58	4,2	
	GW30-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	-30	27,9	13,3	0,50	1,28	1,21	0,23	0,25	0,08	0,62	0,03	1,06	3,09	13,9	
	GW30-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	-30	14,8	17,2	0,17	1,74	0,47	0,13	0,32	0,08	1,04	0,02	0,78	2,78	5,1	
	GW60-S1-Win	17/01/12 - 14/02/12	-60	7,5	9,9	0,02	2,19	0,04	0,24	0,59	0,02	1,25	0,01	2,30	2,22	6,1	
	GW60-S1-Spr	10/04/12 - 09/05/12	-60	11,1	12,8	0,02	2,22	0,02	0,31	0,60	0,02	1,16	0,01	1,98	2,53	16,8	
	GW60-S1-Sum	03/07/12 - 31/07/12	-60	15,1	18,8	0,05	1,95	0,10	0,27	0,39	0,01	0,83	0,01	1,19	2,38	4,7	
	GW60-S1-Aut	25/09/12 - 23/10/12	-60	12,1	8,1	0,01	2,06	0,06	0,24	0,53	0,02	1,29	0,01	1,75	3,00	14,1	

Tableau V-5 (suite) : Teneurs en B (ppb) et compositions isotopiques en B(‰) des solutions de sol (0cm, -10cm, -30cm et -60cm) échantillonnées à 4 saisons durant l'année 2012 sur les stations 1 et 3 du site de Montiers

Station	Sample name	Sampling date	Depth	B	$\delta^{11}\text{B}$	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	TOC
Soil solution			cm	ppb	‰	ppm										
3	GW0-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	0	15,3	24,1	0,03	6,53	0,04	4,26	0,47	0,01	1,68	0,02	1,35	0,58	25,2
	GW0-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	0	12,1	28,2	0,04	8,88	0,04	3,65	0,65	0,00	0,86	0,19	1,54	0,93	21,1
	GW0-S3-Sum	03/07/12 - 31/07/12	0	16,5	27,1	0,07	9,33	0,08	3,62	0,67	0,00	0,32	0,14	1,80	1,36	24,2
	GW0-S3-Sum2	31/07/12 - 28/08/12	0	22,4	30,8	0,04	7,43	0,10	3,92	0,56	0,00	0,41	0,30	1,52	1,43	19,7
	GW0-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	0	18,6	30,6	0,04	7,62	0,09	3,36	0,53	0,00	0,40	0,16	1,28	1,01	18,5
	GW10-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	-10	7,4	17,6	0,12	9,57	0,09	0,76	0,38	0,01	1,01	0,02	3,10	0,73	33,6
	GW10-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	-10	14,7	21,7	3,38	9,83	2,29	1,57	0,65	0,01	0,98	0,06	2,79	5,47	28,9
	GW10-S3-Sum	03/07/12 - 31/07/12	-10	17,4	25,7	0,31	8,78	0,27	1,26	0,37	0,01	0,54	0,03	1,92	1,81	31,2
	GW10-S3-Sum2	31/07/12 - 28/08/12	-10	19,2	31,0	0,09	4,46	0,13	1,46	0,22	0,00	0,48	0,16	1,30	0,85	13,9
	GW10-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	-10	18,0	30,8	0,29	5,94	0,28	1,75	0,28	0,00	0,56	0,04	1,48	1,09	18,6
	GW30-S3-Win	17/01/12 - 14/02/12	-30	24,0	18,4	0,04	38,08	0,04	2,64	0,97	0,01	1,98	0,03	1,21	1,74	-
	GW30-S3-Spr	10/04/12 - 09/05/12	-30	13,6	18,8	0,03	63,97	0,04	3,56	0,93	0,01	1,46	0,14	2,27	1,83	23,6
	GW30-S3-Sum2	31/07/12 - 28/08/12	-30	28,5	17,7	0,02	17,19	0,09	2,13	0,32	0,00	0,75	0,23	0,94	1,93	13,2
	GW30-S3-Aut	25/09/12 - 23/10/12	-30	11,3	24,3	0,02	32,53	0,08	0,98	0,55	0,00	1,36	0,04	0,91	1,30	12,5

3 Discussion

3.1 Stocks de bore

3.1.1 Sol

Aucune différence majeure n'est observée entre les différents profils vis-à-vis du bore puisque la majeure partie des échantillons, tous profils confondus, affichent d'excellentes corrélations entre la concentration en bore et la teneur en argile ($r^2 = 0.84$, fig V-8a, tendance 1), en aluminium ($r^2 = 0.90$ fig V-8b, tendance 1) et dans une moindre mesure, la teneur en magnésium ($r^2 = 0.62$) et en potassium ($r^2 = 0.60$). Néanmoins, on observe une très forte augmentation de la concentration en bore à une teneur en argile et aluminium fixe (tendance 2). Les échantillons affichant cette deuxième tendance correspondent aux horizons riches en argiles de décarbonatation relativement récente, apparues après le Crétacé (fig V-8a et b, tendance 2). Ces argiles de décarbonatation sont beaucoup plus riches en bore (134-220 ppm) et ne semblent pas avoir la même évolution que les autres argiles de la partie supérieure du profil qui provient des sédiments clastiques qui recouvrent la roche mère. Ceci expliquerait la rupture nette avec la tendance des concentrations en bore dans les sols.

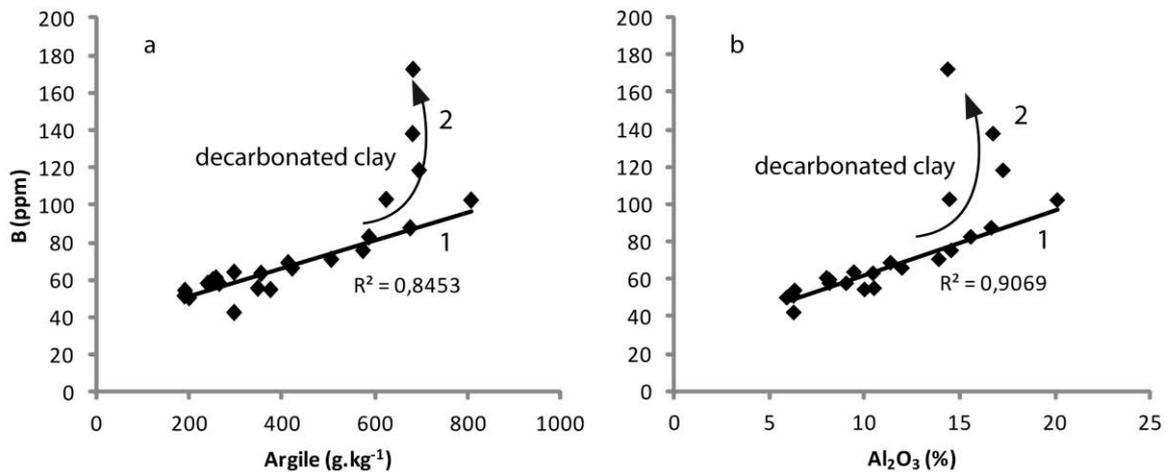


Figure V-8 : Relation entre la concentration en bore (ppm) et la teneur en argile (a, g.kg-1) ainsi que la teneur en aluminium (b, %)

Il faut ajouter à cela que la droite de régression entre les concentrations en bore et les teneurs en argiles aluminium du sol comporte une ordonnée à l'origine positive qui met en évidence qu'une ou plusieurs phases minéralogiques autres que les argiles et contenant environ 40 ppm de bore sont présentes au sein des trois profils en quantité relativement stable. La phase carbonatée ne constitue pas l'une de ces phases puisque sa concentration est mesurée 8 ppm. Les oxydes de fer affichent des teneurs en bore en accord avec la phase recherchée mais ne sont localisés qu'à certains horizons spécifiques en S13 et, dans une moindre mesure, en S32. Ceci se traduit par des variations de concentration d'un facteur 3 entre les différents horizons échantillonnés.

Au final le bore est principalement contrôlé par trois phases distinctes dans les sols du site de Montiers. La première est une phase argileuse relativement riche (environ 120 ppm) issue de sédiments clastiques déposés sur la roche mère calcaire durant le Valanginien. Cette phase, présente dans la partie la plus superficielle du sol, a subi de nombreux épisodes d'altération qui se traduisent par un enchaînement de transgression marine et de développement de sols tropicaux avant l'apparition des sols actuels et de leur pédogénèse associée. La seconde phase, plus en profondeur, est également une phase argileuse mais celle-ci est issue de la décarbonatation progressive de la roche mère calcaire. Cette dernière laisse donc en place une argile plastique très riche en bore et

relativement peu altérée vis-à-vis des autres composants du sol. Enfin, la troisième phase regrouperait en réalité une ou plusieurs phases minérales présentes en proportion constante le long des profils de sol et présentant une concentration moyenne aux alentours de 40 ppm. Il se peut que les nodules de fer contribuent à ce signal mais d'autres phases, aujourd'hui encore non identifiées pourraient s'y ajouter.

Malheureusement, les compositions isotopiques n'affichent que très peu de variations sur l'intégralité du profil pour fournir d'avantages d'informations. Toutes les phases minérales échantillonnées (argiles de décarbonatation, roche mère, nodules de fer) affichent une composition similaire aux sols.

Les stocks de bore au sein des différents profils échantillonnés ont été déterminés par le biais de l'équation V-1. Ces derniers varient entre 245 kg.ha⁻¹ en station 3, 633 kg.ha⁻¹ en station 2 et 1560 kg.ha⁻¹ en station 1 (Fig V-9). Les différences observées entre les trois stations ne sont pas liées aux concentrations puisque ces dernières sont relativement similaires mais à l'épaisseur des sols puisque S32 affiche une profondeur de seulement 30cm contre 180cm en S1. Ainsi, Après correction du taux de roche mère, nous obtenons un stock de 8.7 kg.ha⁻¹.cm⁻¹ en S1 7.9 kg.ha⁻¹.cm⁻¹ en S2 et 8.3 kg.ha⁻¹.cm⁻¹ en S3. Concernant les compositions isotopiques, bien que relativement similaires, chaque profil de sol affiche une composition isotopique distincte avec une valeur globale de -5.5‰ en S13, de -6.6‰ en S23 et de -6.9‰ in S32 (Fig V-9). Le plus grand écart est donc observé entre les sols affichant les pH les plus contrastés (S13 et S32) avec un $\Delta^{11}\text{B}_{\text{S13-32}}=1.5\text{‰}$.

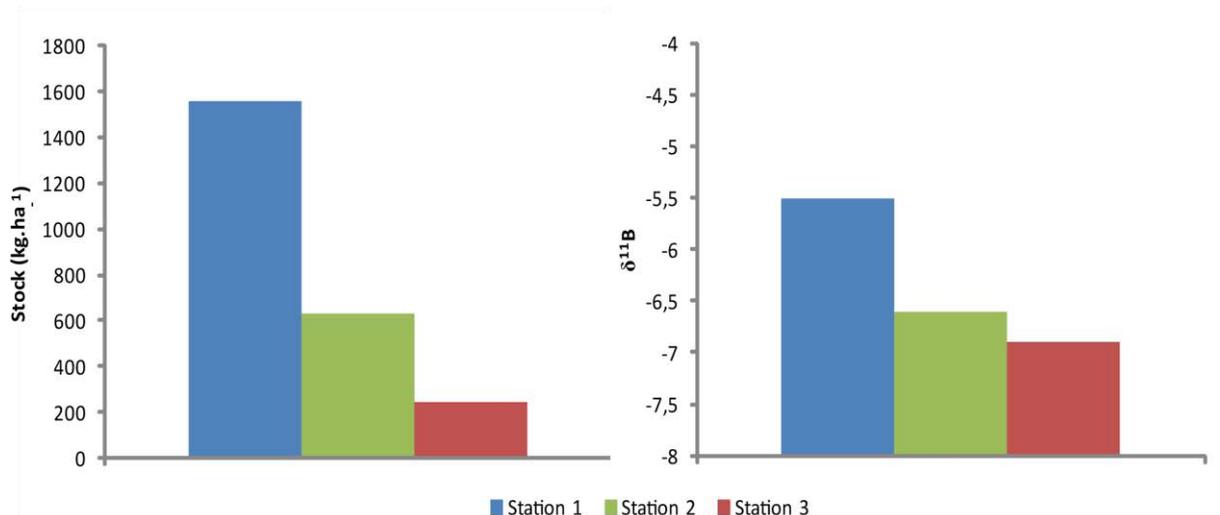


Figure V-9 : Stock et compositions isotopique en bore des profils de sol S13, S23 et S32 (terre fine).

3.1.2 Végétation

Nous avons pu déterminer les stocks de bore au sein des peuplements des deux stations S1 et S3 ainsi que dans l'accroissement de biomasse durant l'année 2012 grâce à l'équation V-2. Ainsi, la station 1 comporte une biomasse pérenne contenant au total 13% de bore en plus qu'en station 3 avec 777 g.ha⁻¹ contre 688 g.ha⁻¹ (Table V-6). Néanmoins, la répartition du bore au sein des différents compartiments est relativement similaire dans les deux peuplements (Fig V-10). Ainsi, entre 78 et 84% du bore sont également repartis entre les branches inférieures à 4 cm de diamètre (29±4% en S1, 25±2% en S3), le bois de tronc (29±4% en S1, 27±3% en S3) et l'écorce de tronc (22±3% en S1 et 26±2% en S3). Le reste des branches (diamètre supérieur à 4cm) ne comptabilisent que 10±2% du stock de bore en S1 et 10±2% en S3. Enfin les racines (<2mm) complètent ce stock avec des valeurs allant de 57 g.ha⁻¹ en station1 à 96 g.ha⁻¹ en station 3, totalisant ainsi respectivement 8 et 12% du stock de bore végétal.

A l'échelle du peuplement, les compositions isotopiques affichent une nette différence entre les parties les plus jeunes de la plante (feuilles et branches <4cm) qui varie entre 13.6‰ en S1 et 16.9‰ en S3. Ceci tend à mettre en évidence que la formation de bois est un processus qui

fractionne les isotopes du bore en assimilant préférentiellement le ^{10}B . Néanmoins, on observe également de larges différences entre les stations avec des valeurs globales du peuplement de -1.6‰ en S1 et 3.2‰ en S3 (Table V-6). Cette différence se traduit par un $\Delta^{11}\text{B}_{\text{S1-S3}}$ de -4.9‰ . Au-delà de la différence entre les deux stations, on peut également observer un décalage systématique des données isotopiques par rapport à leur sol respectif avec des valeurs de $\Delta^{11}\text{B}_{\text{arbre-sol}}$ variant de 3.9‰ en S1 à 10.1‰ en S3.

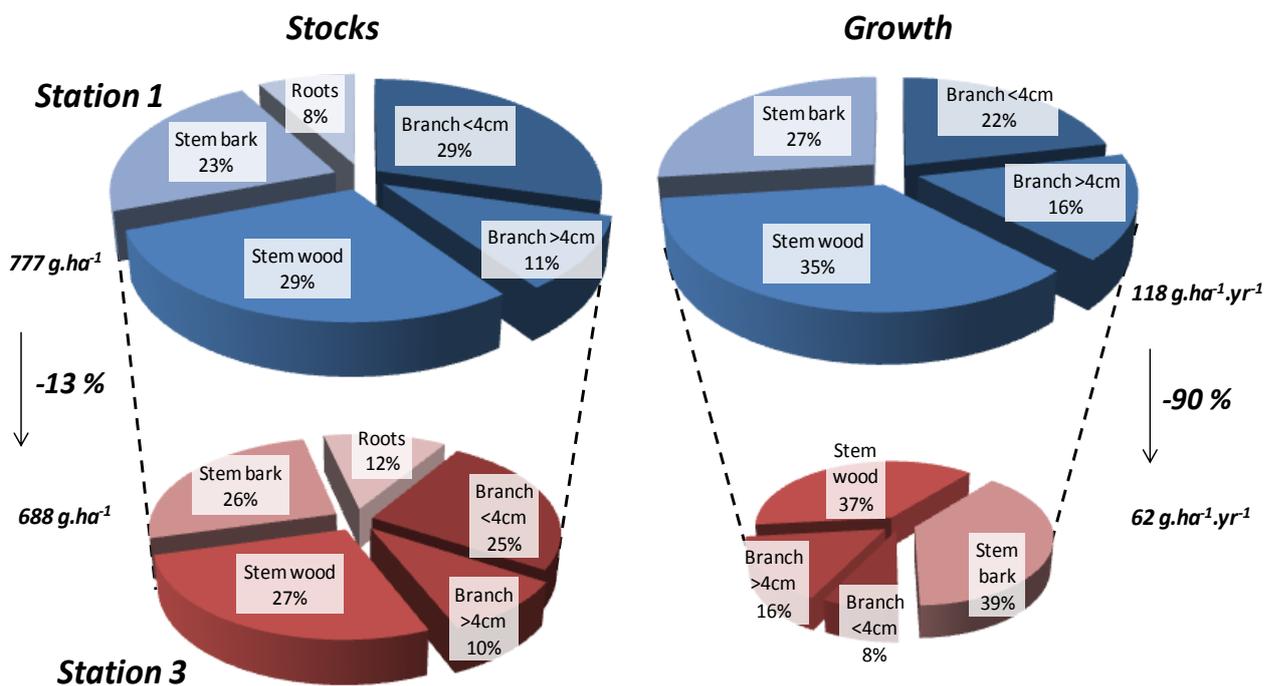


Figure V-10 : répartition des stocks de bore et de l'accroissement de bore dans la biomasse au sein des différents compartiments végétaux en station 1 (en bleu) et 3 (en rouge).

Concernant l'immobilisation annuelle de biomasse, une large différence est observée entre les deux stations avec 117.7 g.ha^{-1} de bore immobilisés en S1 contre seulement 61.7 g.ha^{-1} de bore immobilisés en S3 (table V-6). A l'instar des stocks de bore, la croissance végétale durant 2012 est répartie similairement dans les différents compartiments végétaux de chaque peuplement avec respectivement $65 \pm 8\%$ et $71 \pm 3\%$ immobilisés dans le tronc (bois + écorce) en S1 et S3 (Fig V-10). Les 29 à 35% restant sont immobilisés dans les branches avec plus de la moitié dans les branches inférieures à 4 cm de diamètre. Le bilan de bore dans les feuilles échantillonnées en août est

également plus important en S1 puisqu'elles y représentent 110 g.ha⁻¹ contre 94 g.ha⁻¹ en S3. Cette différence n'est pas due à une couverture foliaire plus importante mais plutôt à une concentration en bore 25% supérieure en S1.

Table V-6 : Stocks et accroissement de bore au sein de la biomasse végétale dans les station 1 et 3.

Station	Sample		Stock				Growth		
	name	Type	B	SD	δ ¹¹ B	SD	B	SD	δ ¹¹ B
			g.ha ⁻¹		‰		g.ha ⁻¹ .y ⁻¹		‰
1	S1 Lf	Leaves	-	-	-	-	110	-	21,3
	S1 B <4	Branch <4cm	229	31	4,4	2,6	21,1	1,2	-
	S1 B 4-7	Branch 4-7cm	65	12	0,7	2,4	14,0	1,3	-
	S1 BW>7	Branch wood >7cm	12	3	-2,2	-	3,8	0,5	-
	S1 BB>7	Branch bark >7cm	6	-	-3,5	1,9	2,1	0,3	-
	S1 SW	Stem wood	227	32	-4,7	-	43,6	2,2	-
	S1 SB	Stem bark	174	23	-4,2	2,4	33,1	1,5	-
	S1 R 0-15	Root 0-15cm	41	-	-6,4	-	-	-	-
	S1 R 15-30	Root 15-30cm	16	-	-8,6	-	-	-	-
	S1 R 30-60	Root 30-60cm	7	-	-7,8	-	-	-	-
3	S3 Lf	Leaves	-	-	-	-	94	-	23,5
	S3 B <4	Branch <4cm	173	17	9,9	3,1	8,1	1,9	-
	S3 B 4-7	Branch 4-7cm	49	8	5,4	1,7	5,7	1,1	-
	S3 BW>7	Branch wood >7cm	12	3	4,4	3,2	2,3	0,6	-
	S3 BB>7	Branch bark >7cm	6	-	8,5	3,2	1,2	-	-
	S3 SW	Stem wood	185	20	1,4	1,7	21,9	2,6	-
	S3 SB	Stem bark	177	17	4,0	1,7	22,5	2,4	-
	S3 R 0-5	Root 0-5cm	45	-	-7,2	-	-	-	-
	S3 R 5-15	Root 5-15cm	41	-	-11,7	-	-	-	-

3.1.3 Exportation de biomasse

Le site de Montiers est sujet des pratiques sylvicoles qui consiste en une exportation de biomasse tous les 7 ans (éclaircies). A ce jour, cette dernière est de l'ordre de 50m³ en S1 et 35m³ en S3. A l'échelle annuelle, ceci correspond à 40% de la biomasse produite pérenne produite (moyenne effectuée sur l'intervalle 2009-2015 depuis les données de Christophe Calvaruso). Cette exportation de biomasse ne concerne toutefois pas l'intégralité des organes végétaux puisque les branches de diamètre inférieur à 7cm (les rémanents), ainsi que les feuilles et les racines, sont laissées sur site. Du

point de vue du bore, cette exportation de biomasse constitue alors un flux variant entre $19.1 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ en S3 et $33.0 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ en S1 durant l'année 2012.

Les stocks de bore sur les stations S1 et S3 ainsi que la quantité de bore immobilisée dans la biomasse pérenne durant l'année 2012 sont résumés dans la figure V-11.

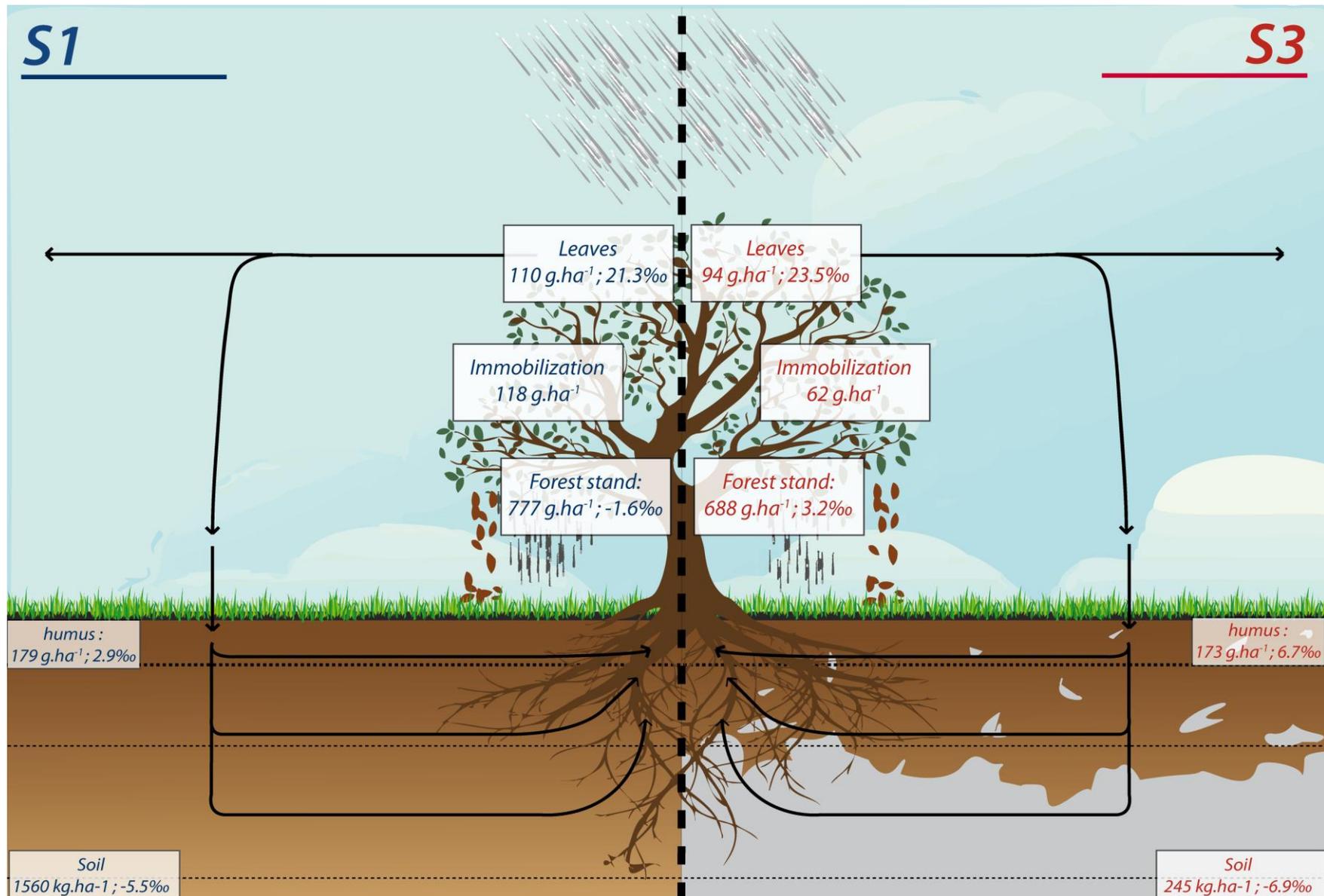


Figure V-11 : Schéma récapitulatif des stocks et de l'immobilisation de bore au sein de la biomasse pérenne végétale des stations 1 et 3 du site de Montiers

3.2 Flux de bore

3.2.1 Interaction atmosphère-canopée

Les flux de bore issus des pluviollessivats échantillonnés en 2012 varient entre $6.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en hiver et $61.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en automne en station 1 tandis qu'ils évoluent de $9.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en hiver à $31.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en automne en station 3. Ces valeurs sont globalement supérieures aux apports via l'atmosphère ($4.8\pm 2.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$, 1σ). Un constat similaire est effectué vis-à-vis des compositions isotopiques puisque ces dernières sont globalement supérieures à leur composante atmosphérique. Concernant les ruissellements de tronc, ces derniers représentent environ 10% des apports via les pluviollessivats avec des valeurs allant de 0.9 à $7.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S1 et de 1.0 à $3.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S3. On observe une forte variabilité saisonnière au sein de ces deux compartiments, caractérisée par un fort enrichissement en B, ainsi qu'en ^{11}B , en période de sénescence. L'interface entre la canopée et l'atmosphère est le siège de plusieurs mécanismes. Ces derniers consistent principalement en la dissolution des apports atmosphériques solides captés par la couche supérieure de la canopée ainsi que les phénomènes d'absorption/récrétion qui ont lieu au niveau des stomates des feuilles. Dans ce contexte, l'augmentation des flux observée en période de sénescence combinée à une composition isotopique proche, voire supérieure à celles de la végétation tend à mettre en évidence des phénomènes de récrétion de bore dans les pluviollessivats plutôt que d'autres interactions avec la canopée. De la même manière, les ruissellements de tronc reflèteraient, à l'inverse de ce qui est proposé dans de précédentes études (Guéguen et al., 2012; Guéguen et al., 2011), des interactions avec la végétation plutôt que des sources atmosphériques en lessivant l'écorce des arbres sur le site de Montiers.

Cet effet saisonnier est également observé sur d'autres éléments majeurs tels que le silicium ou le potassium avec lesquels le bore affiche de bonnes corrélations dans les pluviollessivats de S1 ($\text{B-Si}_{\text{S1}} = 0.94$, fig V-12b ; $\text{B-K}_{\text{S1}}=0.66$), S3 dans une moindre ($\text{B-Si}_{\text{S3}} = 0.64$, fig V-12b) ainsi que les

ruissellements de tronc des deux stations ($B-Si_{S1} = 0.96$; $B-Si_{S3} = 0.98$, fig V-12c). Cette relation se retrouve également entre Si et $\delta^{11}B$ dans les pluviollessivats avec des coefficients de corrélation supérieurs en station 3 ($\delta^{11}B-Si_{S1} = 0.86$, $\delta^{11}B-Si_{S3} = 0.56$, fig V-12a). Ainsi, Si étant mesuré durant l'intégralité de l'année 2012, son utilisation comme indicateur de la teneur en bore nous permet de modéliser les concentrations et compositions isotopiques en bore durant l'intégralité de l'année 2012 en estimant au plus juste les valeurs manquantes du cycle du bore. Ce modèle génère une erreur moyenne respective de 2.1 et 1.9 ppb en S1 et S3 pour les concentrations dans les pluviollessivats, de 3.1 et 2.2 ppb dans les ruissellements de tronc et de 4.2 et 2.2 ‰ pour les compositions isotopiques des pluviollessivats. Les mécanismes qui contrôlent ces corrélations sont inconnus à ce jour mais nécessiteraient d'être étudiés.

D'après ce modèle, en 2012, nous obtenons des flux issus des pluviollessivats variant en S1 de plus d'un ordre de grandeur avec des valeurs allant de $6.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en février 2012 à $83.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en novembre 2012 (fig V-13). Cette variabilité se retrouve dans une moindre mesure en S3 puisque les flux évoluent de $8.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en avril 2012 à $39.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en novembre 2012 (fig V-13). On observe ainsi un flux de bore relativement similaire entre les deux stations jusqu'à la période de sénescence qui se caractérise par des flux beaucoup plus importants en station S1. Ceci traduirait donc un mécanisme de récréation plus fort dans S1 que dans S3. Nous observons une évolution similaire pour les compositions isotopiques avec les valeurs les plus basses observées durant les mois d'hiver ($\delta^{11}B_{\text{févrierS1}} = 12.3 \text{ ‰}$, $\delta^{11}B_{\text{janvierS3}} = 20.0 \text{ ‰}$, fig V-13) et les valeurs les plus élevées durant le mois de novembre 2012 ($\delta^{11}B_{\text{novembreS1}} = 33.7 \text{ ‰}$, $\delta^{11}B_{\text{novembreS3}} = 40.2 \text{ ‰}$, fig V-13).

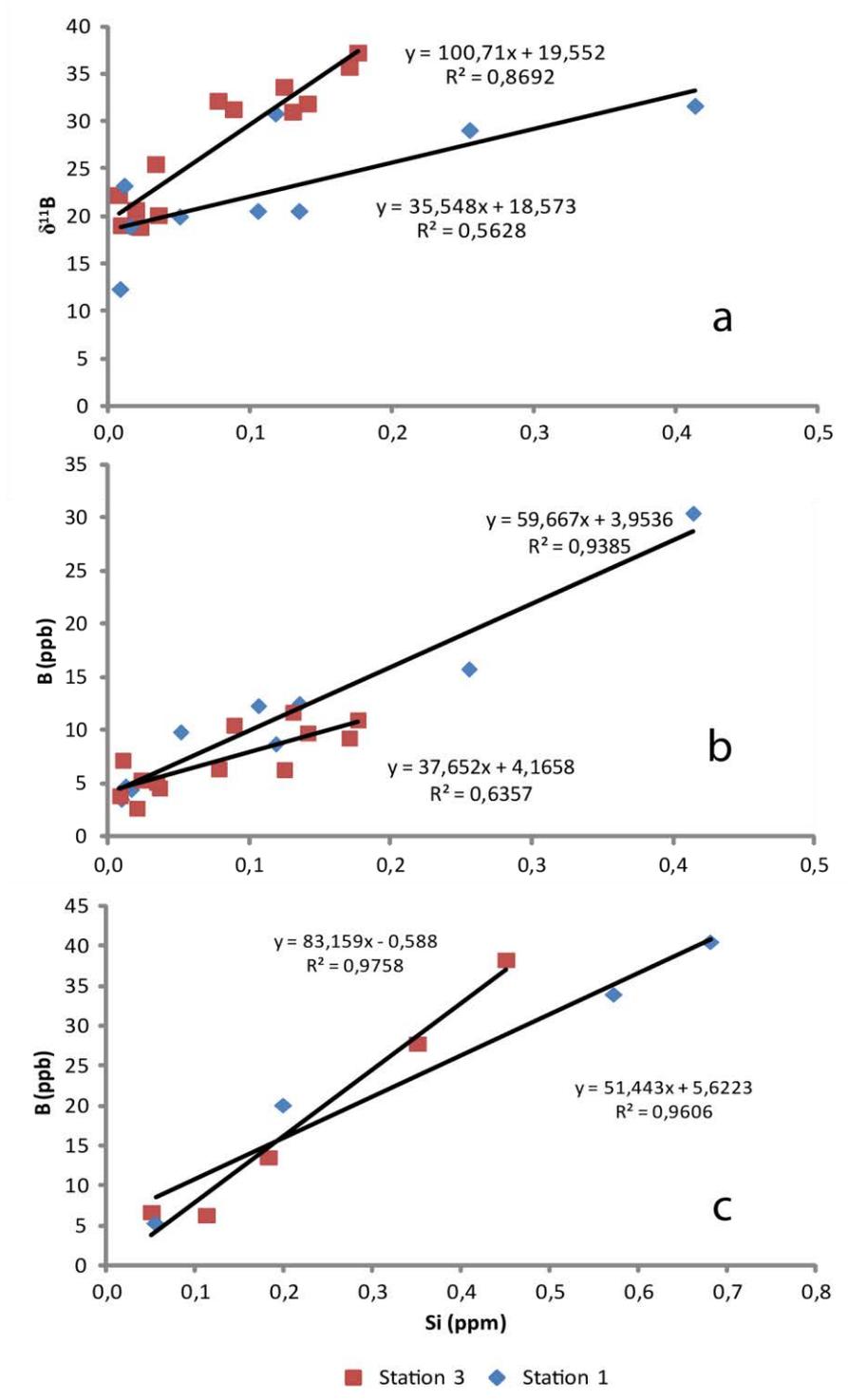


Figure V-12 : Corrélations entre Si, B et $\delta^{11}\text{B}$ utilisées pour modéliser les concentrations en bore des pluviolessivats(b) et ruissellement de tronc (c) ainsi que les compositions isotopiques en bore des pluviolessivats(a) durant l'intégralité de l'année 2012.

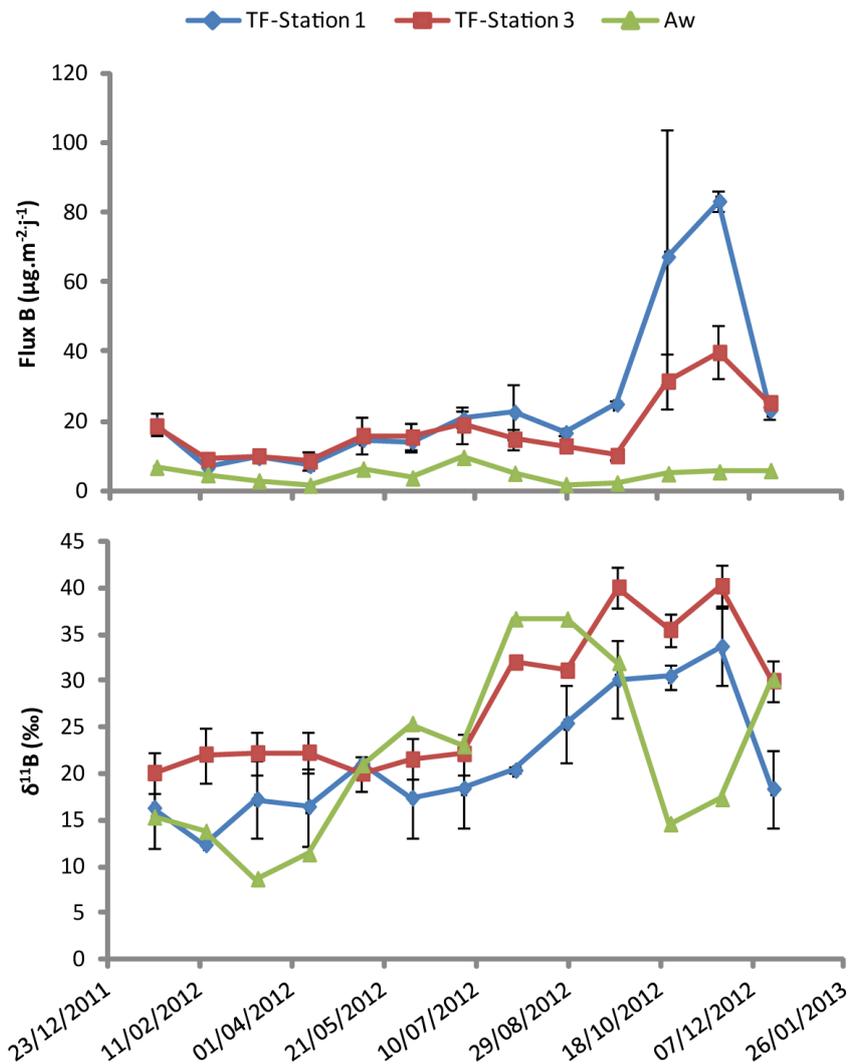


Figure V-13 : Evolution des flux et compositions isotopiques en bore issus des pluviollessivats en station S1 et station S3 ainsi que les apports atmosphériques dissous (Aw) durant l'année 2012. Les résultats non mesurés ont été estimés à partir des corrélations observées dans la figure V-12.

Il est intéressant de noter que durant la période de sénescence des feuilles, les compositions isotopiques des ruissellements de tronc et pluviollessivats, toutes stations confondues, affichent des valeurs nettement supérieures à celle des feuilles mesurées au mois d'août de la même année d'environ 10‰. Cette observation implique deux hypothèses : la première (1) est que le bore soluble a une composition isotopique plus élevée que la fraction utilisée dans la stabilisation des parois cellulaires, plus difficilement mobilisable. La seconde hypothèse (2) est que la récréation est un processus actif qui fractionne les isotopes du bore en privilégiant l'isotope lourd. Pour contraindre ces hypothèses, il faut s'intéresser à l'évolution des flux et compositions isotopiques durant la

période de sénescence. Ainsi, l'augmentation nette des flux de bore sous canopée est accompagnée d'une évolution plus graduelle des compositions isotopiques. Ceci est partiellement dû à l'augmentation des compositions isotopiques des apports atmosphériques durant la période estivale. Néanmoins, ceci pourrait également être relié à une masse résiduelle de bore dans les feuilles encore sur l'arbre. Néanmoins, une telle évolution nécessite la présence d'un fractionnement isotopique lors de la récréation de bore depuis les feuilles, privilégiant ainsi l'hypothèse (2).

A l'échelle annuelle, les flux de bore sous couvert (pluiolessivats et ruissellement de tronc) intégrés sur toute l'année atteignent en S1 une valeur de $103 \pm 17 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ avec une composition isotopique de $24.2 \pm 3.1 \text{ ‰}$ ($\pm 2\text{SD}$, $n=13$) mais n'atteignent en S3 qu'une valeur de $71 \pm 8 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ avec une composition isotopique légèrement supérieure de $28.7 \pm 1.9 \text{ ‰}$ ($\pm 2\text{SD}$, $n=13$) (table 6). Afin de déterminer le bilan net d'échange de bore avec la canopée, il est nécessaire de corriger ces flux de leur composante atmosphérique, déterminée à $17 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ ($\delta^{11}\text{B} = 22.1 \text{ ‰}$). Ceci peut être réalisé grâce aux équations suivantes :

$$\Phi_{\text{canopy exchange}} = \Phi_{\text{TF}} + \Phi_{\text{SF}} - \Phi_{\text{atm}} \quad \text{Eq V - 4}$$

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{canopy exchange}} = \frac{\Phi_{\text{TF}} \times \delta^{11}\text{B}_{\text{TF}} + \Phi_{\text{SF}} \times \delta^{11}\text{B}_{\text{SF}} - \Phi_{\text{atm}} \times \delta^{11}\text{B}_{\text{atm}}}{\Phi_{\text{canopy exchange}}} \quad \text{Eq V - 5}$$

Avec $\Phi_{\text{canopy exchange}}$, Φ_{TF} , Φ_{SF} et Φ_{atm} , respectivement les flux du bilan net de bore avec la canopée, des pluiolessivats, des ruissellements de tronc et des apports atmosphériques dissous. Les termes $\delta^{11}\text{B}_{\text{canopy exchange}}$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{TF}}$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{SF}}$ et $\delta^{11}\text{B}_{\text{atm}}$ correspondent respectivement aux compositions isotopiques du bilan net de bore avec la canopée, des pluiolessivats, des ruissellements de tronc et des apports atmosphériques dissous. Ainsi, les flux de bore issus de la récréation des feuilles durant l'année 2012 sont de $54 \pm 8 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en S3 et de $87 \pm 17 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en S1. La différence de flux observée entre les deux stations est simplement due à un taux de récréation plus important en S1 qu'en S3 durant la période de sénescence. Les compositions isotopiques annuelles affichent des valeurs allant de $24.6 \pm 3.1 \text{ ‰}$ en S1 à $30.8 \pm 1.9 \text{ ‰}$ en S3.

3.2.2 Chute de litière

Parmi tous les flux mesurés durant 2012, ceux issus de la chute de feuilles montrent la plus forte variation puisqu'ils augmentent de plus de deux ordres de grandeur. En S1, les flux passent $0.2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en hiver à $30.2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (fig V-14a) en automne en station 1 tandis qu'en S3, les flux évoluent de $0.2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à $52.6 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (fig V-14b). Ces variations sont également visibles dans le bois de litière puisque ces derniers varient d'un facteur de 3 à 9. Cela se traduit par des flux dans les litières de bois évoluant de 0.2 à $1.8 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en S1 et de 0.4 à $3.7 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en S3. A l'échelle annuelle, le flux de bois de litière varie entre 0.5% et 0.7% du stock total de bore au sein de la végétation. Dans les autres types de litière, les flux varient respectivement d'un facteur 18 à 53 en S1 et S3 avec des flux allant de 0.2 à $3.4 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (S1) et de 0.1 à $4.2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

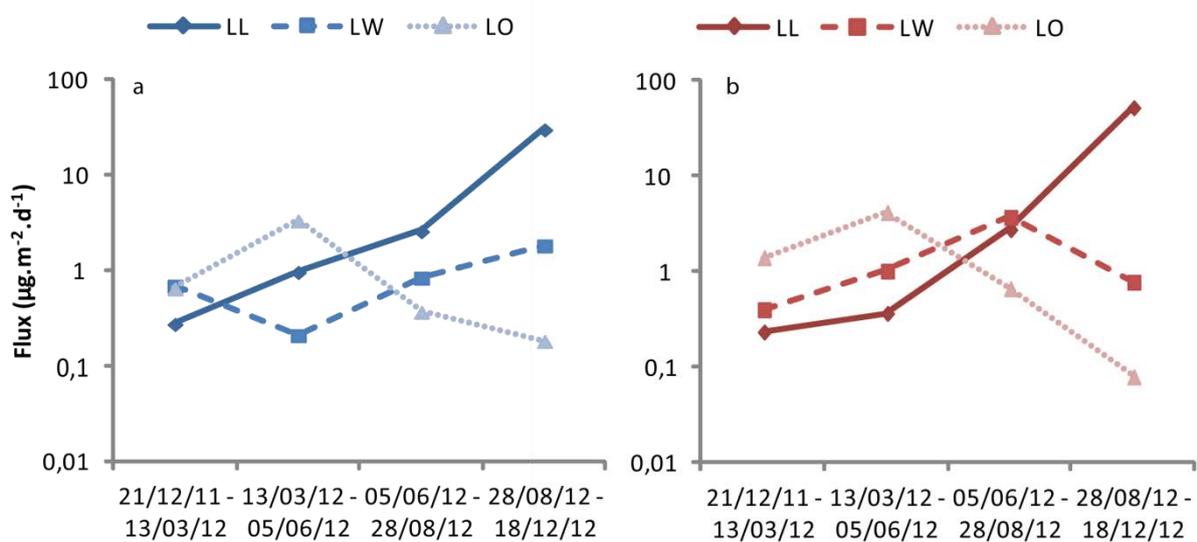


Figure V-14 : Evolution temporelle des flux de bore issus des litières de type feuille (LL), bois (LW) et autres (LO) échantillonnées sur l'année 2012 sur les stations 1 (a) et 3 (b).

L'évolution des flux de bore issus des litières reflète la croissance végétale avec un maximum de flux atteint au printemps pour les litières « autres » qui traduit la chute des écailles de bourgeons et en automne pour les feuilles qui traduit la période de sénescence. Au final, à l'échelle annuelle, nous calculons des flux de bore plus importants en S3 de près de 60% avec $72 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ contre $45 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ en S1. Concernant le bois de litière, nous observons que selon la station considérée, le flux varie entre 0.5% et 0.7% du stock total de bore au sein de la végétation. En moyenne, les compositions isotopiques associées à cette chute de litière affichent également une nette différence avec les valeurs les plus basses observées en S1 (7.3‰) par rapport en S3 (17.3‰). Il s'agit du compartiment où nous observons la plus large différence de composition isotopique entre les deux stations.

Les flux sous canopée traduisent deux tendances différentes selon la station considérée. Ainsi, 2/3 des flux de bore en S1 retourne au sol principalement sous forme liquide tandis qu'en S3, 2/3 des flux de bore retourne au sol sous forme solide. Ces différences se traduisent également sur les compositions isotopiques puisque nous observons une différence de compositions isotopiques entre les flux de litière et de récréation plus importante en S1 (17.5‰) qu'en S3 (13.5‰). Cette différence semble être issue d'un flux de récréation plus important en S1. Ce dernier privilégiant l'évacuation de l'isotope le plus lourd, résulterait en un flux de litière appauvrie en ^{11}B . Ainsi, les hêtres de la station S1 affichent une fraction de bore labile beaucoup plus importante qu'en station S3. Les raisons de cette différence sont encore à découvrir à ce jour.

L'intégralité des flux de bore sous canopée (hors sol) ainsi que leur composition isotopique sont résumés dans la figure V-15

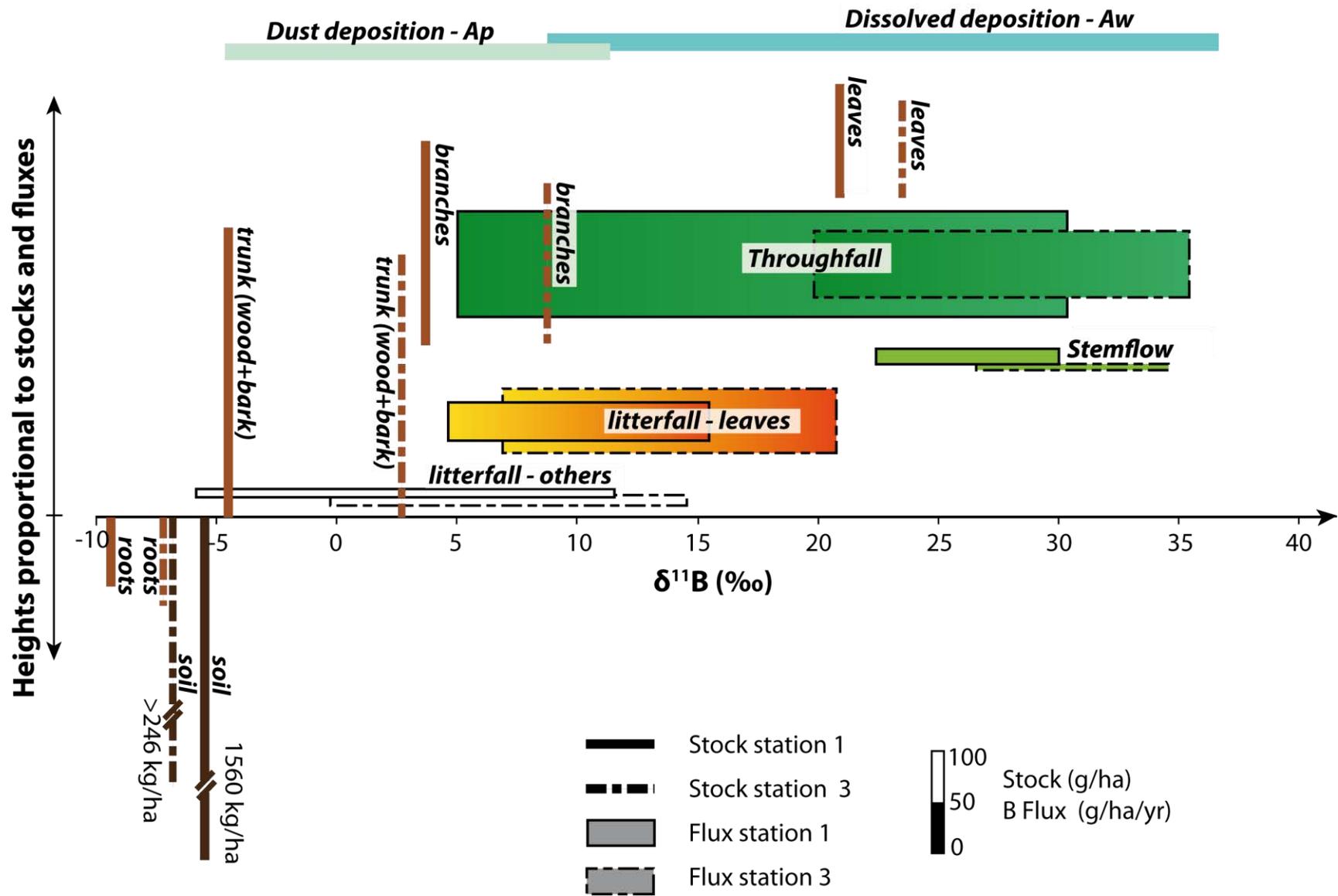


Figure V-15 : Récapitulatif des stocks et flux de bore issus de l'interaction atmosphère-canopée ainsi que les chutes de litières durant l'année 2012 en S1 (ligne pleine) et S3 (ligne pointillée)

3.2.3 Les flux de drainage

L'évolution saisonnière des flux de bore drainés dans les profils affichent de larges différences en fonction de la saison (fig V-16), de la profondeur et de la station considérée. Ainsi, les flux de bore drainés depuis l'humus varient d'un facteur 6 en S1 avec des valeurs allant de $29.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en hiver à $174.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en automne tandis qu'en station S3, ces derniers ne varient que d'un facteur 2.5 avec des valeurs allant de $27.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en aout à $71.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en octobre. Les différences de flux entre les stations S1 et S3 sont en partie contrôlées par les flux entrant dans le sol, issus des pluviollessivats, durant la période de sénescence. Cette nette différence entre S1 et S3 se poursuit sur l'intégralité du profil de sol. Ainsi, à -10cm, ces flux varient de 36.0 à $142.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S1 et de 1.6 à $71.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S3. Le maximum est observé en automne dans les deux stations. A -30cm, ces flux continuent de diminuer avec des valeurs entre 14.9 et $36.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S1 et entre 0 et $41.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$. Les faibles flux de bore observés durant le mois d'aout en S3 ne sont pas dus à une diminution de la concentration en bore mais plutôt à l'absence de drainage hydrique durant cette période. Enfin, à -60cm, les flux de drainage varient entre $6.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ durant le mois de juillet et $32.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ durant le mois de février.

L'évolution des flux avec la profondeur affiche une tendance similaire à celle des concentrations présentées en figure V-7, à savoir une diminution des flux en été et automne et une augmentation durant les mois d'hiver et de printemps dans la couche la plus superficielle du sol S1 (0-10cm) (fig V-16). Le reste du profil affiche une tendance à la diminution, quelle que soit la saison considérée, mettant ainsi en évidence une forte consommation de bore par les plantes le long du profil de sol. Cette dernière est majoritairement localisée dans l'horizon 0-30cm. En S3, l'horizon 0-10cm affiche également deux tendances opposées avec une diminution des flux en été et hiver tandis qu'aucune différence n'est observée durant le printemps et l'automne. Ces tendances opposées se répètent entre -10 et -30 cm puisque les flux hivernaux et estivaux affichent une augmentation des flux tandis que les flux automnaux et printaniers affichent une consommation de bore.

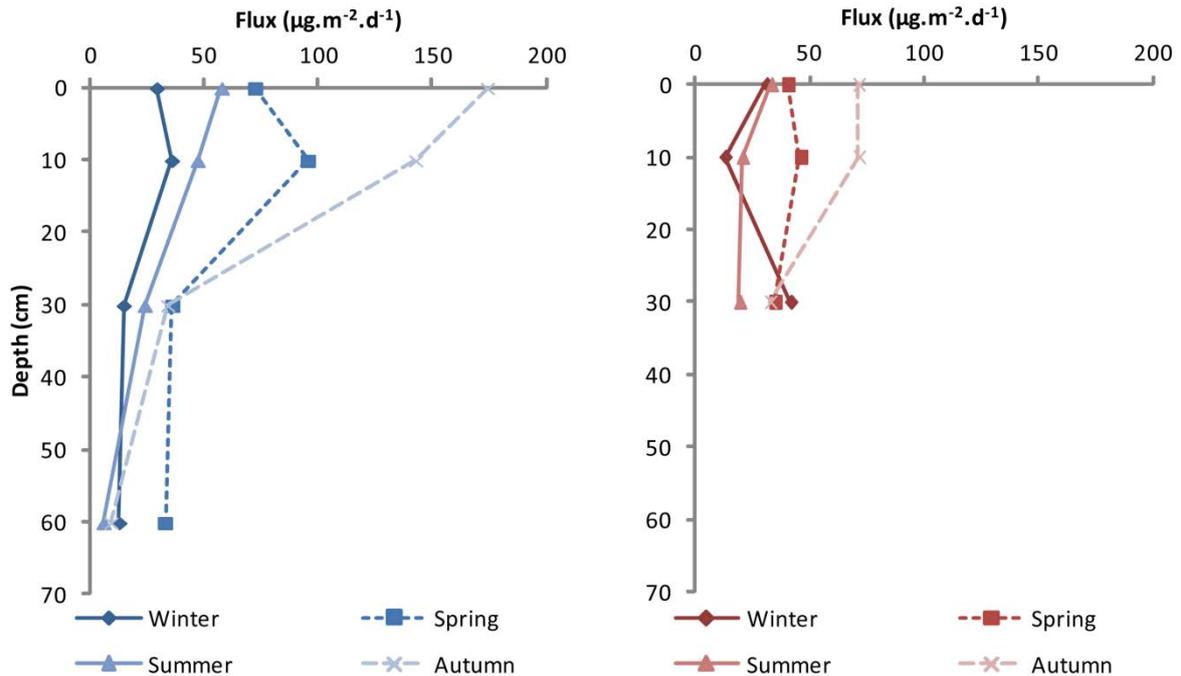


Figure V-16 : profil hydrique des flux de bore au sein des solutions de drainage échantillonnées à 4 profondeurs différentes : humus, -10cm, -30cm et -60cm. Ces solutions ont été échantillonnées à 4 saisons sur la station 1 (en bleu, à gauche) et 3 (en rouge, à droite) durant l'année 2012.

Les compositions isotopiques affichent globalement une tendance à la diminution avec la profondeur, peu importe la station considérée, reflétant l'augmentation avec la profondeur de la contribution relative du flux d'altération dans les solutions de sol (Fig V-7). Il est néanmoins intéressant de noter que les horizons marqués par une diminution significative des concentrations en bore ne montrent pas de larges variations isotopiques. Ceci indique que le ou les processus responsables de cette diminution n'induisent pas de fractionnement isotopique important ce qui exclut les processus d'adsorption et/ou de coprécipitation (Lemarchand et al., 2012; Lemarchand et al., 2005; Tossell, 2006). Cette observation a déjà été faite par Cividini et al. (2010) dans les sols forestiers du bassin versant du Strengbach et a conduit ces auteurs à suggérer que l'absorption de bore par la végétation doit s'accompagner d'un très faible fractionnement isotopique dont la valeur absolue doit être inférieure à 5‰. A cette observation s'ajoute la saisonnalité de la consommation de bore, en accord avec le cycle végétatif de la plante, ce qui impliquerait que la diminution des flux de bore serait alors majoritairement le fait d'un prélèvement racinaire. Puisqu'aucun fractionnement

isotopique significatif n'est observé lors du prélèvement de bore par les plantes, la question se pose encore du mode d'absorption car une diminution de la concentration dans les solutions de sol implique un prélèvement actif par la plante, c'est-à-dire par un processus prélèvement sélectivement le bore. Cependant, l'absence de fractionnement isotopique est contradictoire avec ce que l'on sait des interactions du bore avec les surfaces qu'elles soient organiques ou minérales (Lemarchand et al. 2005, 2007 ; Lemarchand et al. 2015)

Au final, afin de déterminer les flux annuels de bore issu du drainage en 2012, nous avons émis l'hypothèse que chaque échantillon mesuré était représentatif de la saison durant laquelle il a été prélevé. Nous obtenons ainsi un flux intégré sur l'année de drainage de l'humus de 249 g.ha⁻¹.an⁻¹ en S1 et de 150 g.ha⁻¹.an⁻¹ en S3. A -10cm, ces flux diminuent dans les deux stations et varient entre 214 g.ha⁻¹.an⁻¹ en S1 et 94 g.ha⁻¹.an⁻¹ en S3. Nous observons ensuite une forte consommation de bore en S1 entre -10cm et -30cm puisque les flux de bore diminuent de près de 65% avec 72 g.ha⁻¹.an⁻¹ drainés à -30cm. Cette tendance ne se retrouve pas en S3 puisque le flux annuel augmente légèrement jusqu'à 113 g.ha⁻¹.an⁻¹. Enfin, nous obtenons un flux à la base du profil de 52 g.ha⁻¹.an⁻¹ en S1. La majeure partie du système racinaire de S1 étant situé au entre 0 et -60cm, nous considérons que ce flux est exporté hors du système.

3.2.4 Prélèvement racinaire

Le flux de prélèvement racinaire peut être déterminé indirectement par l'équation suivante :

$$\Phi_{\text{prélèvement}} = \Delta_{\text{biomasse pérenne}} + \Phi_{\text{recreation}} + \Phi_{\text{chute litière}} \quad \text{Eq V - 6}$$

Avec $\Phi_{\text{prélèvement}}$, le flux de bore issu du prélèvement racinaire en g.ha⁻¹.an⁻¹, $\Delta_{\text{biomasse pérenne}}$, le flux de bore issu de l'accroissement de biomasse pérenne en g.ha⁻¹.an⁻¹, $\Phi_{\text{recreation}}$, le flux de bore issu de la récréation des feuilles et du ruissellement de tronc en g.ha⁻¹.an⁻¹ et $\Phi_{\text{chute litière}}$, le flux de bore issu de la chute de litière en g.ha⁻¹.an⁻¹. Ce dernier se détermine sur une année complète car prélèvement et récréation sont des phénomènes ayant lieu à différentes saisons. En prenant en compte les différents

flux déterminés dans les paragraphes précédents, nous obtenons un prélèvement de $250 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ en S1 et de $188 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ en S3. La composition isotopique de ce dernier est difficile à déterminer puisque les zones de prélèvement changent avec la saison et la ressource en eau. De plus, ce processus peut être amené à fractionner les isotopes du bore. Par conséquent, pour bien comprendre la contribution des flux au sein du sol, un modèle incluant les compositions isotopiques est nécessaire.

3.2.5 *Minéralisation de l'humus*

Les flux de drainage intègrent le bore issu de plusieurs sources et mécanismes (apports atmosphériques, récrétion, ruissellement de tronc, altération, prélèvement par les racines...) dont il est important de déterminer les contributions respectives. Certains de ces flux, comme l'altération ou le prélèvement par les racines, ne sont pas facilement accessibles par des mesures directes car diffus le long du profil. Cependant, la couche d'humus est principalement composée de matière organique. Nous pouvons donc considérer que les flux de bore drainés depuis cette couche n'intègrent que 3 composantes : les apports atmosphériques, les échanges avec la canopée et la minéralisation de la matière organique. Ainsi, en émettant l'hypothèse qu'aucun prélèvement racinaire n'a lieu au sein de ce compartiment, alors nous pouvons calculer les flux de bore issu de la minéralisation de la matière organique d'après l'équation V-7

$$\Phi_{MO} = \Phi_{0cm} - (\Phi_{TF} + \Phi_{SF}) \quad \text{Eq V - 7}$$

Avec Φ_{MO} , Φ_{0cm} , Φ_{TF} et Φ_{SF} respectivement les flux de bore issus de la minéralisation de matière organique, des solutions de drainage à 0cm, des pluviolessivats et des ruissellements de tronc. Ainsi, les flux de bore issus de la minéralisation de l'humus varient entre 14.3 à $99.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S1 ($x = 40.0 \pm 24.8 \mu\text{g m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$, 1σ , $n=13$, Fig 12) et de 7.2 à $46.9 \mu\text{g m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en S3 ($x = 22.0 \pm 10.3 \mu\text{g m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$, 1σ , $n=13$, Fig 12). En appliquant ces hypothèses aux compositions isotopiques, nous obtenons l'équation V-8

$$\delta^{11}B_{MO} = \frac{\phi_{0cm} \times \delta^{11}B_{0cm} - (\phi_{TF} \times \delta^{11}B_{TF} + \phi_{SF} \times \delta^{11}B_{SF})}{\phi_{MO}} \quad Eq V - 8$$

Avec $\delta^{11}B_{MO}$, $\delta^{11}B_{0cm}$, $\delta^{11}B_{TF}$ et $\delta^{11}B_{SF}$, respectivement les compositions isotopiques de la minéralisation de matière organique, des solutions de drainage à 0cm, des pluviollessivats et des ruissellements de tronc. De nettes variations au cours du temps sont observées entre les deux stations (fig V-17). Ainsi, les valeurs de $\delta^{11}B$ restent stables en S1 à 15‰ tout au long de l'année avant de diminuer à 8.5‰ durant le mois d'octobre. En revanche, les valeurs de $\delta^{11}B$ de S3 augmentent entre hiver (24.8‰) et printemps (34.2‰) avant de diminuer en été. Les valeurs restent globalement stables entre été et automne (23.0 – 29.0‰). A l'exception du mois d'octobre, on voit que les compositions isotopiques du bore minéralisé sont relativement proches des solutions de pluviollessivats à l'exception des solutions du mois d'octobre.

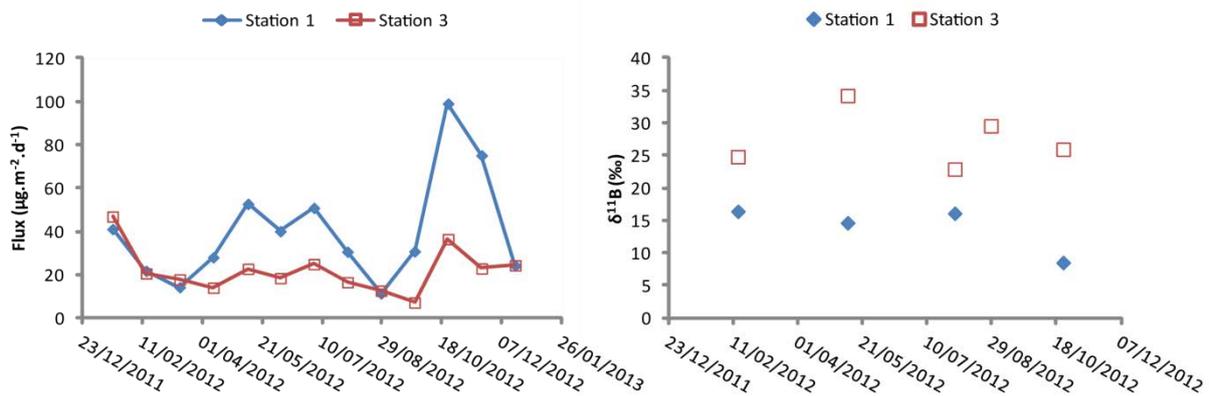


Figure V-17 : Evolution annuelle du flux de bore calculé (Eq V-7 et V-8) issu de la minéralisation de l'humus et compositions isotopiques associées en station S1 et S3.

A partir de là, nous pouvons réaliser un bilan de masse au niveau de l'humus. Le stock de bore est la résultante d'un bilan entre les apports via la litière et les sorties via la minéralisation. On voit alors qu'en S1, nous ne sommes pas, sur l'année 2012, dans un système stationnaire puisque pour 45 g.ha⁻¹.an⁻¹ apportés par les litières, 146 g.ha⁻¹.an⁻¹ sont produits par minéralisation. Cette surminéralisation provoque l'évacuation de 57% du bore stocké dans l'humus sur la seule année

2012. A l'inverse, la station S3 affiche un système stationnaire puisque la production de bore par minéralisation ($80 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) est compensée par les apports via la litière ($72 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). Si nous nous intéressons aux compositions isotopiques, nous observons en premier lieu que la minéralisation de la matière organique libère du bore enrichi en ^{11}B par rapport à l'humus ou encore au flux de litière. Dans un second temps, les larges variations de compositions isotopiques du flux de minéralisation en S1 peuvent s'expliquer par l'épuisement du stock de bore au sein de l'humus. En effet, cet épuisement provoquerait la minéralisation de l'humus déjà en place avec une composition isotopique basse (2.9‰). Au final, la minéralisation de la matière organique, à l'instar des phénomènes de récrétion, fractionnerait les isotopes du bore en favorisant la dissolution du ^{11}B .

Toutefois, le phénomène de minéralisation de matière organique n'est pas confiné à la seule couche d'humus puisque la matière organique est encore présente à plus de 7% dans les 10 premiers centimètres des sols en S1 et S3. Déterminer cette fraction du flux est compliqué puisque cette zone du sol est également le siège d'autres mécanismes tels que l'altération, l'adsorption ainsi qu'un important prélèvement racinaire.

3.2.6 *Altération et minéralisation dans le sol*

Pour déterminer la contribution des différents flux ayant lieu au sein des solutions de sol, l'utilisation des compositions isotopiques en bore constitue un outil performant. En effet les larges différences de compositions isotopiques entre les végétaux et les minéraux de sol de Montiers nous permettent de déterminer l'intensité des flux d'altération et de prélèvement par la végétation suivant le modèle proposé par Cividini et al. (2010) qui suppose que les variations de flux de bore entre deux niveaux de sol sont la résultante d'une compétition entre absorption racinaire et altération. Néanmoins, afin de prendre en compte la minéralisation de la matière organique du sol, nous posons de nouvelles hypothèses. Les compositions isotopiques du bore issu de la minéralisation de l'humus varient globalement entre 15 et 20‰ en station 1 et entre 25 et 30‰ en station 3. Ces compositions isotopiques sont très proches de celles des solutions de sol (en grande partie parce que

le bore des solutions de sol provient du cycle biologique). Ainsi le flux lié à la végétation est le bilan net (somme algébrique) des flux de bore prélevés par les racines et restitués par minéralisation de la matière organique morte. Ainsi, une valeur positive du flux lié à la végétation traduit une absorption majoritaire alors qu'un flux négatif traduit une prépondérance du flux de minéralisation de l'humus. Cette approximation induit certes une erreur mais qui reste cependant faible au regard de la forte différence de composition isotopique entre les sources minérales du sol et la végétation. À l'état stationnaire, moyenne sur le long terme, ce flux de prélèvement doit correspondre à l'accroissement de biomasse pérenne (Fig V-18).

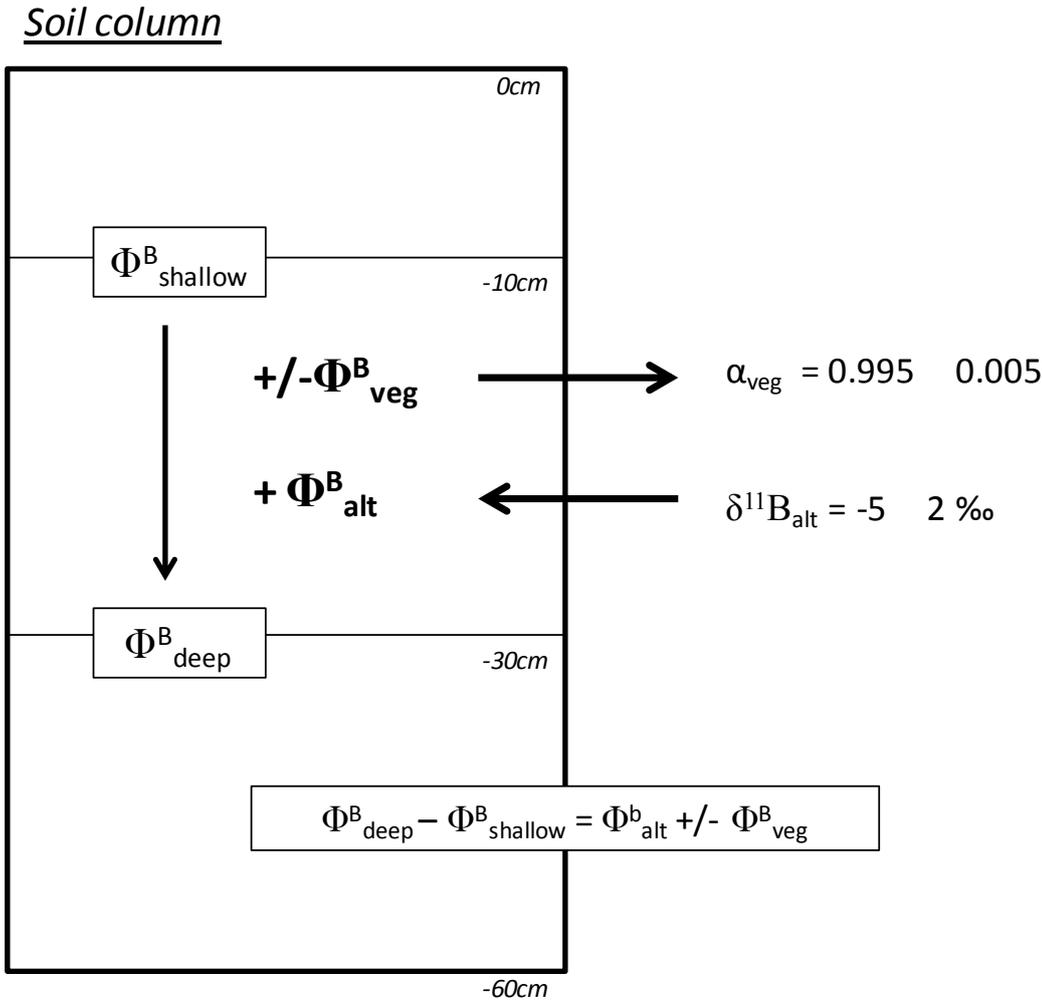


Figure V-18 : Modèle schématique du système sol-plante (d'après Cividini et al, 2010)

Ainsi, l'équation de bilan de masse de bore s'écrit de la manière suivante pour chaque horizon de sol :

$$\Phi_{deep}^B - \Phi_{shallow}^B = \Phi_{alt}^B + /- \Phi_{veg}^B \quad Eq V - 9$$

Avec Φ_{deep}^B , la masse de bore en sortie de la couche de sol considérée, $\Phi_{shallow}^B$, la masse de bore en entrée de la couche de sol considéré, Φ_{alt}^B et Φ_{veg}^B , respectivement les masses de bore issues de l'altération des minéraux du sol ou consommées par absorption racinaire. Cette équation peut être réécrite pour les flux et compositions isotopiques comme suit :

$$R_{deep} - R_{shallow} = \frac{\Phi_{alt}^B}{\Phi_{deep}^B} \times (R_{alt} - R_{shallow}) + /- \frac{\Phi_{veg}^B}{\Phi_{deep}^B} \times (\alpha_{veg} - 1) \times R_{shallow} \quad Eq V - 10$$

Avec R et Φ , respectivement les rapports isotopiques et flux des compartiments cités précédemment. Ce modèle est toutefois basé sur plusieurs hypothèses :

- La forte consommation de bore observée dans les flux de drainage de printemps en S1 entre -10cm et -30cm (65% du bore consommé) n'est pas accompagnée de larges variations de composition isotopique ($\Delta^{11}B = 1.4\text{‰}$). Ceci tend à nous indiquer que le prélèvement racinaire ne fractionne pas ou peu les isotopes du bore sur le site de Montiers. Le coefficient de fractionnement est donc fixé comme variable entre 0.995 et 1.000.
- Nous faisons également l'hypothèse qu'aucun fractionnement isotopique n'est associé à la libération du bore lors de l'altération des minéraux des sols. Néanmoins, afin de prendre en compte la variabilité, certes restreinte, des compositions isotopiques du bore dans les sols des stations 1 et 3 nous imposons $R_{alt} = -5\pm 2\text{‰}$.
- Les compositions isotopiques du bore issu de la minéralisation de l'humus varient globalement entre 15 et 20‰ en station 1 et entre 25 et 30‰ en station 3. Ces compositions isotopiques sont très proches de celles des solutions de sol (en grande partie parce que le bore des solutions de sol provient du cycle biologique). Ainsi le flux lié à la végétation est le

bilan net (somme algébrique) des flux de bore prélevé par les racines et restitué par minéralisation de la matière organique morte. Ainsi, une valeur positive du flux lié à la végétation traduit une absorption majoritaire alors qu'un flux négatif traduit une prépondérance du flux de minéralisation de l'humus. Cette approximation induit certes une erreur mais qui reste cependant faible au regard de la forte différence de composition isotopique entre les sources minérales du sol et la végétation. À l'état stationnaire, moyenne sur le long terme, ce flux de prélèvement doit correspondre à l'accroissement de biomasse pérenne.

➤ détermination du fractionnement isotopique lors du prélèvement (α_{veg})

La première étape de ce modèle est de tester la sensibilité du modèle à la valeur du fractionnement isotopique engendré par le prélèvement racinaire végétation α_{veg} . Pour ce faire, il faut résoudre le système composé des équations V-9 et V-10 et déterminer quelle valeur de α_{veg} conduit à la détermination d'un flux annuel de prélèvement racinaire similaire à celui calculé par l'équation V-6 sur l'intégralité du profil des solutions de sol. Une valeur de $\alpha_{veg} = 0.995$ fournit un flux annuel de prélèvement de $319 \pm 52 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en S1 et $105 \pm 22 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en S3 tandis qu'une valeur de $\alpha_{veg} = 1.000$ (absence de fractionnement isotopique) fournit des valeurs de $266 \pm 39 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en S1 et $93 \pm 25 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en S3. Ainsi, l'absence de fractionnement isotopique lors du prélèvement ($\alpha_{veg} = 1.000$) fournit un flux annuel de prélèvement en accord avec l'équation V-6 en S1. Néanmoins, le flux annuel de prélèvement de bore modélisé en S3 est systématiquement inférieur à la valeur calculée via l'équation V-6. Pour expliquer ces différences, il faut s'intéresser à l'évolution du prélèvement racinaire durant l'année. Ainsi, ce dernier s'est réalisé à des profondeurs supérieures à 30cm, au sein même de la roche mère calcaire. La profondeur des plaques lysimétriques de la station S3 n'est donc pas suffisante pour évaluer l'intégralité du flux de prélèvement en S3. Néanmoins, nous retiendrons une valeur de $\alpha_{veg} = 1.000$ pour la modélisation des flux au sein des sols. Ce modèle a été appliqué aux quatre dates de prélèvement utilisées dans cette étude et les résultats sont illustrés en figure V-19 Les ellipses correspondent aux erreurs propagées par les erreurs analytiques ainsi que les

inconnues du modèle (principalement R_{alt} dans notre cas de figure) calculées à partir d'une simulation de Monte-Carlo ($N_{tirages} = 10000$).

➤ Flux d'altération

Le modèle permet de calculer un flux moyen issu de l'altération de $10.5 \pm 1.4 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en S1 et de $6.9 \pm 1.6 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en S3. A l'échelle annuelle, le flux d'altération est 70% plus important en S1 qu'en S3 avec des valeurs respectives de 41 ± 5 et $24 \pm 6 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Le flux de minéralisation organique entre 0 et -10cm varie entre $21 \pm 8 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ en S1 et $27 \pm 4 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ en S3 et viennent ainsi compléter le flux global de bore issu de la minéralisation à $167 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et $107 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ en S3 (fig V-19).

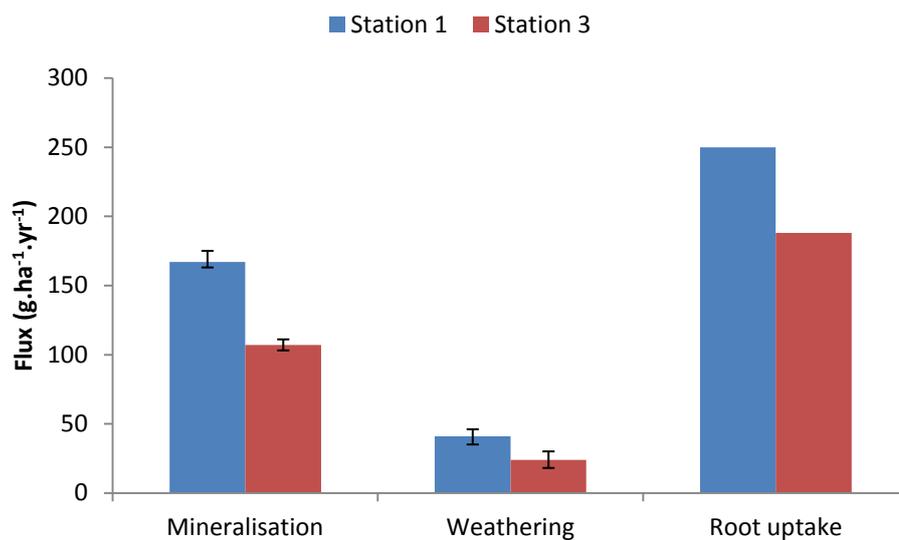


Figure V-19 : Flux annuels de minéralisation, d'altération et de prélèvement des stations 1 (en bleu) et 3 (en rouge).

A partir de ces données, nous pouvons réaliser un bilan de masse au niveau des solutions de sol. Ces dernières sont alimentées par le flux d'altération, de minéralisation, de récréation foliaire ainsi que par les apports atmosphériques. En revanche, les sorties du réservoir sont assurées par le flux de drainage en profondeur ainsi que par le prélèvement racinaire. Ainsi, en S1, les entrées représentent $312 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ tandis que les sorties représentent $302 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Au vu des hypothèses réalisées durant ce chapitre afin d'obtenir des flux annuels, nous pouvons considérer que les flux de bore

sortant du système sont compensés par les flux entrant, ce qui place le réservoir de bore des solutions de sol à l'état stationnaire. Effectuer ce bilan en S3 est plus délicat puisque, comme dit précédemment, une partie du prélèvement racinaire se fait à une profondeur dépassant celle des plaques lysimétriques, ce qui rend impossible une évaluation précise du flux de drainage hors du système. Par conséquent, pour déterminer ce dernier, nous émettons dans un premier temps l'hypothèse que les solutions de sol sont à l'état stationnaire en S3. De plus, nous supposons que le flux de bore issus de l'altération des carbonates (<30cm de profondeur) est négligeable, ce qui est acceptable au vu de la concentration en bore de la roche mère (8 ppm). Ainsi, les flux d'entrées du système « solution de sol » sont évalués à $202 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$. Pour compenser ces derniers, le flux de drainage doit impérativement être de $14 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ à la base du profil. Au final, on voit que près de 80% du bore des solutions de sol de la station S1 sont prélevés tandis que plus de 90% sont prélevés en S3.

Les flux de bore et compositions isotopiques annuels ayant lieu au sein des sols de Montiers sont résumés en figure V-20.

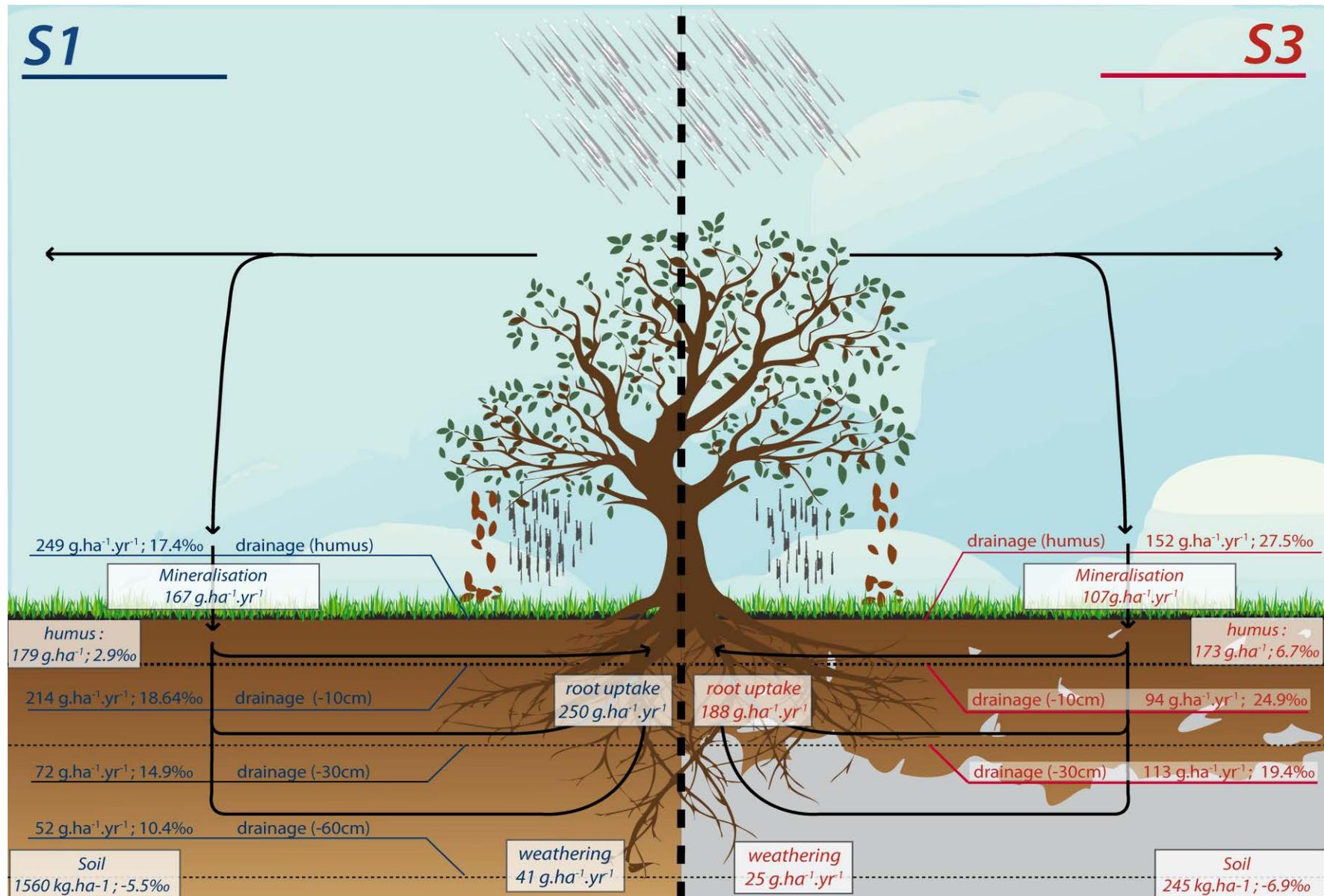


Figure V-20 : récapitulatif des flux annuels de bore au sein des sols des stations S1 (en bleu, à gauche) et S3 (en rouge, à droite).

3.3 Cycle biogéochimique du bore : bilans, conclusions et perspectives

Le cycle biologique est le moteur du bore à l'échelle de l'écosystème avec des flux supérieurs aux flux externes d'un facteur 5 dans les deux stations. Au sein de ce cycle, c'est bien la minéralisation de la matière organique qui constitue le moteur du bore avec un flux représentant entre 57 et 67% du prélèvement racinaire et par conséquent, le flux le plus important du cycle, toutes stations confondues. Ceci se traduit par un cycle biologique plus actif en S3 qu'en S1 puisque 90% du bore issu de ce dernier est réabsorbé au niveau racinaire tandis que le taux de recyclage n'est que de 80% en S1. Cette différence se traduit à plusieurs niveaux du cycle biologique et dans un premier temps de manière quantitative puisque les stocks et flux de bore sont nettement supérieurs en S1 qu'en S3 à l'exception du bore issu de la chute de litière, supérieur en S3 ainsi que le stock de bore au sein de l'humus, similaire dans les deux stations. Le prélèvement racinaire ainsi que l'immobilisation annuelle de biomasse sont plus importants en station 1 de respectivement 30% et 90%. Au niveau qualitatif, la forme sous laquelle le bore est recyclé diffère également puisque tandis que mettant ainsi en évidence une fraction de bore labile plus importante en S1 qu'en S3. Le potassium est également un élément extrêmement labile au sein des feuilles de hêtres et, bien que cette différence inter-station ne se retrouve pas sur K, il serait intéressant de comparer l'évolution de ces deux éléments au sein de l'humus sur le long terme. Il est intéressant de noter que le bore est considéré comme étant limitant lorsque la concentration en bore dans les feuilles est inférieure à 30ppm. Ainsi, tandis que les feuilles de S1 ne montrent pas de carence, celles de S3 se situent en limite de carence. Parallèlement, nous observons que dans le cas de S3, le cycle biologique tend à recycler le bore sous une forme solide, ce qui augmenterait son temps de résidence dans le système.

Ces différences se traduisent à l'échelle du cycle biogéochimique puisque l'on voit que la quantité de bore prélevée par la végétation est plus importante que la quantité de bore drainé à l'extérieur du sol d'un facteur 5 en S1 et de plus d'un ordre de grandeur en S3. Ceci va se traduire par un temps de résidence deux fois plus long en S3 qu'en S1. Nous observons également des différences

au niveau des flux d'altération modélisés qui sont plus importants en S1 à hauteur de 70%, mettant ainsi en évidence que le taux de renouvellement du bore contenu dans les solutions du sol S1 est plus important qu'en S3. Ainsi, lorsque nous réalisons un bilan à l'échelle du cycle biogéochimique en 2012 nous observons que les apports en S1 représentent $74 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ (altération + apports atmosphériques) tandis que les sorties (drainage + exportation de biomasse) représentent $85 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$. S1 ne serait donc pas à l'état stationnaire et tendrait donc à perdre du bore avec le temps si ces apports restent constants dans le temps. Concernant S3, les apports au système sont plus faibles et représentent $57 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ tandis que les sorties ne représentent que $33 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$. S3 ne serait donc pas non plus à l'état stationnaire et accumulerait du bore durant l'année 2012. Il est possible que cette différence soit directement reliée au flux de minéralisation de la matière organique et par conséquent, au cycle biologique. En effet, une très forte sur-minéralisation apparente est observée en station S1 puisque la couche d'humus a produit, durant l'année 2012, 3 fois plus de bore qu'il lui en a été apporté par la chute de litière. Ce dernier n'est par conséquent pas à l'état stationnaire sur l'année 2012 avec une perte de plus de 50% de son stock. La couche de litière en station S3 semble être plus proche de l'équilibre, avec un flux de minéralisation compensé par les apports de litière. Il est toutefois possible, vu le temps de résidence de la litière dans un écosystème forestier, que l'état stationnaire d'un humus s'établisse sur plusieurs années. Il se peut que les variations de taux de minéralisation d'une année à l'autre influent, de manière temporaire, sur l'état stationnaire de l'écosystème. De plus, ce bilan ne prend pas en compte les apports de bore sous la forme de rémanents d'exploitation. En effet, à ce stade de la révolution forestière, les gestionnaires pratiquent des éclaircies tous les 7 ans. Comme dit précédemment, seules les branches au diamètre inférieur à 7 cm ainsi que les feuilles sont laissés sur place. De telles variations ne permettent pas d'établir un temps de résidence de bore au sein de l'humus sur la base de la seule année 2012.

Concernant les compositions isotopiques, nous avons pu mettre en évidence que le cycle biologique semble être moteur de plusieurs fractionnements qui dans un cas, vont favoriser l'intégration de l'isotope léger (formation de biomasse pérenne) tandis que d'autres mécanismes

vont favoriser l'isotope lourd (récréation, minéralisation). Il est intéressant de noter que, malgré l'absence d'un système suffisamment contraint pour fournir des valeurs précises, ces coefficients de fractionnement semblent être similaires dans les deux stations. Néanmoins, nous observons tout de même une nette différence de compositions isotopiques entre les deux stations, peu importe le compartiment considéré. Ainsi, S3 affichent systématiquement des valeurs enrichies en ^{11}B comparé à S1 et ce, malgré un contexte identique (conditions climatiques, essence, âge de peuplement, compositions isotopiques et concentrations du sol similaires). A cela s'ajoute une observation commune aux deux stations puisque la composition isotopique de la végétation est supérieure à celle du sol duquel elle dérive de 3.9‰ en S1 et 10.1‰ en S3. La composition isotopique de la biomasse pérenne intégrant une longue période de fonctionnement de l'écosystème, nous suspectons que cette différence soit plutôt le résultat d'une évolution du système différente liée interactions sol-plante ainsi qu'un fonctionnement physiologique différent que cette étude nous ont permis de contraindre. Une piste de réflexion pourrait être liée au facteur légèrement limitant du bore dans la station S3. Ceci serait dû à des apports externes moins importants qui provoquerait alors une intensification du taux de recyclage et, *a fortiori*, du cycle biologique afin palier à cette insuffisance et maintenir le bore dans le système.

Table V-7 : Flux annuels et compositions isotopiques en bore des différents flux, compartiments et mécanismes du cycle biogéochimique de Montiers en station 1 (alocrisol) et 3 (rendisol)

Compartiment	Station 1				Station 3			
	Stocks	$\delta^{11}\text{B}$	Flux	$\delta^{11}\text{B}$	Stocks	$\delta^{11}\text{B}$	Flux	$\delta^{11}\text{B}$
	g.ha^{-1}	‰	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	‰	g.ha^{-1}	‰	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	‰
Sol	1,6E+06	-5,5	-	-	2,5E+05	-6,9	-	-
Peuplement forestier	777	-1,6	-	-	688	3,2	-	-
Apports atmosphériques	-	-	32	11,3	-	-	32	11,3
<i>-Dissous</i>	-	-	17	21,7	-	-	17	21,7
<i>-Particulaires</i>	-	-	15	-0,3	-	-	15	-0,3
Pluiolessivats	-	-	93	24,2	-	-	65	28,5
Ruissellement de tronc	-	-	11	23,9	-	-	6	31,2
Chute de litière	-	-	45	7,3	-	-	72	17,3
Drainage								
<i>-0cm</i>	-	-	249	17,4	-	-	152	27,5
<i>-10cm</i>	-	-	214	18,6	-	-	94	24,9
<i>-30cm</i>	-	-	72	14,9	-	-	113	19,4
<i>-60cm</i>	-	-	52	10,4	-	-	14*	-
Récrétion	-	-	87	24,6	-	-	54	30,8
Minéralisation MO	-	-	167	-	-	-	107	-
Altération	-	-	41	-	-	-	24	-
Exportation biomasse	-	-	33	-	-	-	19	-
Prélèvement	-	-	250	-	-	-	188	-
Immobilisation	-	-	118	-	-	-	62	-

* flux de drainage calculé à la base du profil (profondeur inconnue)

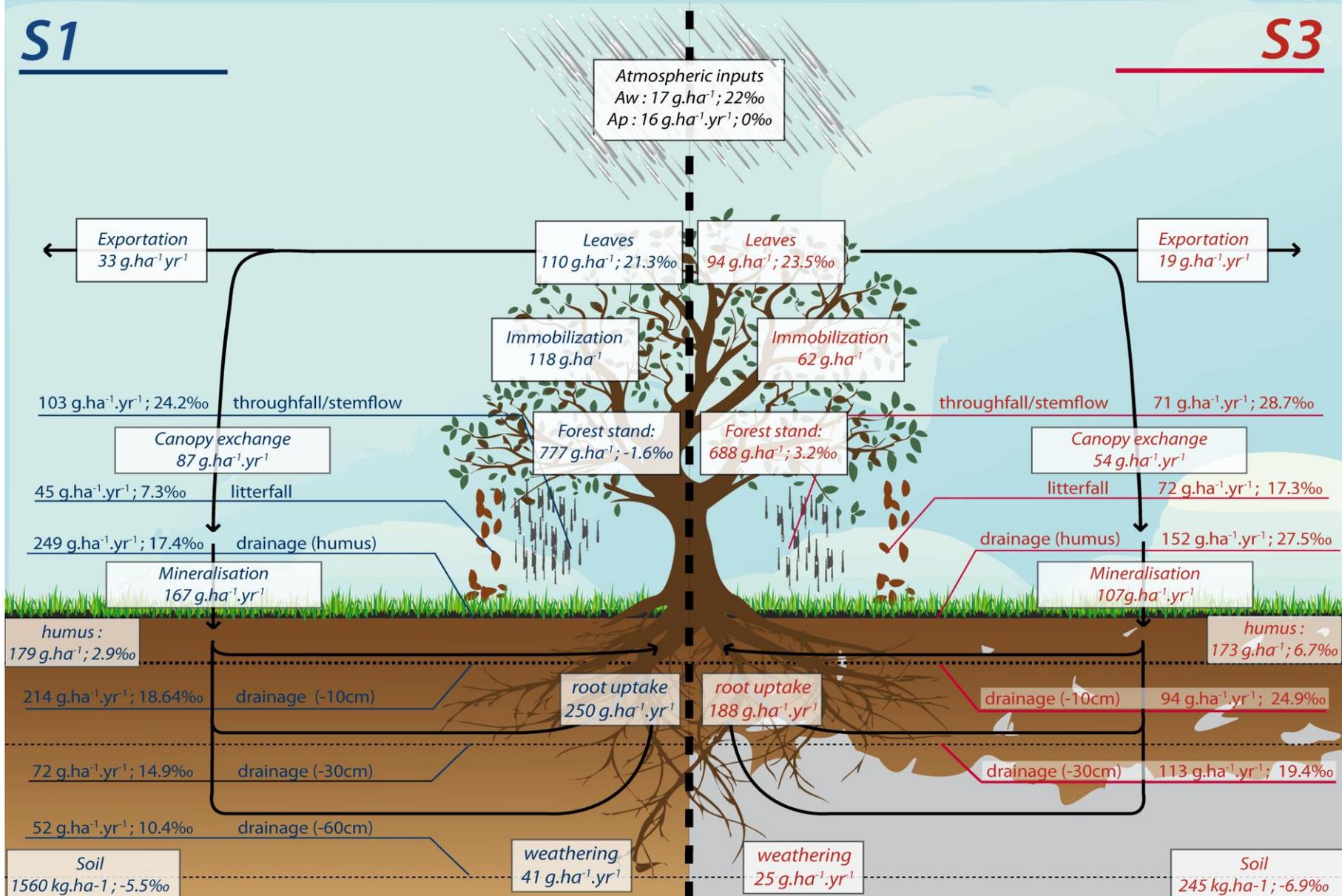


Figure V-21 : cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes en stations 1 (en bleu, à gauche) et 3 (e rouge, à droite)

Bibliographie

- Alexandre, A., Meunier, J. D., Colin, F., and Koud, J. M., 1997, Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 3, p. 677-682.
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R., and Pierret, M. C., 2010, From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 11, p. 3143-3163.
- Cornelis, J. T., Delvaux, B., Cardinal, D., Andre, L., Ranger, J., and Opfergelt, S., 2010, Tracing mechanisms controlling the release of dissolved silicon in forest soil solutions using Si isotopes and Ge/Si ratios: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 14, p. 3913-3924.
- Guéguen, F., Stille, P., Geagea, M. L., Perrone, T., and Chabaux, F., 2012, Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring—Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing: *Chemosphere*, v. 86, no. 6, p. 641-647.
- Guéguen, F., Stille, P., and Millet, M., 2011, Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence: *Chemosphere*, v. 85, no. 2, p. 195-202.
- Goldberg, S., 1997, Reactions of boron with soils: *Plant and Soil*, v. 193, no. 1-2, p. 35-48.
- Goldberg, S., and Su, C., 2007, New advances in boron soil chemistry, *Advances in plant and animal boron nutrition*, Springer, p. 313-330.
- Harder, H., 1974, Boron, *Handbook of geochemistry*.
- Lehto, T., 1995, BORON RETENTION IN LIMED FOREST MOR: *Forest Ecology and Management*, v. 78, no. 1-3, p. 11-20.
- Lehto, T., Lavola, A., Julkunen-Tiitto, R., and Aphalo, P. J., 2004, Boron retranslocation in Scots pine and Norway spruce: *Tree Physiology*, v. 24, no. 9, p. 1011-1017.
- Lehto, T., and Malkonen, E., 1994, EFFECTS OF LIMING AND BORON FERTILIZATION ON BORON UPTAKE OF PICEA-ABIES: *Plant and Soil*, v. 163, no. 1, p. 55-64.
- Lemarchand, D., Cividini, D., Turpault, M. P., and Chabaux, F., 2012, Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water-rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 98, p. 78-93.
- Lemarchand, D., Jacobson, A. D., Cividini, D., & Chabaux, F. (2015). The major ion, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and $\delta^{11}\text{B}$ geochemistry of groundwater in the Wyodak-Anderson coal bed aquifer (Powder River Basin, Wyoming, USA). *Comptes Rendus - Geoscience*.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2005, Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 14, p. 3519-3533.
- Lemarchand, E., Schott, J., & Gaillardet, J. (2007). How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letter*, 260, 277–296.
- Li, J. W., Richter, D. D., Mendoza, A., and Heine, P., 2008, FOUR-DECADE RESPONSES OF SOIL TRACE ELEMENTS TO AN AGGRADING OLD-FIELD FOREST: B, MN, ZN, CU, AND FE: *Ecology*, v. 89, no. 10, p. 2911-2923.
- Neal, C., 1997, Boron water quality for the Plynlimon catchments: *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 1, no. 3, p. 619-626.
- Noireaux, J., Gaillardet, J., Sullivan, P. L., and Brantley, S. L., 2014, Boron Isotope Fractionation in Soils at Shale Hills CZO: *Procedia Earth and Planetary Science*, v. 10, p. 218-222.
- Rose, E. F., Chaussidon, M., and France-Lanord, C., 2000, Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, no. 3, p. 397-408.

- Rosner, M., Pritzkow, W., Vogl, J., and Voerkelius, S., 2011, Development and validation of a method to determine the boron isotopic composition of crop plants: *Analytical Chemistry*, v. 83, no. 7, p. 2562-2568.
- Roux, P., Lemarchand, D., Hughes, H. J., and Turpault, M.-P., 2015, A Rapid Method for Determining Boron Concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in Vegetation Samples after Microwave Digestion and Cation Exchange Chemical Purification: *Geostandards and Geoanalytical Research*, p. n/a-n/a.
- Schmitt, A. D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., and Chabaux, F., 2012, Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 344, no. 11-12, p. 704-722.
- Shigihara, A., Matsumoto, K., Sakurai, N., and Igawa, M., 2008, Leaching of cell wall components caused by acid deposition on fir needles and trees: *Science of the Total Environment*, v. 398, no. 1-3, p. 185-195.
- Spivack, A. J., Palmer, M. R., and Edmond, J. M., 1987, The sedimentary cycle of the boron isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, no. 7, p. 1939-1949.
- Tossell, J. A., 2006, Boric acid adsorption on humic acids: Ab initio calculation of structures, stabilities, ^{11}B NMR and $^{11}\text{B},^{10}\text{B}$ isotopic fractionations of surface complexes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 20, p. 5089-5103.

Chapitre VI

Modélisation du
système sol-plante

Plusieurs questions subsistent quant au cycle biogéochimique du bore dans les écosystèmes forestiers à savoir :

- Comment expliquer que la composition isotopique de la végétation soit systématiquement plus haute que les minéraux du sol dont elle dépend sans pour autant qu'il n'y ait de fractionnement isotopique important lors de l'absorption par les racines ?
- Pourquoi deux peuplements, développés dans le même contexte (conditions climatiques, essence, âge de peuplement, sylviculture, compositions isotopiques et concentrations du sol similaires), affichent des compositions isotopiques du bore systématiquement différentes dans tous les compartiments de l'arbre (racines, tronc, branches et feuilles) ?

Pour répondre à ces interrogations, la première hypothèse est que le bore prélevé par les plantes provienne d'un sous-réservoir du sol. En effet, il a été montré que le bore a des compositions isotopiques très différentes suivant les sites cristallographiques dans les phyllosilicates (espaces interfoliaires facilement accessibles par l'eau poreuse ou sites tétraédriques structuraux en remplacement du Si ou du Al (Williams et al 2004 ; Voinot et al., 2013). Ainsi, des mécanismes d'altération favorisant la libération de bore de l'un ou l'autre réservoir pourrait expliquer cette différence de composition isotopique entre site.

Dans cette étude, nous proposons que l'hypothèse de plusieurs sources dans le sol ne soit pas nécessaire pour expliquer cette différence et que celle-ci soit plutôt liée à une distribution différente du bore entre les compartiments de la plante. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons établi un modèle numérique de transfert du bore dans le système sol-plante. Ce modèle est basé sur des équations de bilan de masse et isotopique qui décrivent l'évolution dans le temps des différents réservoirs du système sol-plante. Une telle approche a déjà été proposée au niveau de la zone critique (Bouchez et al., 2013; Cividini et al., 2010). Nous la développons ici pour traduire les transferts de bore entre la plante et le sol. Faire un modèle prédictif de transfert de matière entre le sol et la plante nécessite beaucoup d'informations que nous n'intégrons pas ici, telles la composition et la texture du

sol, la distribution des racines avec la profondeur, l'influence des composés organiques sur la minéralogie du sol ainsi que les différents stades de développement du peuplement. L'objectif principal est plutôt de déterminer un schéma conceptuel de distribution du bore dans les différents compartiments de l'écosystème, de le calibrer pour rendre compte de nos observations et enfin de faire des tests de sensibilité pour déterminer en quoi les variations observées entre les différents compartiments du système sol-plante ou entre différents écosystèmes peuvent nous renseigner sur le fonctionnement global de celui-ci.

4 Le modèle de transfert sol-plante

4.1 *Les compartiments*

Le modèle est divisé en trois compartiments principaux : les solutions de sol, la végétation et la matière organique en décomposition à la surface du sol. La végétation se divise en deux sous parties: les "feuilles" représentant le réservoir de biomasse saisonnière et le "bois" représentant le réservoir de biomasse pérenne (bois + écorce). Chaque compartiment est considéré comme uniforme et interagissent les uns avec les autres dans leur intégralité.

Les solutions de sol constituent le réservoir central puisqu'elles accueillent tous les flux liquides du système à savoir le flux de minéralisation, de récrétion, d'altération, d'apports atmosphériques dissous, de prélèvement ainsi que le flux de drainage.

Le prélèvement racinaire est la seule source de bore pour la végétation. Le flux de prélèvement se divise pour alimenter les réservoirs "feuilles" et "bois". Chaque année, le compartiment "feuille" retourne au sol en se divisant entre récrétion et chute de litière. De la même manière, chaque année, une fraction du bois retourne au sol sous forme de bois mort. Nous ne prenons pas en compte le transfert interne car nous manquons d'information concernant celui-ci.

La chute de litière ainsi que le bois mort alimentent le compartiment de matière organique. En se décomposant, la matière organique morte alimente les solutions de sol par le flux de minéralisation.

4.2 Equations de conservation de masse à l'état stationnaire

4.2.1 Schéma fonctionnel

Le schéma conceptuel qui sert de base au modèle est présenté en figure VI-1. L'intégralité des termes utilisés dans les équations suivantes sont définis en table V-I.

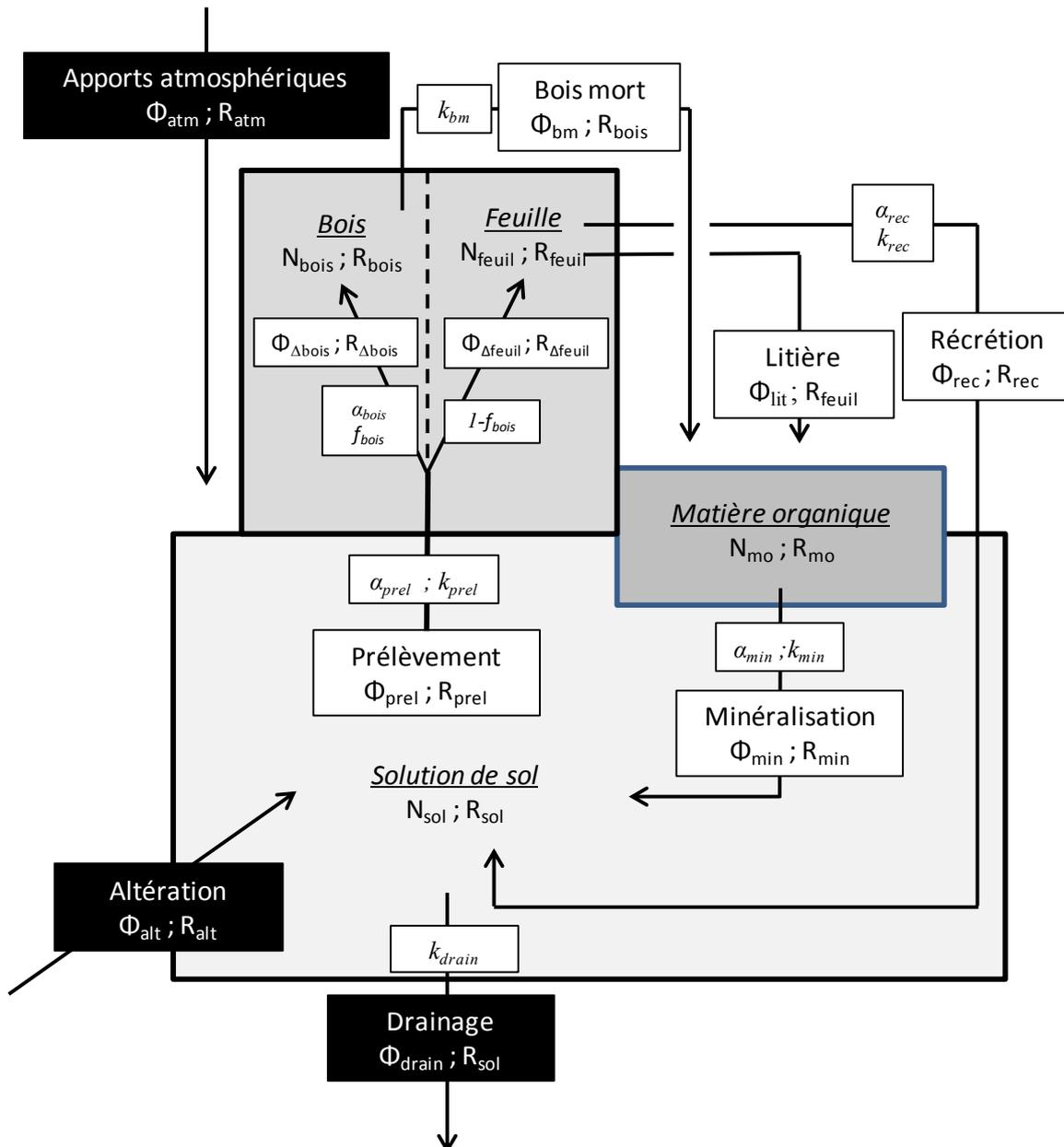


Figure VI-22 : Schéma du modèle d'évolution du système sol-plante

Table VI-1 : Résumé des symboles

flux de bore en $g.ha^{-1}.an^{-1}$	
Φ_{atm}	flux de bore issu des apports atmosphériques dissous
Φ_{alt}	flux de bore issu de l'altération des minéraux du sol
Φ_{min}	flux de bore issu de la minéralisation de la matière organique
Φ_{rec}	flux de bore issu de la récréation des feuilles
Φ_{bm}	flux de bore issu du bois mort
Φ_{lit}	flux de bore issu de la chute de litière (feuille)
Φ_{prel}	flux de bore de prélèvement racinaire
Φ_{drain}	flux de bore drainé hors du système
$\Phi_{\Delta feuille}$	fraction du flux de prélèvement allant dans les feuilles
$\Phi_{\Delta bois}$	fraction du flux de prélèvement allant dans la biomasse pérenne
Taux en an^{-1}	
k_{prel}	taux de prélèvement
k_{rec}	taux de récréation
k_{min}	taux de minéralisation
k_{drain}	taux de drainage
K_{lit}	taux de chute de litière
k_{bm}	taux de bois mort
Fraction de partage	
f_{bois}	Fraction du flux de prélèvement dirigé vers la biomasse pérenne
Stock de bore en $g.ha^{-1}$	
N_{sol}	quantité de bore dans le compartiment solutions de sol
N_{MO}	quantité de bore dans le compartiment matière organique
N_{bois}	quantité de bore dans le compartiment bois
$N_{feuille}$	quantité de bore dans le compartiment feuille
$N_{satfeuille}$	quantité maximale de bore que peut contenir le compartiment feuille
$N_{satbois}$	quantité maximale de bore que peut contenir le compartiment bois
Rapport isotopique	
R_{sol}	rapport isotopique des solutions de sol
R_{atm}	rapport isotopique des apports atmosphériques dissous
R_{alt}	rapport isotopique du flux d'altération
R_{min}	rapport isotopique du flux de minéralisation
R_{rec}	rapport isotopique du flux de récréation
R_{prel}	rapport isotopique du flux de prélèvement
R_{drain}	rapport isotopique du flux de drainage
$R_{\Delta bois}$	rapport isotopique du flux de prélèvement de biomasse pérenne
$R_{\Delta feuille}$	rapport isotopique du flux de prélèvement de feuilles
R_{bois}	rapport isotopique du compartiment biomasse pérenne
$R_{feuille}$	rapport isotopique du compartiment feuille
Coefficient de fractionnement	
α_{bois}	coefficient de fractionnement de biomasse pérenne
α_{min}	coefficient de fractionnement de la matière organique
α_{rec}	coefficient de fractionnement de la récréation
α_{prel}	coefficient de fractionnement du prélèvement racinaire

Ainsi, tout le bore apporté au sol par les différentes sources (atmosphère, altération, minéralisation, récrétion) est soit absorbé par les racines pour créer de la biomasse (Φ_{prel}) soit exporté hors du système par le drainage à la base du profil (Φ_{drain}). Nous obtenons ainsi l'équation VI-1.

$$\frac{dN_{sol}}{dt} = \Phi_{atm} + \Phi_{alt} + \Phi_{min} + \Phi_{rec} - \Phi_{prel} - \Phi_{drain} \quad Eq VI - 1$$

4.2.2 Le prélèvement par les racines et la formation de biomasse

Le flux de prélèvement est considéré comme proportionnel à la quantité de bore disponible dans le sol, ce qui permet d'intégrer une part de prélèvement passif du bore au niveau des racines et de prendre en compte la disponibilité du bore dans le sol.

L'évolution saisonnière du prélèvement est modélisée de façon simplifiée par une fonction sinusoïdale $\sin(2\pi t + 3\pi/2) + 1$. Cette dernière est nulle début janvier pour atteindre son maximum au début de l'été. A partir du mois de novembre, les feuilles étant toutes tombées, aucun phénomène de transpiration ne peut se produire, ce qui provoque un prélèvement nul. Enfin, la croissance végétale n'étant pas infinie, l'accumulation de bore dans le bois et les feuilles est contraint de façon supplémentaire par un écart à l'équilibre : $\frac{N_{sat,i} - N_i}{N_{sat,i}}$. Ceci traduit la croissance de la biomasse jusqu'à une valeur seuil (N_{sat}), au delà laquelle la plante ne prélève chaque année plus que la matière nécessaire à remplacer la biomasse perdue (chute de feuilles et de bois mort).

En termes de bilan, le prélèvement total de bore par la plante est alors la simple somme du bore prélevé pour faire de la biomasse pérenne (bois) et des feuilles.

$$\Phi_{prel} = \Phi_{\Delta feuil} + \Phi_{\Delta bois} \quad Eq VI - 2$$

Nous obtenons au final les équations Eq VI-3 à VI-5

Avant novembre

$$\Phi_{\Delta bois} = f_{bois} \times k_{prel} \times N_{sol} \times \left(\sin \left(2\pi t + \frac{3\pi}{2} \right) + 1 \right) \times \frac{N_{sat,bois} - N_{bois}}{N_{sat,bois}} \quad Eq VI - 3$$

$$\Phi_{\Delta feuil} = (1 - f_{bois}) \times k_{prel} \times N_{sol} \times \left(\sin \left(2\pi t + \frac{3\pi}{2} \right) + 1 \right) \times \frac{N_{sat,feuil} - N_{feuil}}{N_{sat,feuil}} \quad Eq VI - 4$$

Après novembre

La chute rapide des feuilles et l'arrêt de production de bois sont modélisés par les lois exponentielles suivantes dont les coefficients ont été choisis de façon à rendre ces flux nuls en quelques semaines :

$$\Phi_{\Delta feuil} = \Phi_{\Delta bois} = 0 \quad Eq VI - 5$$

La chute de bois mort est considérée proportionnelle à la quantité totale de bois et se produit toute l'année. La variation dans le temps de la quantité de bore dans le bois est donc décrite de la façon suivante :

$$\frac{dN_{bois}}{dt} = \Phi_{\Delta bois} - \Phi_{bm} \quad Eq VI - 6$$

4.2.3 *Litière et récréation*

La variation de la quantité de bore contenu dans les feuilles correspond à la fraction du prélèvement qui a été utilisée pour leur formation à laquelle sont retranchés les flux de récréation et de chute de litière (Eq VI-7)

$$\frac{dN_{feuil}}{dt} = \Phi_{\Delta feuil} - \Phi_{rec} - \Phi_{lit} \quad Eq VI - 7$$

Avant novembre

La chute de litière est définie comme étant nulle :

$$\Phi_{lit} = 0 \quad Eq VI - 8$$

Le flux de récréation est, quant à lui, considéré comme proportionnel à la quantité de bore contenu dans la feuille. La part de bore récréé au cours de l'année est fixée par le coefficient de récréation (k_{rec}) :

$$\Phi_{rec} = k_{rec} \times N_{feuille} \quad Eq VI - 9$$

Après novembre

Nous considérons que l'absence de prélèvement empêche toute formation de biomasse, nous obtenons alors une variation de bore au sein du compartiment végétal (bois et feuilles) suivant les équations VI-10 et VI-12. La chute rapide des feuilles est modélisée par une fonction exponentielle dont la constante de temps (k_{lit}) est définie arbitrairement à 20^{-1} :

$$\frac{dN_{feuille}}{dt} = -k_{lit} \times (1 - f_{bois}) \times N_{feuille} \quad Eq VI - 10$$

Durant cette phase, nous considérons le flux de litière comme étant égal à la quantité de bore présent dans les feuilles lors de leur chute (Eq VI-11).

$$\Phi_{lit} = \frac{-dN_{feuille}}{dt} \quad Eq VI - 11$$

La totalité du bore contenu dans les feuilles retournant au sol soit sous forme de récréation, soit sous forme de litière, nous obtenons à l'échelle d'une année :

$$\int_0^{1an} \Phi_{\Delta feuille} dt = \int_0^{1an} (\Phi_{rec} + \Phi_{lit}) dt \quad Eq VI - 12$$

4.2.4 Humus

Enfin, le compartiment matière organique du sol (humus) est quant à lui alimenté par les chutes de litière et de bois mort. La quantité de bore contenu au sein de ce compartiment résulte d'une compétition entre ces apports et la minéralisation de la matière organique (Eq VI-13). Ce flux de minéralisation est défini comme proportionnelle à la quantité de bore présente au sein de l'humus (Eq VI-14).

$$\frac{dN_{mo}}{dt} = \Phi_{lit} + \Phi_{bm} - \Phi_{min} \quad Eq VI - 13$$

$$\Phi_{min} = k_{min} \times N_{mo} \quad Eq VI - 14$$

4.2.5 Drainage

Le bore qui n'est pas absorbé par les racines est drainé à la base du profile du sol. Nous avons ici considéré un schéma simple qui décrit la perte de bore par drainage comme étant un flux proportionnel à la quantité de bore présente dans les solutions. Le taux de perte de bore par drainage (k_{drain}) est fixé de sorte à respecter un rapport d'environ 7 entre recyclage et drainage comme observé par Cividini et al. (2010). Cette simplification ne tient pas compte du régime hydrologique saisonnier ni des réactions d'échange d'ions mais permet de décrire l'évolution des solutions de sol à l'échelle annuelle :

$$\Phi_{drain} = k_{drain} \times N_{sol} \quad Eq VI - 15$$

4.2.6 Fractionnements isotopiques

Dans ce modèle, l'évolution des compositions isotopiques du bore dans les différents compartiments du système a été attribuée à plusieurs flux : le prélèvement racinaire, la formation de biomasse (feuille et bois), la récréation ainsi que la minéralisation de la matière organique. Les fractionnements isotopiques associés sont décrits par les relations suivantes (Eq VI-16 à VI-21):

Le prélèvement est relié aux solutions de sol :

$$R_{prel} = \alpha_{prel} \times R_{sol} \quad Eq VI - 16$$

Le bois est relié au prélèvement :

$$R_{\Delta b} = \alpha_{bois} \times R_{prel} \quad Eq VI - 17$$

Les feuilles sont le complément du bois :

$$R_{\Delta f} = (1 - \alpha_{bois} \times f_{bois}) \times R_{prel} / (1 - f_{bois}) \quad Eq VI - 18$$

La récréation est reliée aux feuilles :

$$R_{rec} = \alpha_{rec} \times R_{feuille} \quad Eq VI - 19$$

La minéralisation est reliée à la matière organique morte :

$$R_{min} = \alpha_{min} \times R_{MO} \quad Eq VI - 20$$

4.2.7 Système d'équations

Modéliser sur plusieurs années le transfert du bore dans le système sol-plante revient donc d'après notre schéma à résoudre le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dN_{sol}}{dt} = \phi_{atm} + \phi_{alt} + \phi_{min} + \phi_{rec} - \phi_{prel} - \phi_{drain} \\
\\
\frac{dN_{bois}}{dt} = \phi_{\Delta bois} - \phi_{bm} \\
\\
\frac{dN_{feuille}}{dt} = \phi_{\Delta feuille} - \phi_{rec} - \phi_{lit} \\
\\
\frac{dN_{mo}}{dt} = \phi_{lit} + \phi_{bm} - \phi_{min} \\
\\
\frac{dR_{sol}}{dt} = \left(\begin{array}{l} \phi_{atm} \times (R_{atm} - R_{sol}) + \phi_{alt} \times (R_{alt} - R_{sol}) + \phi_{min} \\ \times (R_{min} - R_{sol}) + \phi_{rec} \times (R_{rec} - R_{sol}) - \phi_{prel} \times (R_{prel} - R_{sol}) \end{array} \right) / N_{sol} \\
\\
\frac{dR_{bois}}{dt} = \phi_{\Delta bois} \times (R_{\Delta bois} - R_{bois}) / N_{bois} \\
\\
\frac{dR_{feuille}}{dt} = \left(\phi_{\Delta feuille} \times (R_{\Delta feuille} - R_{feuille}) - \phi_{rec} \times (R_{rec} - R_{feuille}) \right) / N_{feuille} \\
\\
\frac{dR_{mo}}{dt} = \left(\phi_{lit} \times (R_{lit} - R_{mo}) - \phi_{min} \times (R_{min} - R_{mo}) \right) / N_{mo}
\end{array} \right.$$

4.2.8 Résolution numérique

La résolution numérique de ce système de 8 équations a été réalisée sous Matlab avec la fonction "ode45" fournie par le logiciel. Il s'agit d'une fonction qui permet la résolution d'un système d'équations différentielles suivant la méthode Runge-Kutta d'ordre 4 et 5. Nous avons considéré un sol nu comme état initial et laissé la végétation se développer en conservant le même fonctionnement physiologique tout au long de la croissance de la plante (i.e, même répartition du bore entre feuilles et bois, ou entre litière et récréation). Cette hypothèse de travail n'est certainement pas réaliste mais demanderait davantage d'informations que nous en avons pour être améliorée. Ce modèle donne cependant une première approximation du temps caractéristique d'évolution du système sol-plante mais surtout fournit les valeurs à l'état stationnaire du système qui sont indépendantes de cette hypothèse initiale.

Par ailleurs, nous avons arbitrairement établi le stock de bore initial au sein des solutions de sol à 500 g.ha⁻¹ avec une composition isotopique identique à celle du flux d'altération (-5‰).

4.3 Hypothèses du modèle

4.3.1 Les coefficients de fractionnement

α_{prel} : D'après nos observations et la littérature (Cividini et al., 2010; Marentes et al., 1997), les coefficients de fractionnement liés au prélèvement de bore ainsi qu'à la formation de bois tendent à favoriser les isotopes légers du bore (^{10}B). Toutefois, selon les résultats de l'étude effectuée en chapitre 5, le prélèvement racinaire de bore ne semble pas provoquer de fractionnement majeur. Par conséquent, nous ferons varier ce paramètre sur une faible gamme de valeurs (entre 0.995 et 1.000).

$\alpha_{\text{rec}}, \alpha_{\text{min}}$: D'après nos observations et la littérature (Cividini et al., 2010), le processus de récréation et de minéralisation de matière organique sont des processus qui tendent à favoriser l'isotope lourd du bore (^{11}B). D'après nos observations, le fractionnement isotopique issu du processus de minéralisation de la matière organique tend à être supérieur à celui de récréation. Ainsi, nous avons arbitrairement fixé une valeur de 1.010 pour la récréation et de 1.020 pour la minéralisation (table VI-2).

α_{bois} : D'après nos observations et la littérature (Cividini et al., 2010), le processus de formation de biomasse pérenne tend à favoriser l'isotope léger du bore (^{10}B). Nous avons donc fixé la valeur de α_{bois} à 0.990.

Les coefficients de fractionnement isotopiques associés à ces divers processus physiologiques ont été fixés comme identiques pour les deux peuplements puisqu'il s'agit de la même espèce d'arbres développés sous le même climat. Ainsi, seules les quantités de bore mise en jeu dans ces processus et leur répartition respective diffèrent d'une station à l'autre.

4.3.2 *Le flux d'altération*

A l'instar du chapitre 5 (paragraphe), nous faisons également l'hypothèse qu'aucun fractionnement isotopique n'a lieu lors de la libération du bore depuis l'altération des minéraux du sol. Ainsi, la composition isotopique du flux d'altération a été fixée à la valeur du sol (-5.5‰ en S1 et -6.9‰ en S3).

4.3.3 *L'adsorption*

Aucun phénomène d'adsorption n'a été mis en évidence dans les solutions libres de sol. Par conséquent, ce processus a été négligé dans cette étude.

4.3.4 *Les constantes d'équilibre*

Afin d'expliquer les différences entre les deux stations, nous avons réalisé deux scénarios représentant le fonctionnement de chaque station biogéochimique. Les constantes d'équilibres sont par conséquent issues des mesures discutées en chapitre 5 :

K_{bois} : Ce paramètre a été déterminé sur la station S1 comme étant la fraction du prélèvement utilisé pour la formation de biomasse pérenne durant l'année 2012. Pour la station S3 néanmoins, la production de biomasse a été plus faible de près de 50%. Par conséquent, le calage de ce paramètre s'est fait à partir des données de stocks de bore au sein du peuplement. Considérer les différences de stocks nous permet d'intégrer la croissance végétale sur un temps beaucoup plus long. Ceci nous permet donc d'être plus représentatif des peuplements des deux stations. Nous obtenons alors des valeurs de K_{bois} variant respectivement entre 0.45 et 0.5 pour S1 et S3.

K_{rec} : Le taux de récréation a été mesuré comme correspondant à 70% des apports hors sol issus de la végétation en S1 tandis qu'ils correspondent à près de 35% en S3. Ces derniers n'ayant été mesurés qu'en 2012, nous supposons qu'ils peuvent légèrement varier d'une année à l'autre d'un maximum de 5%.

K_{min} : Aucune donnée bibliographique existant sur le comportement du bore durant la minéralisation de la matière organique, ce paramètre a été calé de sorte obtenir des résultats en accord avec nos observations sur site.

K_{bm} : Les flux de bois mort déterminé en chapitre 5 correspondent à 0.5-0.7% du stock global de bois sur l'année 2012 avec une composition isotopique proche de celle de l'arbre. Nous avons donc fixé k_{bm} à 0.006 et sans fractionnement isotopique.

K_{prel} : Le taux de prélèvement n'a pu être déterminé avec précision qu'en station 1 puisqu'une partie du prélèvement racinaire de la station 3 s'est fait, durant l'année 2012, à des niveaux trop profonds pour être échantillonné. Ce dernier a donc été déterminé à 0.8. Néanmoins, à l'instar de K_{rec} , nous admettons que ce dernier puisse varier en fonction des années d'une valeur maximale de 0.05.

4.3.5 Les termes de saturation

Tel que cela a été mentionné lors de l'établissement des équations qui régissent notre modèle, la croissance végétale n'est pas infinie. A partir d'un certain stade de développement et sous l'influence des conditions environnementales, le gain de biomasse des végétaux est compensé par ses pertes. Ainsi, nous avons mis en place un terme de saturation pour les réservoirs bois et feuilles qui ont été établis à partir des mesures reportées dans le chapitre 5 à $1000 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ($N_{sat,bois}$) pour le bois et à $200 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ pour les feuilles ($N_{sat,feuille}$).

L'intégralité des paramètres utilisés dans ce modèle sont résumés dans la table VI-2.

Tableau VI-2 : Valeurs des paramètres utilisés pour la modélisation des systèmes S1 et S3

	S1	S3
Φ_{atm}	$17 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	$17 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
Φ_{alt}	$40 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	$20 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
$N_{\text{satfeuill}}$	200 g.ha^{-1}	$200 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
N_{satbois}	1000 g.ha^{-1}	1000 g.ha^{-1}
k_{prel}	$0,85 \text{ an}^{-1}$	$0,91 \text{ an}^{-1}$
k_{rec}	$0,7 \text{ an}^{-1}$	$0,35 \text{ an}^{-1}$
k_{min}	$0,15 \text{ an}^{-1}$	$0,18 \text{ an}^{-1}$
f_{bois}	0,5	0,45
R_{atm}	20‰	20‰
R_{alt}	-5,5‰	-6,9‰
α_{bois}	0,99	0,99
α_{min}	1,02	1,02
α_{rec}	1,01	1,01
α_{prel}	1	1

Ce modèle se base sur les données de flux mesurés sur le site de Montiers durant l'année 2012 et seront considérés comme reproductif pour chaque année considérée

5 Résultats-discussion

5.1 Modélisation des quantités de bore

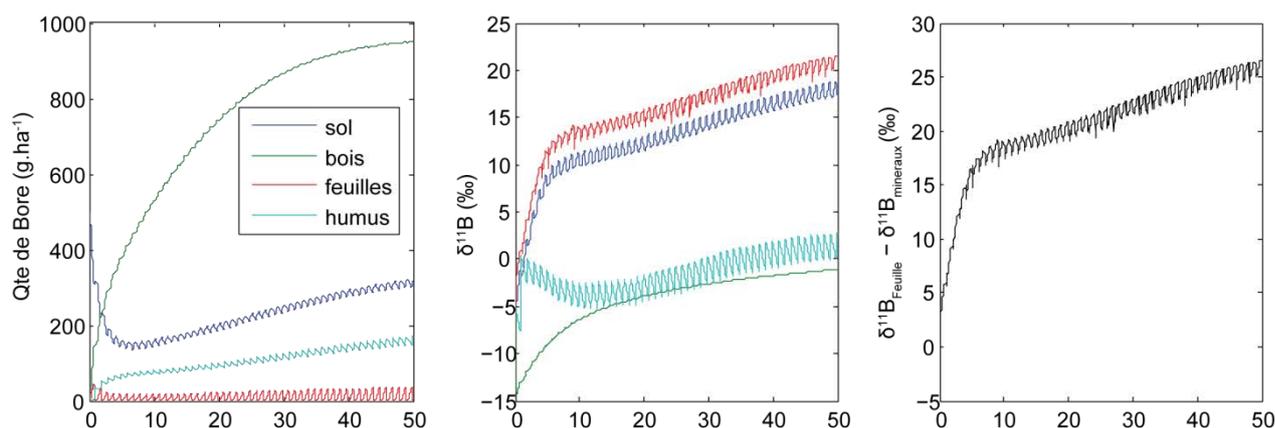


Figure VI-23 : Evolution des quantités de bore (à gauche), des compositions isotopiques (au centre) et de l'écart entre la composition isotopique des feuilles et des minéraux du sol (à droite) des solutions de sol (sol), de la biomasse pérenne (bois), des feuilles et de l'humus de la station S1

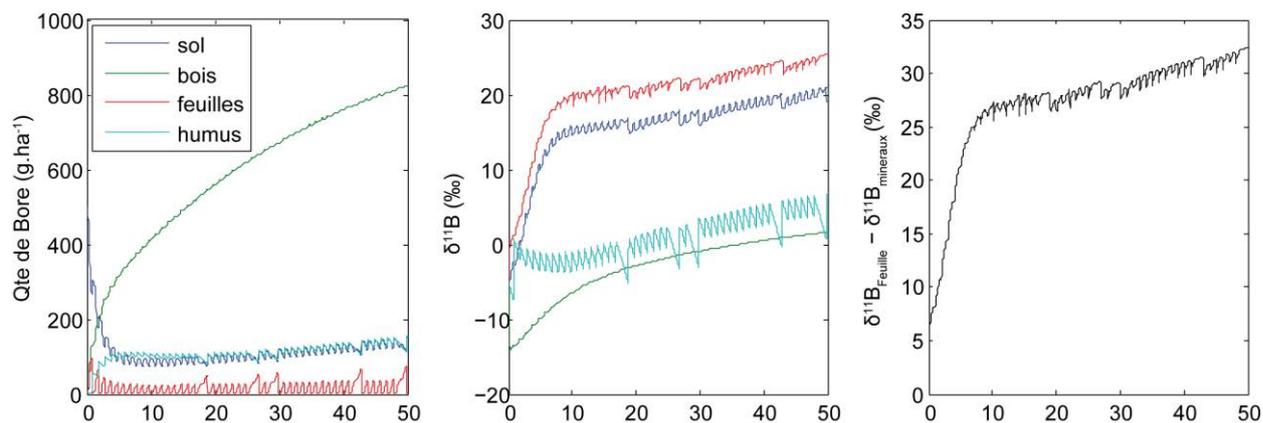


Figure VI-24 : Evolution des quantités de bore (à gauche), des compositions isotopiques (au centre) et de l'écart entre la composition isotopique des feuilles et des minéraux du sol (à droite) des solutions de sol (sol), de la biomasse pérenne (bois), des feuilles et de l'humus de la station S3

Nous observons un comportement similaire entre les différents compartiments modélisés dans les deux stations. Ainsi, les quantités de bore au sein du compartiment sol diminuent rapidement dans les 5 premières années avant d'augmenter progressivement vers 300g.ha⁻¹ en S1 et 150g en S3. La diminution en début de simulation correspond à la forte croissance initiale de la biomasse et à une faible minéralisation de la litière due à son temps de résidence de quelques années. La différence de quantité de bore entre les stations est cohérente avec nos observations sur site (cf chapitre 5) et résulte d'un flux de bore dissous issu d'un taux de récréation ainsi qu'un flux d'altération nettement supérieurs en S1 (Table VI-2).

L'évolution des quantités de bore au sein du réservoir "feuilles" suit bien la tendance saisonnière que nous leur avons appliquée à savoir une augmentation progressive jusqu'à la période de sénescence avant de se vider complètement et d'être transféré vers l'humus. En revanche, les quantités de bore au sein des feuilles sont environ 50% plus faibles que celles observées sur le site de Montiers. Ceci peut simplement s'expliquer par le taux de récréation que l'on estime dans ce modèle comme constant au cours du temps. Or, en réalité, ce dernier est particulièrement important durant la période de sénescence avec plus de 50% du flux de récréation annuel produit entre septembre et

novembre. Ainsi, l'absence de saisonnalité sur la récréation maintient artificiellement un bas niveau de bore au sein de réservoir feuille. Ce paramètre est certainement à prendre en compte dans les prochaines simulations.

Les quantités de bore au sein de l'humus affichent une évolution similaire aux solutions de sol avec des quantités qui augmentent légèrement tout au long de la durée de la simulation (50 ans). Cette absence d'état stationnaire est lié à la courte durée de modélisation au cours de laquelle la quantité de biomasse n'a pas atteint sa valeur seuil. Toutefois, cette évolution est plus importante en S1 qu'en S3. Afin d'obtenir les quantités de bore représentatives du site de Montiers, nous avons fixés k_{\min} à 0.14 en S1 et à 0.17 en S3, ce qui implique un taux de renouvellement de l'humus de respectivement 6.5 et 5 années. Bien qu'aucune étude ne se soit focalisée sur le comportement du bore lors de la minéralisation de la matière organique, les taux de renouvellement modélisés sont en accord avec les données générales existant sur les humus de type mull (S3) et acid-mull (S1). Ainsi, les quantités mises en jeu au sein de l'humus sont légèrement plus haute en S1 qu'en S3 avec des valeurs aux alentours de 180g en S1 et de 160g en S3.

Enfin, les quantités de bore contenu dans le bois suivent les paramètres d'entrées du modèle (k_{bois} , table VI-2) avec une production plus importante en S1 qu'en S3. Le bore dans la biomasse pérenne atteint près de 950g en S1 tandis qu'il n'atteint que 820g en S3. Ces valeurs sont néanmoins supérieures à celles observées sur le site de Montiers. Cette différence peut être due dans un premier temps au stock de bore dans les racines >2mm, non échantillonnées durant cette thèse et par conséquent non inclus dans les calculs de stock du chapitre V. De plus, les éclaircies effectuées tous les 7 ans sur ce site n'ont pas été prises en compte dans ce modèle, diminuant ainsi la quantité de bore séquestrée au sein de la biomasse pérenne sur site. Une sophistication du flux de biomasse perdue est tout à fait possible dans les simulations futures en superposant ou substituant les pratiques sylvicoles à la perte naturelle de bois mort.

5.2 Modélisation des compositions isotopiques

Les compositions isotopiques affichent également une évolution similaire entre les deux stations avec en premier lieu une augmentation très rapide des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ des solutions de sol durant les dix premières années. Ces dernières augmentent respectivement de -5 à +10‰ en S1 (Fig VI-2) tandis qu'ils évoluent de -7 à +15‰ en S3 (Fig VI-3). Cette évolution tend à s'atténuer dans les années suivantes avec des valeurs atteignant environ 18‰ en S1 et +20‰ en S3 au bout de 50 ans.

L'évolution des compositions isotopiques des feuilles suit celle des solutions de sol avec une augmentation rapide dans les dix premières années en passant de 0 à +12‰ en S1 avant d'atteindre +21‰ au bout de 50 ans (Fig VI-2). De la même manière, le réservoir bois évolue depuis une composition isotopique de -15 jusqu'à près de -5‰ au bout de 10 ans. Par la suite, cette évolution s'atténue et les valeurs du réservoir bois atteignent -1‰ au bout de 50 ans. Globalement, lorsque nous appliquons les paramètres représentatifs de la station biogéochimique S1, calculés depuis les données obtenues en chapitre 5 (table VI-2), nous observons qu'après 50 ans (âge du peuplement du site de Montiers), les compositions isotopiques sont en accord avec nos observations pour les feuilles et la biomasse pérenne (compartiment bois). Néanmoins, les paramètres de la station S3 calculées depuis les données du chapitre 5 ne permettent pas d'atteindre les valeurs mesurées durant l'année 2012. Afin de modéliser des résultats en accord avec les observations de terrains de la station S3, nous avons augmenté le taux de prélèvement à 0.9 contrairement à la valeur de 0.8 déterminée à partir des résultats de la station S1. Dans une moindre mesure, nous avons légèrement diminué les apports via l'altération à $18 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$. Ce dernier est toutefois toujours compris dans l'intervalle de confiance des flux calculés en chapitre 5. Ainsi, à l'instar de la station S1, les compositions isotopiques des feuilles et de la biomasse pérenne affichent une évolution rapide durant les premières années avec des valeurs évoluant de 0 à +20‰ pour les feuilles et de -15 à -5‰ pour la biomasse pérenne (Fig VI-3). L'évolution est beaucoup moins rapide dans les 40 années suivantes avec des valeurs atteignant +25‰ pour les feuilles et +2‰ pour le bois (Fig VI-3).

Le réservoir humus affiche également une évolution en deux temps avec une légère diminution durant les dix premières années suivi d'une augmentation légère jusqu'à des valeurs situées entre 0 et +3‰ en S1 et entre +4 et +7‰ en S3 au bout de 50 ans. Le réservoir bois suit une évolution similaire à celle du réservoir feuille et sol. Ainsi, durant les dix premières années, sur les deux stations, la composition isotopique du bois augmente depuis -15‰ à -10‰. Après 10 ans, cette évolution continue jusqu'à -1‰ en S1 et jusqu'à +2‰ en S3. Dans l'ensemble, ces données sont en accord avec nos mesures sur site et mettent en évidence que la minéralisation est un mécanisme qui privilégie grandement la mise en solution du ^{11}B . Les paramètres de la minéralisation ont très peu d'influence sur l'évolution des compositions isotopiques des réservoirs bois, solutions de sol et feuilles. Ainsi, en faisant varier le taux de minéralisation entre 0.1 et 0.5 (taux de renouvellement du bore dans l'humus allant de 2 à 10 ans), les compositions isotopiques des autres réservoirs ne varient que de 1‰ sur une durée de 50 ans. Une observation similaire peut être faite sur les quantités puisqu'une minéralisation rapide, tend à légèrement augmenter la quantité de bore prélevée et par conséquent retrouvée dans le compartiment bois. Au final, les paramètres de minéralisation n'ont d'influence que sur le compartiment humus avec une forte minéralisation résultant en de larges variations saisonnières de compositions isotopiques et un humus relativement pauvre en bore ($< 30\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$), tandis qu'un taux de minéralisation faible aura pour effet la constitution d'un humus riche en bore affichant peu de variations de compositions isotopiques. Ceci traduit le caractère très transitoire du bore dans la litière, celle-ci ne se comportant que comme un réservoir intermédiaire tampon. En effet, ce réservoir n'est ni une source de bore comme l'est l'altération des minéraux du sol ni un puits de bore comme l'est la biomasse pérenne.

5.3 Evolution du système sol-plante

Lorsque nous nous attardons sur l'évolution des deux stations biogéochimiques dans le temps, nous observons que le fractionnement isotopique lié à la formation du bois a pour effet d'enrichir progressivement en ^{11}B les flux alimentant la solution de sol. Le flux de bore issu du

recyclage biologique (récrétion et minéralisation) étant la source majoritaire de bore au réservoir sol, le réservoir bois va, en retour, afficher une composition isotopique enrichie en ^{11}B par rapport au sol depuis lequel il se développe. Néanmoins, la vitesse à laquelle cet enrichissement se produit dépend d'autres facteurs qui sont à la fois liés au fonctionnement du sol et à la processus physiologiques au sein de la plante.

5.4 Sensibilité des paramètres du modèle

Dans un premier temps, l'intensité du flux d'altération constitue un paramètre qui modifie grandement l'évolution du bore au sein des stations biogéochimiques en assurant le renouvellement du stock de bore du réservoir sol. Il s'agit également du seul paramètre lié au fonctionnement du sol et *a fortiori* du type de sol. Ce flux a un effet critique sur l'évolution des compositions isotopiques du bore puisqu'il ralentit l'enrichissement en ^{11}B du système et déplace la valeur d'équilibre en augmentant la contribution relative d'une source ayant une composition isotopique basse (ici -5‰, fig VI-4).

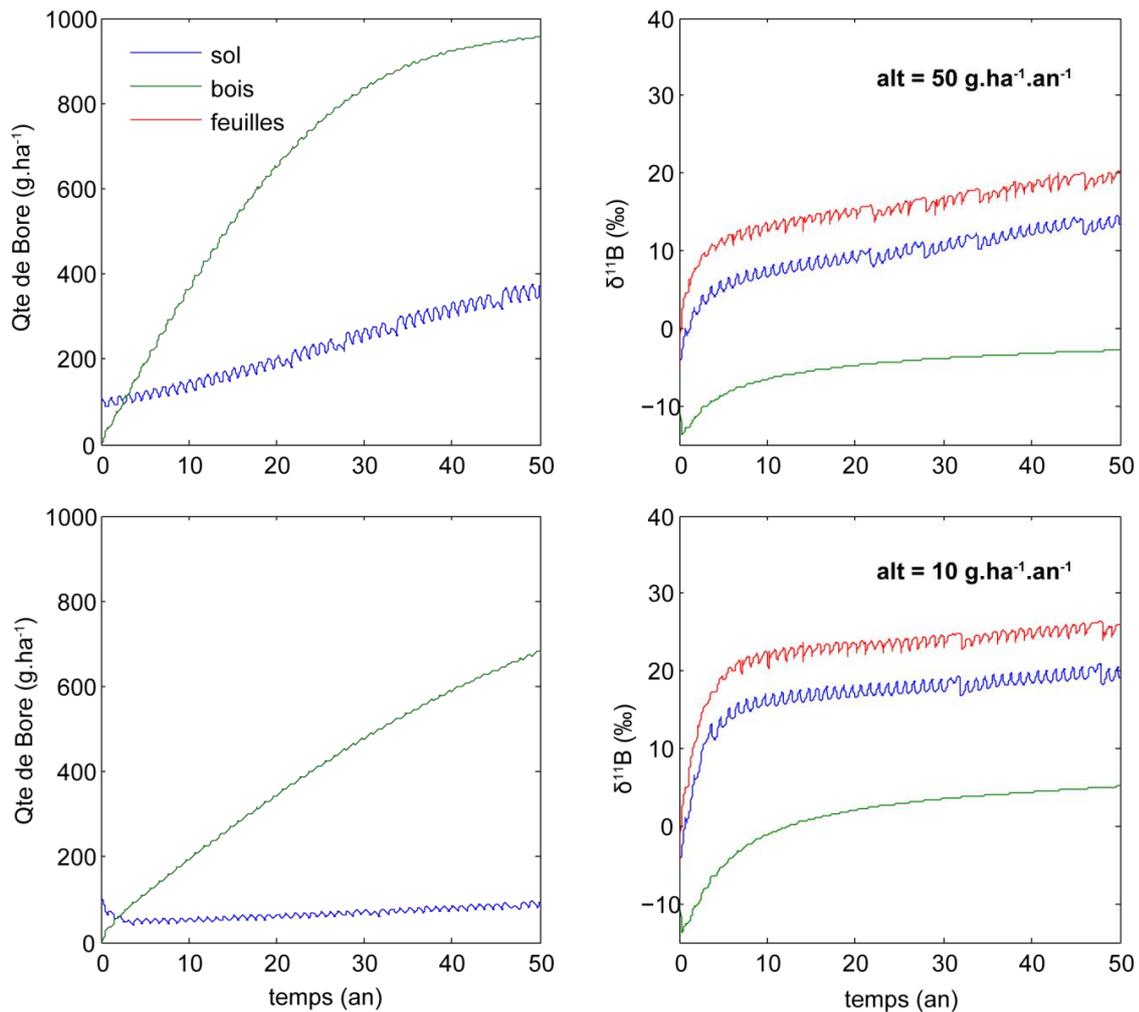


Figure VI-25 : Influence du flux d'altération (Φ_{alt}) sur l'évolution des quantités de bore et des compositions isotopiques des feuilles, solutions de sol et de la biomasse pérenne dans le temps.

Le second paramètre contrôlant majoritairement l'évolution du bore dans le système sol- plante est le taux de prélèvement. Ce dernier reflète en réalité le taux relatif de recyclage et par conséquent l'importance du cycle biologique sur le cycle géochimique du bore. Ainsi, un taux de prélèvement plus important augmente logiquement la quantité de bore recyclé et par conséquent, la quantité de bore contenu dans le bois. De plus, le cycle biologique étant le moteur de l'enrichissement en ^{11}B du système, augmenter l'intensité de ce recyclage provoque une nette augmentation des compositions isotopiques (fig VI-5). Néanmoins, k_{prel} joue également un rôle critique sur l'établissement de l'état stationnaire puisque ce dernier est fortement retardé lorsque k_{prel} est élevé. Les raisons expliquant ce phénomène seront discutées plus bas.

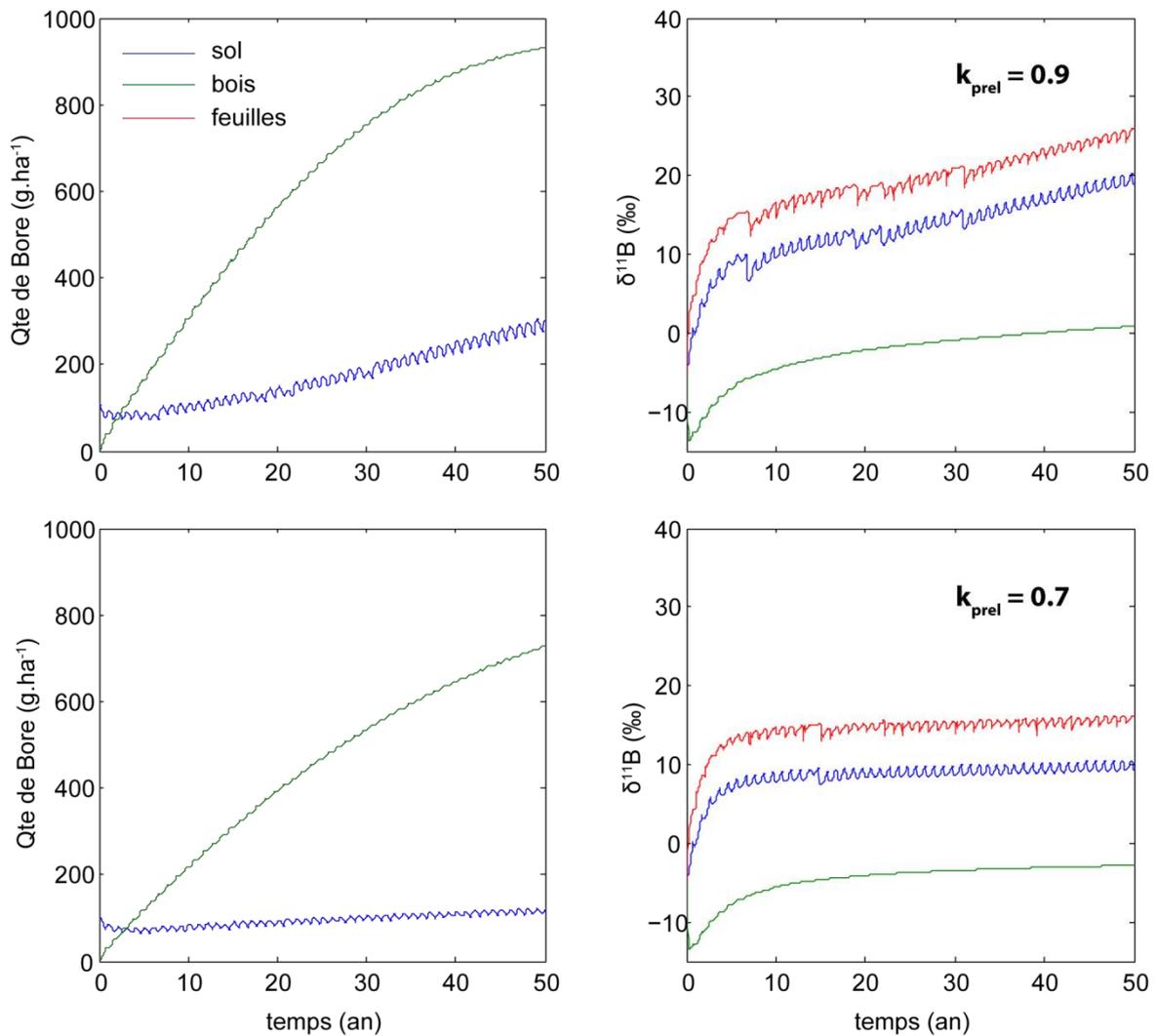


Figure VI-26 : Influence du taux de prélèvement (k_{prel}) sur l'évolution des quantités de bore et des compositions isotopiques des feuilles, solutions de sol et de la biomasse pérenne dans le temps.

Le dernier facteur ayant un effet important sur l'évolution du bore dans le système sol-plante est également physiologique puisqu'il s'agit de la proportion du bore prélevé qui est destiné à la formation de biomasse pérenne (k_{bois}). En effet, la séquestration de bore par la biomasse pérenne étant un moteur important de fractionnement isotopique au sein du compartiment végétal, son influence sur l'évolution des compositions isotopiques du système est critique. Ainsi, un taux de formation de bois élevé augmente largement les compositions isotopiques des feuilles (fig VI-6). Néanmoins, la composition isotopique du bois subit peu de variations par ce taux puisque le

réserveur bois est le seul du système à être cumulatif sur la totalité de la vie de l'arbre à l'opposé des feuilles qui n'enregistrent qu'une image instantanée du fonctionnement du système.

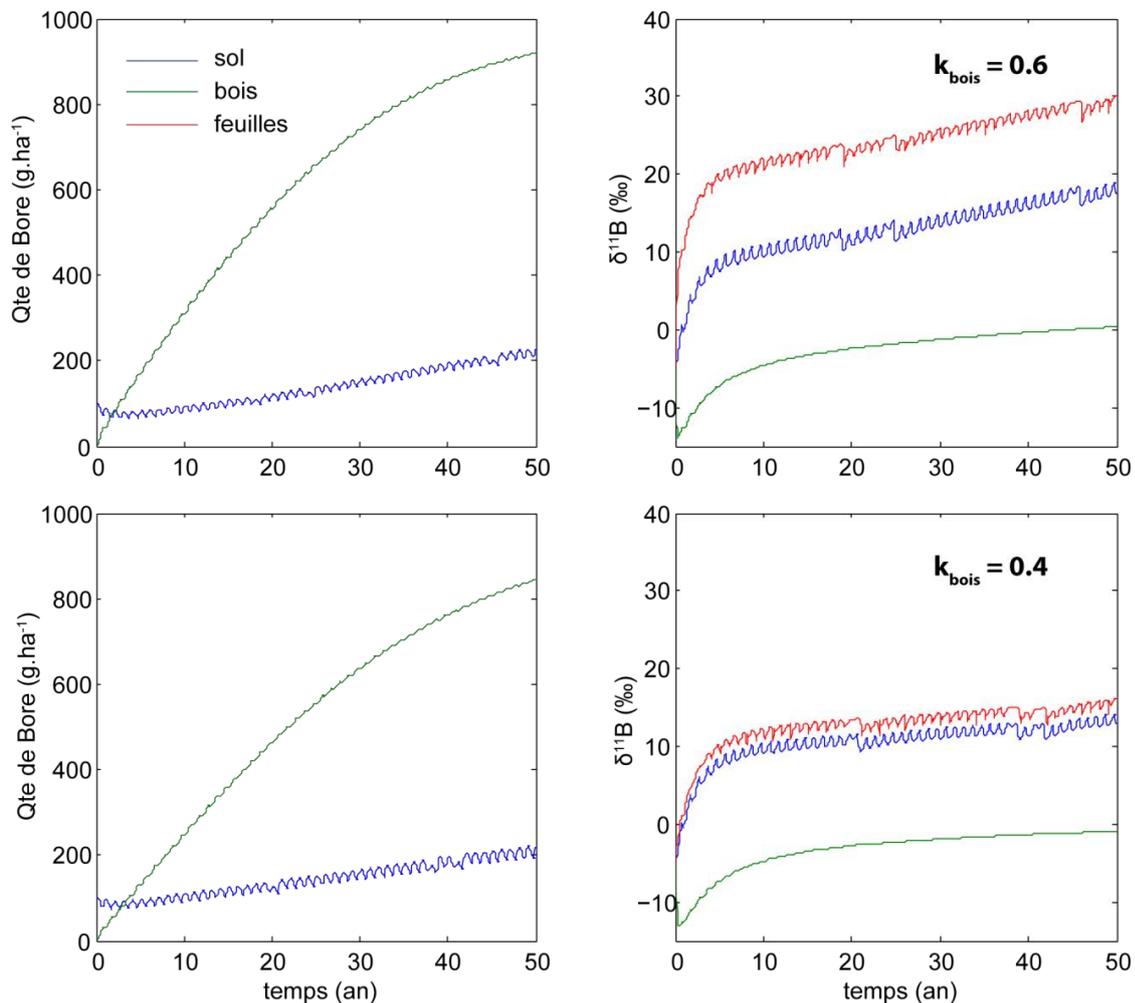


Figure VI-27 : Influence du taux de formation de biomasse pérenne (k_{bois}) sur l'évolution des quantités de bore et compositions isotopiques des feuilles, solutions de sol et biomasse pérenne dans le temps.

Dans une moindre mesure, le taux de régénération des feuilles peut également influencer sur l'évolution du bore dans le temps puisqu'un fort taux de régénération tend à augmenter la composition isotopique des solutions de sol (fig VI-7) et par conséquent, légèrement augmenter celle des réservoirs feuilles et bois. Nous observons également que l'écart entre la composition isotopique des feuilles et de la solution de sol tend à diminuer lorsque le taux de régénération est élevé. Ceci est simplement dû au coefficient de fractionnement α_{rec} qui tend à enrichir en ^{11}B la solution de sol mais également appauvrir les feuilles en isotope lourd.

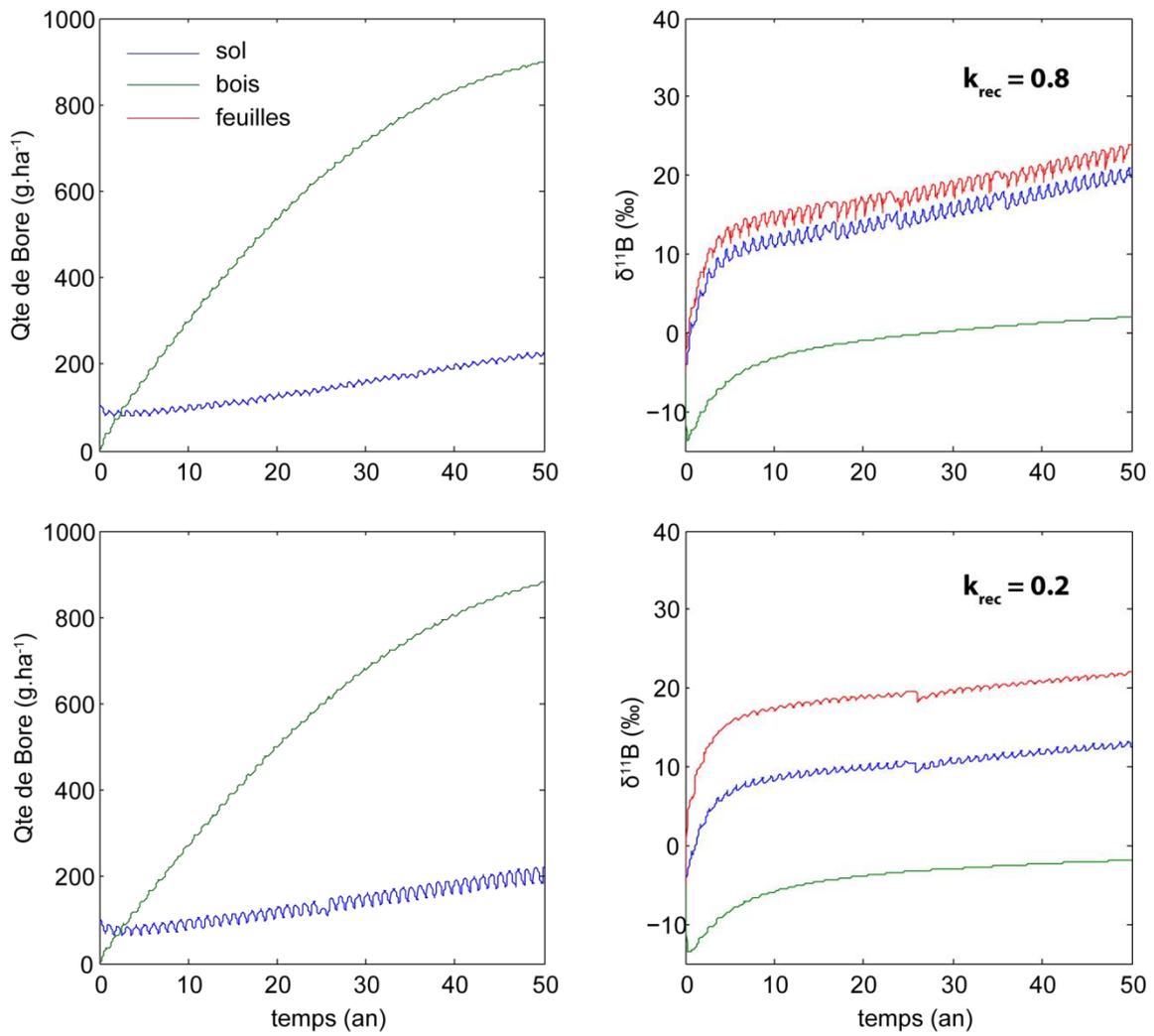


Figure 28 : Influence du taux de récréation (k_{rec}) sur l'évolution des quantités de bore et des compositions isotopiques des feuilles, solutions de sol et de la biomasse pérenne dans le temps.

Au final, en mettant en évidence l'importance de certains paramètres du cycle biogéochimique sur l'évolution du bore dans le temps dans le système sol-plante, nous pouvons déduire certaines informations sur la dynamique du bore sur le site de Montiers. Dans un premier temps, l'augmentation du taux de prélèvement pour la modélisation de la station S3 se justifie par l'insuffisance des apports externes. En effet, le flux d'altération étant plus faible, le renouvellement du stock de bore des solutions de sol reste également faible. Le développement de la végétation s'appuie alors d'avantage sur le flux de recyclage. Ainsi, d'après notre modèle, les différences de compositions isotopiques observées entre S1 et S3 sont majoritairement dues à un rapport différent entre altération et recyclage. Les différences des taux de formation du bois entre les deux stations tendent néanmoins à atténuer cet écart de compositions isotopiques.

Il est également intéressant de noter qu'à l'instar de la modélisation réalisée durant le chapitre 5 (§ 3.2.6), la modélisation du prélèvement fourni des résultats plus cohérents avec nos observations si nous considérons que ce dernier ne fractionne pas les isotopes du bore ($\alpha_{\text{prel}} = 1$). A cela s'ajoute les observations de terrain et les données de la littérature qui tendent à montrer que si le prélèvement racinaire est à l'origine d'un fractionnement isotopique, ce dernier doit être faible, certainement inférieur à 5‰ (Cividini et al., 2010). Toutes ces observations tendent à mettre en évidence que ce n'est pas le mécanisme de prélèvement qui est l'origine du fractionnement isotopique au sein des végétaux mais plutôt les processus physiologiques qui distribuent le bore entre les différents compartiments de l'arbre.

5.5 Etat stationnaire

Il est toutefois important de noter qu'après 50 ans, les systèmes S1 et S3 modélisés n'ont pas encore atteint l'état stationnaire (fig VI-2 et VI-3). Ainsi, il faut attendre près de 70 ans pour que S1 atteigne celui-ci avec un réservoir feuilles affichant des compositions isotopiques situées entre +23 et +24‰, entre +20 et +21‰ pour les solutions de sol, entre +3 et +5‰ pour l'humus et de +4‰ pour la biomasse pérenne (Fig VI-4a). Pour la station S3, l'état stationnaire est atteint beaucoup plus tard

puisque les réservoirs affichent des valeurs stables au bout de 110 années de développement. Une fois l'état stationnaire atteint, le compartiment feuilles affiche des compositions isotopiques situées aux alentours de +30‰, les solutions de sol entre +26 et +27‰, l'humus entre +10 et +12‰ et le bois à +8‰. Ces différences sont liées à au temps de résidence du bore au sein du système qui, lui-même, est fonction de la taille des différents réservoirs et de l'intensité des différents flux qui le composent. Dans ce modèle, nous avons arbitrairement fixé la taille des différents réservoirs, mais ces derniers sont identiques dans les deux stations. Par conséquent, ce sont les apports externes qui contrôlent l'évolution du système. Des apports externes faibles ralentissent le temps que le système met pour atteindre l'état stationnaire puisque la contribution relative du cycle biologique est plus importante. A cela s'ajoute les observations issues de la Fig VI-5 qui montrent que le taux de prélèvement va encore ralentir ce temps en augmentant l'intensité de ce cycle (taux de recyclage). De plus, si la contribution des apports externes est la source principale en bore, alors la composition isotopique du bore prélevé par la végétation est relativement constante, ce qui facilite l'accès à l'équilibre. En revanche, le cycle biologique étant le moteur de l'enrichissement en ^{11}B du système, si ce dernier constitue la source principale, alors sa composition isotopique varie au fur et à mesure que la végétation se développe, rallongeant ainsi le temps mis par le système pour atteindre l'état stationnaire.

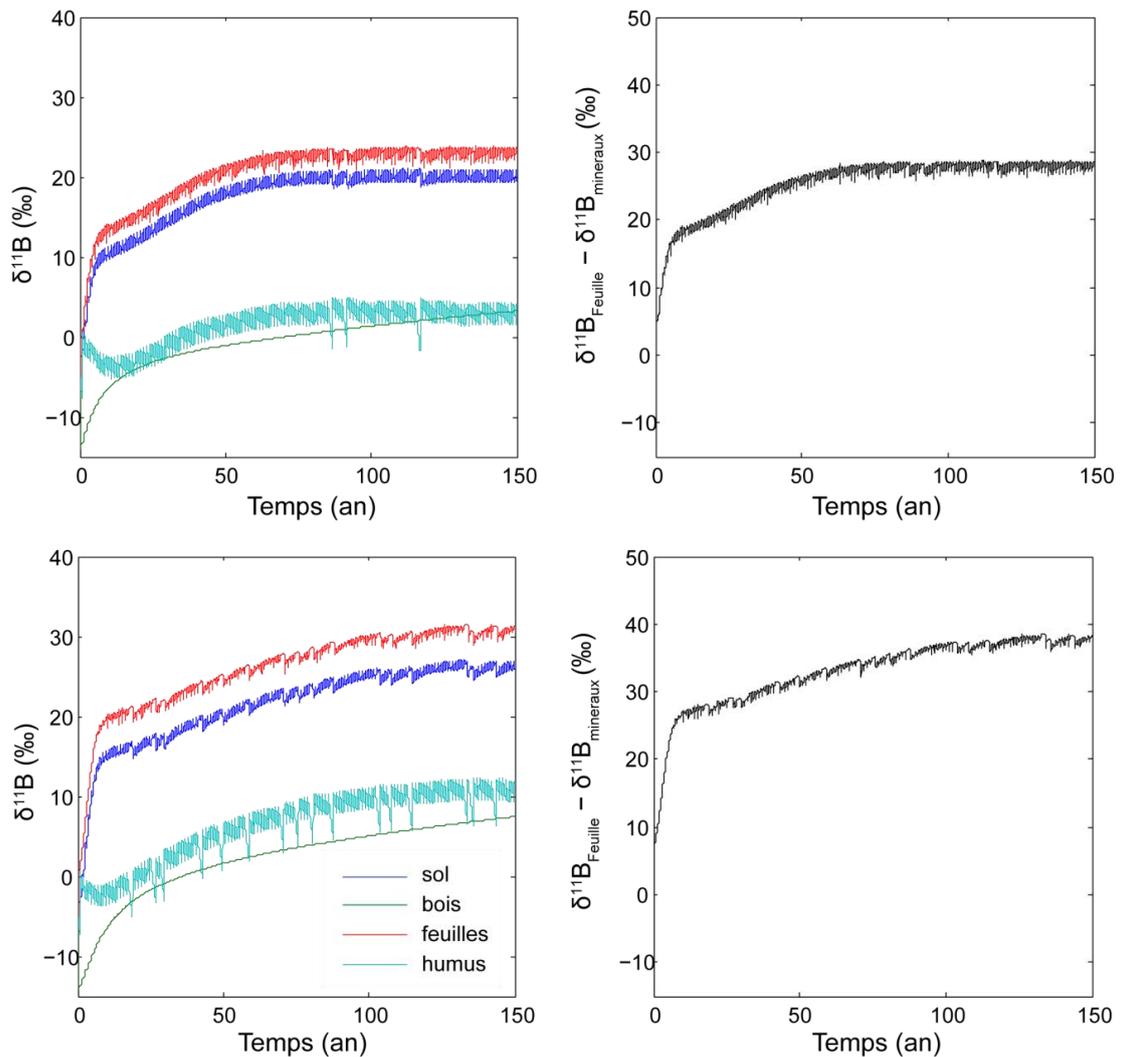


Figure VI-29 : Evolution des compositions isotopiques (à gauche) et de l'écart entre la composition isotopique des feuilles et des minéraux du sol (à droite) des solutions de sol (sol), de la biomasse pérenne (bois), des feuilles et de l'humus de la station S1 (en haut) et S3 (en bas) sur 150 ans.

Le réservoir bois met un temps beaucoup plus long pour atteindre l'état stationnaire puisque le temps de résidence du bore au sein de ce dernier est considérablement plus important. En effet, seul la chute de bois mort permet de renouveler le bore contenu dans ce réservoir. Néanmoins, il est possible, dans ce modèle, de déterminer la composition isotopique du bois à l'état stationnaire parce qu'il dépend uniquement de la solution de sol par la relation $\alpha_{\text{bois}} \times R_{\text{sol}}$. Ainsi, la composition isotopique du bois à l'équilibre est de +10‰ en S1 et de +15‰ en S3.

5.6 *Limites du modèle*

Bien que ce modèle fournisse une explication satisfaisante de la dynamique du bore et de ses isotopes au sein du site de Montiers et des différences observées entre les deux stations biogéochimiques S1 et S3, certaines limites sont importantes à souligner. Le calage des paramètres est effectué à partir de mesures établis sur la seule année 2012. Or, certains de ces paramètres sont probablement dépendants des conditions ambiantes tel que l'humidité, la pluviométrie ou la ressource en eau. Ces conditions ambiantes peuvent varier dans le temps et jouer un rôle non négligeable sur l'intensité et la répartition relative des flux. Par exemple, une faible pluviométrie peut diminuer l'intensité de plusieurs mécanismes tels que la minéralisation de la matière organique, l'altération ou encore le prélèvement racinaire. Dans ce contexte, l'accroissement de biomasse a montré de très larges différences entre les deux stations en 2012 puisque 50% du flux de prélèvement a été immobilisé tandis que seul 30% l'ont été en S3. Néanmoins, les stocks de bore au sein de la végétation de ces deux stations, qui intègrent une croissance beaucoup plus longue, affichent des différences de seulement 15%. Il est donc difficile d'assurer la représentativité d'un taux de formation de bois (k_{bois}), mis en évidence comme étant un paramètre critique de l'évolution du système, sur la seule année 2012. Un constat similaire peut être effectué sur le taux de prélèvement puisque la profondeur dans le sol de prélèvement par les racines est une fonction de la ressource en eau. Ce paramètre peut par conséquent varier d'une année à l'autre. De plus, comme dit précédemment, le flux d'altération est très dépendant des conditions hydrologiques du milieu en plus d'autres facteurs physiques variables telle que la température. Ce flux peut alors subir de larges variations au cours du temps et par conséquent affecter de manière non négligeable l'évolution du système sol-plante. À tous ces égards, la question peut se poser de la représentativité de l'année 2012. L'évolution du fonctionnement (ensemble de flux) avec l'âge du peuplement n'est pas prise en compte puisque nous avons aucune information concernant ce dernier d'un point de vue du bore.

D'autres paramètres, tels que les coefficients de fractionnement, ont été établis en fonction des rares données de la littérature et/ou caler pour approcher au mieux les rapports isotopiques mesurés. Leurs valeurs exactes sont restées encore incertaines à ce jour parce qu'il est très difficile d'établir avec précision ces coefficients dans le milieu naturel. Cette absence de contrainte peut être critique pour les paramètres les plus sensibles tels que le coefficient de fractionnement lié à la formation du bois (α_{bois}). De plus, il est également possible que ces coefficients soient très dépendants du fonctionnement physiologique de la plante et *a fortiori* de l'espèce considérée.

Enfin, la sylviculture n'a pas été prise en compte dans l'établissement de ce modèle alors qu'elle peut constituer une pression anthropique forte sur l'évolution de l'écosystème. Pour prendre en compte ce flux, une sophistication du modèle aurait été nécessaire, notamment du compartiment de biomasse pérenne en divisant ce dernier en deux compartiments : la biomasse pérenne exploitable, exportée hors du système ainsi que les rémanents d'exploitation, laissés sur place. L'évaluation des stocks de bore à l'échelle du peuplement ne nous a pas permis de contraindre suffisamment ce système pour mettre en place une telle modification puisqu'il est difficile d'évaluer le seuil à partir duquel une biomasse pérenne nouvellement formée se transfère du compartiment « rémanents d'exploitation » à celui de « biomasse pérenne exploitable ». Néanmoins, en raisonnant de manière logique, nous pouvons évaluer les effets de l'activité de sylviculture sur l'évolution du système. Nous observerions alors une diminution de temps de résidence du bore au sein du bois puisqu'en augmentant le flux sortant de ce compartiment, nous accélérons la mise en place de l'état stationnaire.

6 Conclusion

En conclusion, le modèle met en évidence que c'est bien le cycle biologique et notamment la croissance végétale qui, en agissant comme moteur du bore au sein de l'écosystème, assure l'enrichissement progressif en isotope lourd dans les différents réservoirs naturels, expliquant ainsi

pourquoi la composition isotopique de la végétation est bien supérieure à celle du sol à partir duquel elle se développe. L'évolution de ce système sol-plante est majoritairement contrôlé par trois paramètres : le flux d'altération, qui assure le renouvellement du stock de bore au sein du sol ; le taux de prélèvement, qui traduit l'intensité du cycle biologique et le taux de formation du bois, qui est le mécanisme qui fractionne les isotopes au sein du cycle biologique. Le flux de minéralisation, bien que source principale de bore sur le site de Montiers, n'a que peu d'influence sur cette évolution. La matière organique et l'humus agissent au final comme un réservoir transitoire et temporaire de bore entre la végétation et le sol. En revanche, ce modèle a ses limites puisque certains paramètres qui le composent n'incluent pas une variabilité interannuelle et/ou ne sont pas connus avec exactitude. Ceci met en évidence le besoin d'études se focalisant d'une part sur les mécanismes physiologiques du bore et d'autres part un suivi sur le long terme des différents stocks et flux de bore d'un écosystème.

- Bouchez, J., Von Blanckenburg, F., and Schuessler, J. A., 2013, Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone: *American Journal of Science*, v. 313, no. 4, p. 267-308.
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R., and Pierret, M. C., 2010, From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 11, p. 3143-3163.
- Marentes, E., Vanderpool, R. A., and Shelp, B. J., 1997, Boron-isotope fractionation in plants: *Canadian Journal of Plant Science*, v. 77, no. 4, p. 627-629.
- Voinot, A., Lemarchand, D., Collignon, C., Granet, M., Chabaux, F., and Turpault, M. P., 2013, Experimental dissolution vs. transformation of micas under acidic soil conditions: Clues from boron isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 117, no. 0, p. 144-160.

Conclusions et perspectives

Afin de comprendre le cycle biogéochimique du bore dans un écosystème forestiers et plus particulièrement durant les relations sol-plante, cette thèse s'est reposée dans un premier temps sur l'amélioration des techniques analytiques avant la mise en évidence des mécanismes clés de ce cycle. Dans ce contexte, l'utilisation des isotopes du bore nous a permis de contraindre les différents processus majoritaires que l'on peut observer au niveau de la zone critique.

- ***Procédures analytiques***

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé une méthode d'extraction et de purification chimique du bore depuis des échantillons végétaux, indispensable pour la réalisation du cycle biogéochimique du bore. Cette méthode se décompose en (1) une étape minéralisation acide par micro-ondes, (2) une étape de séparation chromatographique des cations et (3) une étape de micro-sublimation. Cette procédure permet la récupération complète du bore contenu dans les échantillons végétaux avec une très bonne reproductibilité de 1.3 ppm (2SD) pour les concentrations et de 0.36‰ (2SD) pour les compositions isotopiques.

Ce travail de thèse fut également l'occasion d'optimiser la méthode d'extraction et de purification chimique du bore depuis des échantillons minéraux par fusion alcaline. Cette dernière affichait certaines dont un rendement d'extraction inférieur à 100%. Nous avons ainsi mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur la solubilisation du bore après fusion alcaline telle que le type de fondant utilisé, le temps de fusion et le volume ainsi que le type de reprise du résidu de fusion. La procédure finale consiste alors en une fusion alcaline de 45min au K_2CO_3 , avec une reprise en milieu acide (30mL) avant une double purification assurée par la résine cationique AG50W-X12, non spécifique du bore, et Amberlite IRA 743.

Le principal avantage de ces procédures est le gain de temps qu'elles fournissent puisqu'elles peuvent être réalisées en une seule journée de travail. Néanmoins, nous avons également mis en évidence que les impuretés chimiques constituent le point critique de l'analyse des compositions isotopiques par MC-ICP-MS. Ainsi, les concentrations en sels dissous doivent impérativement rester

en dessous de 5 ppm pour ne pas induire d'effet notable tandis que la concentration en carbone organique dissous doit être inférieures à 25 ppm. La concentration d'acide utilisé constitue probablement le point le plus critique de l'analyse avec l'apparition d'un biais significatif si celle-ci diffère de plus de 5% entre la solution de rinçage, le standard de mesure et l'échantillon.

Tout ce travail de développement analytique fut critique pour ce projet puisqu'il a constitué le point de départ de tout ce qui a suivi.

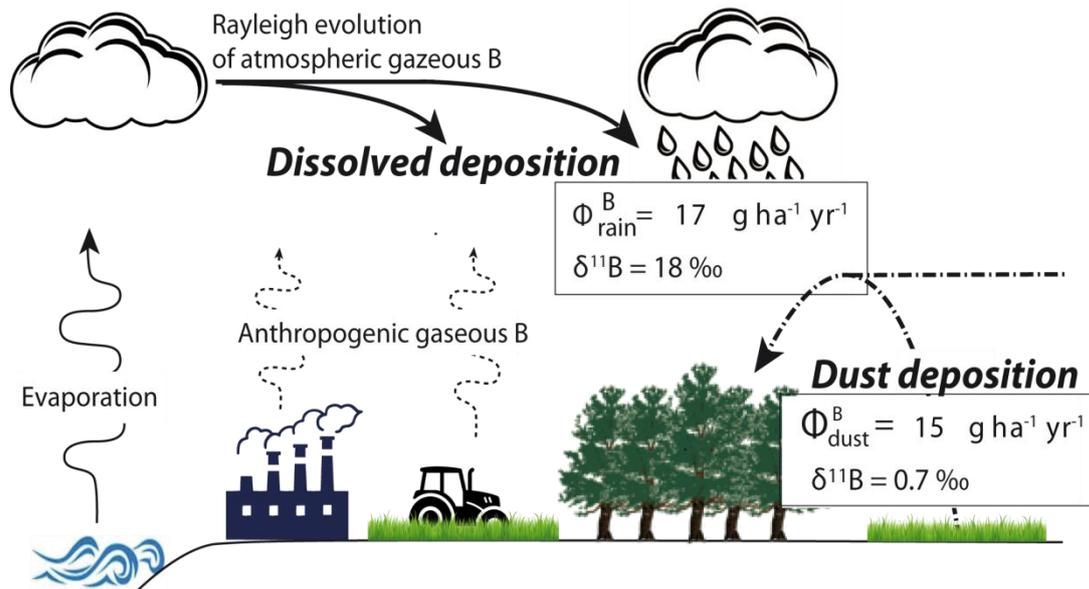
- ***Le bore dans les apports atmosphériques***

Les apports atmosphériques constituent l'une des deux entrées du cycle biogéochimique avec le flux d'altération et bien qu'il soit souvent admis qu'ils représentent un apport minoritaire, leur importance dans les écosystèmes forestiers a déjà été mise en évidence. Les sources et mécanismes qui contrôlent le bore dans les apports atmosphériques est encore sujet à discussion à ce jour. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé un suivi du bore au sein de ces apports (dissous et particulaires) entre janvier 2012 et décembre 2013 sur le site de Montiers.

Les apports atmosphériques particulaires affichent des concentrations extrêmement élevées (entre 151 et 501 ppm) tandis que les apports atmosphériques dissous se situent entre 1.1 et 3.6 ppb. Les compositions isotopiques affichent également de larges différences en variant entre -4.7 et +11.4‰ pour les apports atmosphériques particulaires et entre +8.3 et +36.6‰ pour les apports atmosphériques dissous. Malgré les larges différences de concentrations, les flux annuels restent similaires avec $17 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les apports atmosphériques dissous et $15 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les apports atmosphériques particulaires.

Concernant les mécanismes de contrôle du bore dans ces différentes phases, nous soupçonnons, au vu des très fortes concentrations, que les apports atmosphériques particulaires reflètent l'influence de l'activité agricole locale via au moins une source fertilisante en bore. Les compositions isotopiques des apports atmosphériques dissous affichent une évolution saisonnière

que nous avons réussis à modéliser par un modèle de type Rayleigh. Ce dernier traduit une évolution d'un réservoir gazeux de bore, associé à un large fractionnement isotopique entre la phase liquide et gazeuse ($\alpha_{\text{liq-gaz}} = 1.015$) avec une contribution occasionnelle de l'activité anthropique. Ces résultats sont résumés dans la figure 1.



- **Le cycle biogéochimique du bore**

L'établissement du cycle biogéochimique du bore via la mesure des différents flux et stocks sur deux sols au fonctionnement différents nous a permis de mettre en évidence la dynamique du bore au sein d'un écosystème forestier. Ainsi, nous avons pu montrer que les apports externes dissous ne représentent que 20% des flux issus du recyclage biologique. Sur les 80% restant, près de 40% sont produits par la minéralisation de la matière organique tandis que le reste provient des phénomènes de récrétion et de chutes de litière. Tout cela met en évidence qu'à l'instar de précédentes études, le bore est majoritairement contrôlé par le cycle biologique au sein des écosystèmes forestiers (table 1, figure 2). Ce cycle biologique est accompagné de nombreux fractionnements isotopiques qui ont lieu lors de la formation de biomasse pérenne, de la récrétion et de la minéralisation de la matière organique. Ainsi, tandis que la formation de biomasse pérenne tend à favoriser l'incorporation de ^{10}B , les mécanismes de récrétion et de minéralisation tendent à

favoriser la libération de ^{11}B . Toutefois, le prélèvement racinaire ne semble pas fractionner les isotopes du bore. Malgré l'absence d'un système suffisamment contraint pour fournir des valeurs précises, ces coefficients de fractionnement semblent être similaires dans les deux stations.

Table 1 : Flux annuels et compositions isotopiques en bore des différents flux, compartiments et mécanismes du cycle biogéochimique de Montiers en station 1 (alocrisol) et 3 (rendisol)

Compartiment	Station 1				Station 3			
	Stocks	$\delta^{11}\text{B}$	Flux	$\delta^{11}\text{B}$	Stocks	$\delta^{11}\text{B}$	Flux	$\delta^{11}\text{B}$
	g.ha^{-1}	‰	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	‰	g.ha^{-1}	‰	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	‰
Sol	1,6E+06	-5,5	-	-	2,5E+05	-6,9	-	-
Peuplement forestier	777	-1,6	-	-	688	3,2	-	-
Apports atmosphériques	-	-	32	11,3	-	-	32	11,3
- <i>Dissous</i>	-	-	17	21,7	-	-	17	21,7
- <i>Particulaires</i>	-	-	15	-0,3	-	-	15	-0,3
Pluiolessivats	-	-	93	24,2	-	-	65	28,5
Ruissellement de tronc	-	-	11	23,9	-	-	6	31,2
Chute de litière	-	-	45	7,3	-	-	72	17,3
Drainage								
- <i>0cm</i>	-	-	249	17,4	-	-	152	27,5
- <i>10cm</i>	-	-	214	18,6	-	-	94	24,9
- <i>30cm</i>	-	-	72	14,9	-	-	113	19,4
- <i>60cm</i>	-	-	52	10,4	-	-	14*	-
Récrétion	-	-	87	24,6	-	-	54	30,8
Minéralisation MO	-	-	167	-	-	-	107	-
Altération	-	-	41	-	-	-	24	-
Exportation biomasse			33				19	
Prélèvement	-	-	250	-	-	-	188	-
Immobilisation	-	-	118	-	-	-	62	-

* flux de drainage calculé à la base du profil (profondeur inconnue)

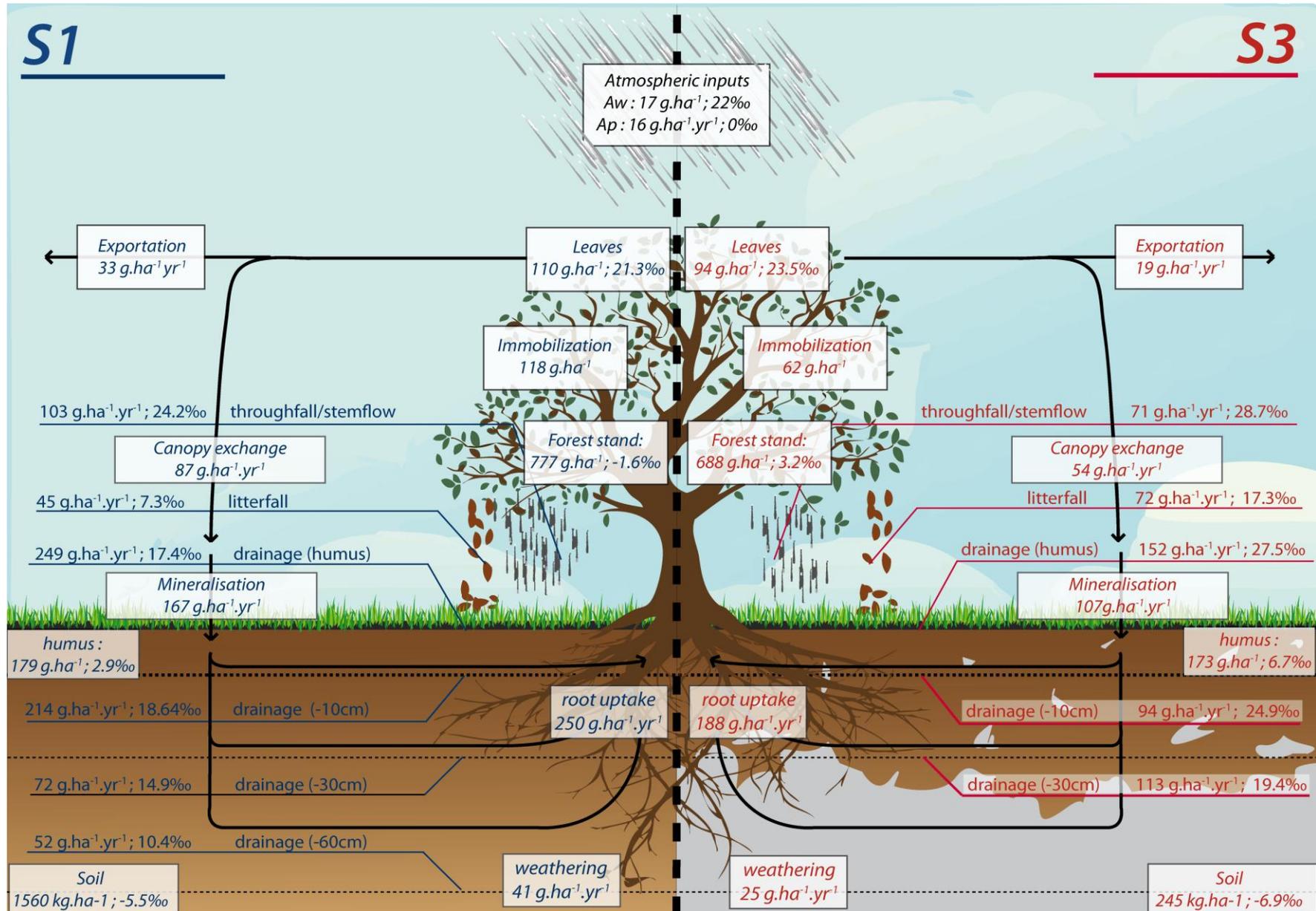


Figure V-30 : cycle biogéochimique du bore et de ses isotopes en stations 1 (en bleu, à gauche) et 3 (en rouge, à droite)

Malgré toutes ces similitudes, les cycles biogéochimiques affichent de nettes variations en fonction du type de sol qui se traduisent à plusieurs niveaux. En premier lieu, les flux ainsi que les stocks de bore sont globalement plus importants dans l'écosystème développé sur l'alocrisol (station S1, table 1). Ces différences se manifestent également au niveau qualitatif puisque à l'interface canopée-atmosphère, 2/3 du bore recyclé se fait sous forme de litière en S3, seul 1/3 l'est en station 1. Il en résulte un taux de recyclage beaucoup plus important dans la station S3. Ces différences se manifestent également au niveau des compositions isotopiques puisque les différents compartiments échantillonnés dans la station S3 affichent des compositions isotopiques systématiquement supérieures à celle de la station S1 d'en moyenne 5‰ (table 1, figure 2). Cela peut traduire des différences de fonctionnement physiologique peut être lié à la situation de légère carence en S3. Cette situation est peut être liée aux apports externes, notamment le flux d'altération, 70% plus important en station S1. Ce dernier, assurant le taux de renouvellement du bore contenu dans les solutions de sol, ne serait pas suffisant en S3 provoquant ainsi une intensification du taux de recyclage.

Enfin, le bilan du cycle biogéochimique des stations S1 et S3 met en évidence l'impact de la sylviculture sur l'écosystème puisqu'aucune des stations biogéochimiques n'est à l'état stationnaire. Ainsi, la station 1 tend à perdre du bore avec des entrées de $74 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ (altération + apports atmosphériques) tandis que les sorties (drainage + exportation de biomasse) représentent $85 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. A l'inverse, malgré l'activité de sylviculture, la station 3 tendrait à accumuler du bore sur l'année 2012 avec des apports évalués à $57 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ tandis que les sorties ne représentent que $33 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. Cette différence est probablement due à un cycle biologique plus intense au sein de S3, qui tend à augmenter le temps de résidence du bore dans le système. Tout ces paramètres nous ont permis, à terme, de modéliser la dynamique du bore dans le système sol plante.

- **Modélisation du système sol-plante**

Les paramètres mesurés durant le chapitre 5 nous ont permis de construire un modèle de comportement du bore dans le système sol-plante. Ce dernier repose sur des équations de bilan de masse et isotopique qui décrivent l'évolution dans le temps des différents réservoirs du système sol-plante. Le principal objectif de ce modèle était d'expliquer, à partir des données collectées durant l'année 2012, que la composition isotopique de la végétation soit systématiquement supérieure aux minéraux du sol dont elle dépend. Le second objectif de ce modèle était d'expliquer comment deux peuplements similaires (âge, essence, climat) ainsi que les flux du cycle biologique qui leur sont associés, affichent des compositions isotopiques systématiquement différentes peu importe le compartiment considéré.

Ce modèle nous a permis à partir des paramètres mesurés sur site durant l'année 2012 et du calage de certains autres paramètres non définis, de modéliser l'évolution isotopique représentative de notre site d'étude et de recréer avec succès les différences observées entre les deux stations biogéochimiques. Au-delà de ça, ce modèle met en exergue les paramètres qui conditionnent cet enrichissement progressif en ^{11}B observé non seulement sur le site de Montiers, mais également sur d'autres systèmes forestiers naturels. Ainsi, l'évolution des compositions isotopiques dans les différents compartiments est essentiellement assurée par trois paramètres : le flux d'altération, qui assure le renouvellement du stock de bore au sein du sol ; le taux de prélèvement, qui traduit l'intensité du cycle biologique et le taux de formation du bois, qui est le mécanisme qui fractionne les isotopes au sein du cycle biologique. La minéralisation de la matière organique, qui agit comme le moteur du bore au sein du cycle biologique n'a que peu d'influence sur l'évolution du système sol-plante. Son importance reste toutefois primordiale puisque l'humus constitue un réservoir transitoire et temporaire de bore entre la végétation et les solutions de sol qui va tamponner les variations d'apports au système.

Certaines limites ont toutefois été mises en évidence et sont principalement liées à un système pas assez contraints puisque certains paramètres n'ont été mesurés que sur une année. Ces derniers n'intègrent pas de variabilité interannuelle tandis que d'autres paramètres ne sont pas connus avec exactitude. Ainsi, nous n'avons pas pu mettre une fonction de transfert interne de bore dans le bois puisque nous n'avons aucune donnée concernant son cycle biochimique. Ceci met en évidence le besoin d'études se focalisant d'une part sur les mécanismes physiologiques du bore et d'autre part un suivi sur le long terme des différents stocks et flux de bore d'un écosystème.

- ***Perspectives***

Les informations mécanistiques apportées par les isotopes du bore ont été importantes au cours de cette thèse. Néanmoins beaucoup d'interrogations subsistent.

Dans l'ensemble, peu de choses sont connues sur les mécanismes liés au cycle biologique. Ainsi, comprendre le comportement du bore durant la minéralisation de la matière organique ainsi que pendant les phénomènes de récrétion pourrait fournir des informations quant aux fractionnements isotopiques qui leur sont associés et par conséquent contraindre le comportement physiologique du bore au sein de l'écosystème.

Dans le même contexte, nous avons pu voir que la différence de compositions isotopiques entre le sol et la feuille permet de fournir des informations quant à la dynamique du bore au sein de l'écosystème mais que cette dernière semble multi-paramétrée (taux de prélèvement, taux de formation de biomasse pérenne et flux d'altération). Par conséquent, contraindre ces paramètres avec plus de précision et plus particulièrement les fractionnements isotopiques qu'ils engendrent pourrait fournir des informations précises quant à l'état d'avancement d'un écosystème.

Avec les connaissances apportées par cette thèse, nous pouvons considérer que les cycles géochimiques et biologiques du bore sont relativement bien connus. Néanmoins on voit indirectement, principalement lors du chapitre de modélisation, l'importance des connaissances du

cycle biochimique. Ainsi, il serait nécessaire de s'intéresser au comportement du bore au sein même de l'arbre, principalement lors des mécanismes de prélèvement, de formation de biomasse nouvelle mais également durant les phénomènes de translocation interne. Etudier ces mécanismes pourrait nous permettre de mieux contraindre la dynamique du au sein de la végétation qui est le moteur de l'enrichissement en isotopes lourd du cycle biogéochimique.

Nous avons fait le choix dans ce travail de thèse de ne nous intéresser uniquement aux solutions libres de sol. Néanmoins, il a déjà été suggéré dans de précédentes études que des sous réservoirs du sol peuvent jouer un rôle majeur dans la dynamique du bore à l'échelle de l'écosystème. Ainsi, aller étudier le bore et ses isotopes dans d'autres compartiments tel que le réservoir échangeable, la rhizosphère ou encore les solutions de sol liées pourrait fournir d'importantes informations qui pourrait nous permettre de comprendre avec plus de précision la dynamique du bore au sein de ce réservoir complexe qu'est le sol.

A ce jour, les progrès analytiques dans l'extraction, la purification ainsi que la mesure des compositions isotopiques du bore permettent d'augmenter de manière importante le nombre d'échantillons qu'il est possible d'envisager dans le cadre d'un projet de recherche. Par conséquent, la mise en place d'un suivi continu des éléments permettrait de pouvoir évaluer avec plus de précision les différents flux du cycle biogéochimique et les mécanismes qui les contrôlent. Ceci nous permettrait également d'intégrer d'autres paramètres externes au site tel que la révolution forestière.

Enfin, nos ressources naturelles sont sous une constante et grandissante pression par l'exploitation humaine. Dans ce contexte, ne serait-il pas intéressant, qu'en parallèle d'un tel suivi, d'autres projets de recherche se focalisent sur certains événements extrêmes qui permettraient d'observer et de mesurer la réponse d'un écosystème en situation de stress ? Ceci nous permettraient d'adapter les pratiques humaines afin d'assurer la durabilité de nos écosystèmes.