

Faculté des bioingénieurs

**Variabilité spatiale et temporelle des
dépôts atmosphériques en
manganèse dans les écosystèmes
forestiers européens
Influence de la canopée**

Auteur : Louis ANDRÉ
Promoteurs : Yannick AGNAN (SST/ELI/AGRO)
Romain DUQUENNE (SST/ELI/AGRO)
Lecteurs : Hugues TITEUX (SST/ELI/AGRO)
Sophie OPFERGELT (SST/ELI/AGRO)
Année académique 2023-2024

Remerciements

Je voudrais remercier en tout premier lieu mon promoteur, le Professeur Yannick Agnan pour ses conseils avisés tout au long de l'écriture de ce mémoire. Yannick a été extrêmement bienveillant et son expertise a été d'un grand secours lors des périodes les plus difficiles de l'écriture de ce mémoire. Je tenais également à le remercier très fortement pour sa disponibilité sans failles. Malgré son emploi du temps digne d'un ministre, il a toujours su trouver le temps pour répondre à mes questions et me conseiller. Finalement j'aimerai le remercier pour l'ambiance générale tout au long de ce projet. Ce fut un réel plaisir de travailler avec lui pour la réalisation de mon mémoire.

J'aimerais ensuite remercier mon co-promoteur, Romain Duquenne, sans qui je serais sûrement encore en train de chercher les erreurs dans mon code R. Je tiens donc à le remercier pour son aide technique apportée dans le traitement des données. Je tiens également à le remercier pour son aide apportée lors des différentes parties expérimentales. Ensuite je voudrais le remercier pour sa sympathie et sa bonne humeur tout au long de ce projet de mémoire. Finalement j'aimerais également le remercier pour ses conseils avisés lors de l'écriture du mémoire.

J'aimerai également remercier le centre ELIE (Earth and life institute) et le laboratoire SOLS pour la mise à disposition des locaux de travail et du matériel pour la réalisation des expériences.

Je voudrais aussi remercier Hugues Titeux, François Plume, Frédéric André et Thibaut Thyron pour la mise à disposition de la placette ICP Forests et du matériel permettant la collecte des données.

Je remercie le programme ICP Forests pour la mise à disposition des données permettant la réalisation de ce mémoire.

Finalement je voudrais remercier ma famille pour le soutien apporté non seulement durant l'écriture de ce mémoire mais aussi durant toutes mes années d'études. Je voudrais aussi remercier chaleureusement Ophélie Jacolet de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de ce travail.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières	4
Liste des figures.....	6
Liste des tableaux	7
Liste des sigles	8
1 Introduction	9
2 État de l’art	10
2.1 Le manganèse dans l’environnement	10
2.1.1 Sources de manganèse	10
2.1.2 Manganèse dans le sol.....	11
2.1.3 Le manganèse et les plantes	13
2.2 Chimie des dépôts atmosphériques	16
2.2.1 Définition des dépôts.....	16
2.2.2 Chimie générale des dépôts.....	17
2.2.3 Manganèse dans les dépôts.....	18
3 Objectifs	20
4 Matériel et méthodes.....	21
4.1 ICP Forests.....	21
4.2 Traitement des données.....	22
4.2.1 Sélection des données dans la base de données ICP Forests	22
4.2.2 Mise en relation des éléments	23
4.2.3 Spatialisation	23
4.2.4 Analyse statistique.....	23
4.3 Étude des pluviolessivats.....	23
4.3.1 Protocole expérimental.....	23
5 Résultats et discussion.....	26
5.1 Distribution spatiale	26
5.1.1 Relation entre les éléments.....	26
5.1.2 Influence de l’essence	32
5.1.3 Influence de la canopée	33

5.1.4	Hétérogénéité du couvert	35
5.2	Variabilité temporelle.....	37
5.2.1	Relation entre les éléments.....	37
5.2.2	Saisonnalité des processus impliquant le manganèse.....	38
6	Conclusion et perspectives.....	43
7	Références bibliographiques.....	45
ANNEXES	49

Liste des figures

Figure 1: Schéma résumé des sources de Mn.	11
Figure 2: diagramme Eh-pH de Mn en solution dans l'eau d'après (Yang et al. 2014).	12
Figure 3: formation d'oxydes de Mn par le génome metallogenium	12
Figure 4: Pores polaires.....	15
Figure 5: manières de pénétration des solutés dans la feuille.	16
Figure 6: schéma résumé de Mn dans la plante.	16
Figure 7: Schéma représentatif des dépôts atmosphériques.....	17
Figure 8: flux principaux des dépôts atmosphériques.....	18
Figure 9: répartition des placettes par essence.....	22
Figure 10: situation de la placette ICP Forests dans le bois de Lauzelle	24
Figure 11: répartition des collecteurs de pluviessivats sur la placette ICP	25
Figure 12: ACP sur les dépôts totaux des données de l'ICP Forests.	27
Figure 13: Spatialisation de la dimension 1 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert.	27
Figure 14: spatialisation de la dimension 2 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert.	28
Figure 15: spatialisation de la dimension 3 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert.	29
Figure 16: ACP sur les pluviessivats des données de l'ICP Forests.....	30
Figure 17: Spatialisation de la dimension 1 de l'ACP sur les données de pluviessivats.....	31
Figure 18: Spatialisation de la dimension 3 de l'ACP sur les données de pluviessivats.....	32
Figure 19 : concentration de Mn dans les pluviessivats en fonction des essences.	33
Figure 20: Concentrations en manganèse en fonction des essences dans les pluviessivats et dépôts hors couvert.	34
Figure 21: Effet filtre de la canopée.....	35
Figure 22: concentrations en Mn en fonction de la densité foliaire.	36
Figure 23 : concentration en Mn en fonction du pourcentage de couverture de la canopée selon Herrmann 2006.....	36
Figure 24: concentrations de Mn en fonction de la distance au tronc.	37
Figure 25 : ACP sur les pluviessivats pour l'automne	38
Figure 26: concentrations en Mn dans les pluviessivats en fonction des saisons.....	40
Figure 27: ACP sur les pluviessivats pour l'été et l'automne.....	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Proportion (%) d'acides phénoliques restant dans le sol après exposition à des oxydes/hydroxydes métalliques pendant une heure. Selon Vodyanitskii, 2009.	13
Tableau 2: types de données prélevées et compilées dans la base de données ICP Forests	21

Liste des sigles

ACP : Analyse en composantes principales

Ca : calcium

Cl : chlore

K : potassium

Mg : magnésium

Mn : manganèse

MO : matière organique

Na : sodium

NO₃ : nitrate

SO₄ : sulfate

1 Introduction

Les écosystèmes forestiers jouent un rôle majeur dans la problématique du changement climatique notamment dû à leur stock de carbone organique dans le sol. Même si la majorité du carbone organique du sol se retrouve dans les écosystèmes forestiers boréaux et tropicaux (Gómez-Guerrero and Doane, 2018), les écosystèmes forestiers tempérés jouent un rôle majeur dans cette problématique par leur dynamique de décomposition de la matière organique (Meeussen et al., 2021). Cette décomposition de matière organique est contrôlée par de nombreux facteurs dont le cycle biogéochimique du manganèse. Les réactions d'oxydoréduction impliquant le manganèse, plus particulièrement sa forme divalente (Mn^{2+}), causent une décomposition de matière organique de la litière en surface du sol via des facteurs abiotiques et microbiens. Il permet également la stabilisation temporaire dans le sol de matière organique oxydée via des associations organométalliques (Li et al., 2021). Ces deux mécanismes dépendent grandement des apports de manganèse au sol. Le manganèse utilisé dans la décomposition de la matière organique provient principalement des dépôts atmosphériques et des flux de la canopée (Vodyanitskii, 2009). Ainsi, dans le but de mieux comprendre l'influence du manganèse dans la décomposition de la matière organique, le manganèse des dépôts est étudié dans ce mémoire. Les écosystèmes forestiers ayant un rôle majeur dans le recyclage du manganèse (Herndon et al., 2015), l'étude se portera sur les dépôts hors couvert et les pluviollessivats. Dans ce contexte, l'objectif général de ce mémoire est d'évaluer la dynamique des dépôts atmosphériques en manganèse pour mieux comprendre l'influence de la canopée dans les écosystèmes forestiers.

2 État de l'art

2.1 Le manganèse dans l'environnement

Le manganèse est le 12^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre (0,1% des roches) et se présente généralement sous forme d'oxydes cristallins tels que de la pyrolusite (MnO_2), Nsutite ($\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$), cryptomélane ($\text{K}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$) (Herndon et al., 2011; Post, 1999). Dans les environnements oxiques, il est présent principalement sous la forme Mn (IV) cependant, en en solution (anoxique) il est réduit sous la forme Mn (II). On retrouve tout de même la forme Mn (II) dans les environnements oxiques car l'oxydation de Mn est lente. C'est pourquoi on retrouve sa forme Mn (II) en plus grandes concentrations que selon les prédictions des modèles thermodynamiques (Franklin and Morse, 1983). Les transformations entre ces deux formes se font par des réactions d'oxydo-réduction incluant des facteurs tant abiotiques que biotiques (microorganismes) (Howe and International Programme on Chemical Safety, 2004).

2.1.1 Sources de manganèse

Le manganèse provient principalement de l'altération des roches sédimentaires et métamorphiques. Il est ensuite transporté et réparti dans toutes les régions par les flux d'eau sous forme dissoute (Mn (II)) et par les vents sous forme de poussières (Reimer, 1999). Ainsi il peut être déterminé trois compartiments source de Mn. Le compartiment sol, le compartiment atmosphère et le compartiment eau. Les deux compartiments étudiés dans ce mémoire sont le compartiment atmosphère et le compartiment sol. Ainsi le Mn altéré et décroché du sol sous forme de poussières rejoint le compartiment atmosphère. Il est ensuite déposé ou précipité dans le compartiment sol. Le manganèse altéré qui a rejoint la solution du sol va former des oxydes de Mn répartis dans quatre groupes de minéraux. Le premier groupe est composé de minéraux contenant de la magnétite sur laquelle s'ajoute Mn. Le deuxième groupe de minéraux est constitué d'hydroxydes de fer auxquels Mn se lie. Le troisième groupe sont des minéraux principalement composés de fer contenant des oxydes de Mn. Le quatrième groupe est composé d'oxydes de Mn purs tels que la vernadite, la cryptomélane et la todorokite. (Vodyanitskii, 2009). Les embruns marins, feux de forêts, et l'activité volcanique sont également des sources importantes naturelles de Mn pour les dépôts atmosphériques. (Howe and International Programme on Chemical Safety, 2004)

L'industrialisation est également une des sources majeures de Mn dans l'atmosphère et donc dans les sols. Il est mesuré que plus de la moitié des sols en Europe (51 %) et en Amérique du Nord (60 %) sont enrichis (entre 2,4 et 20 mg/cm²) par du Mn provenant des activités humaines. Dans les régions industrialisées, il est attribué qu'environ 53 % du Mn dans le sol des crêtes provient de dépôts atmosphériques venant d'activités humaines (Herndon et al., 2011). La principale source industrielle est la métallurgie. Les mines, le traitement des minéraux, et la formation d'alliages sont les principaux acteurs des émissions anthropiques de Mn dans l'atmosphère (Howe and International Programme on Chemical Safety, 2004). La combustion d'énergies fossiles (charbon principalement) est également une source importante d'émissions de Mn (Nriagu and Pacyna, 1988). Pour donner un ordre de grandeur, il est estimé que lors de l'année 1978, 16400 tonnes de Mn ont été émis dans

l'atmosphère par les activités humaines aux Etats-Unis. 80 % provenant de complexes industriels et 20 % de la combustion d'énergies fossiles (US EPA, 1984).

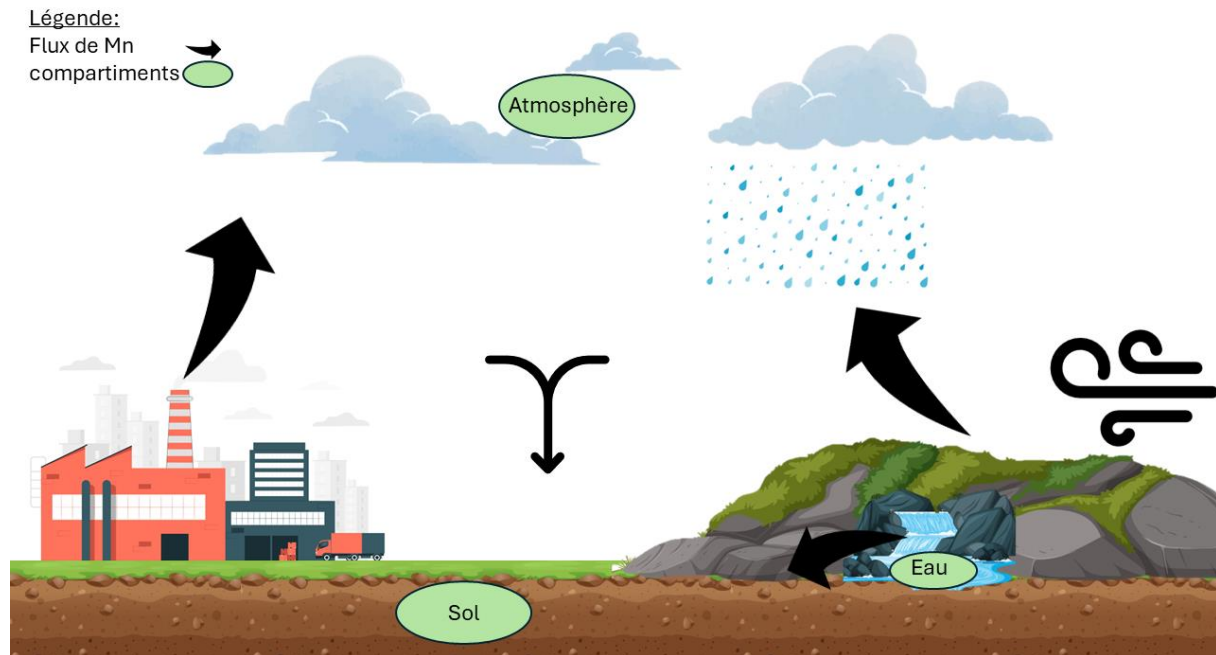


Figure 1: Schéma résumé des sources de Mn.

2.1.2 Manganèse dans le sol

2.1.2.1 Formes du manganèse dans le sol

La forme de Mn la plus stable en solution dans le sol est Mn (II). Cette forme de Mn peut subir des oxydations formant des oxydes de Mn (Franklin and Morse, 1983). Le manganèse aura tendance à former des oxydes plutôt que des hydroxydes dû à sa faible capacité d'hydrolyse. Ces oxydes sont généralement beaucoup plus présents dans les limons que dans les argiles car les oxydes de Mn sont chargés négativement et donc se lient beaucoup plus difficilement aux argiles (Vodyanitskii, 2009). Les oxydes de Mn ont des propriétés très intéressantes telles que leur capacité à retenir les éléments métalliques (Manceau, 2000) et la catalyse de la polymérisation des composés organiques (Pohlman and McColl, 1989).

La formation des oxydes de Mn dépend de deux paramètres : la concentration en Mn et le pH. Lorsque le pH est plus faible que 8, la formation des oxydes de Mn est très lente (Vodyanitskii, 2009). C'est pourquoi on retrouve la forme Mn^{2+} en concentrations supérieures à ce que les modèles d'oxydation thermodynamiques prédisent (Franklin and Morse, 1983). Ensuite, Mn(II) est oxydé en Mn(III) et Mn(IV) grâce à des organismes vivants par deux processus différents : des processus enzymatiques venant de bactéries et des processus non-enzymatiques par des bactéries, algues et champignons. Ce sont les processus d'oxydation enzymatiques sous des conditions aérobiques qui vont produire les oxydes de Mn (Ghiorse and Ehrlich, 1992). L'un des acteurs principaux de la formation d'oxydes de Mn dans le sol est le genre de micro-organismes *metallogenium* (Vodyanitskii, 2009). Ces micro-organismes sont des organismes aérobiques, organotrophes et semblable à des mycoplasmes. *Metallogenium* utilise l'oxydation de Mn comme agent de détoxification (Zavarzin, 1981). Le développement maximum de *metallogenium* se fait au début du printemps et en automne et est distribué sur les 50

premiers cm du sol où la matière organique est la plus présente. En effet, un des facteurs d'activation de l'oxydation de Mn par *metallogenium* est la présence de matière organique facilement assimilable par ces micro-organismes. Un autre facteur est un pH bas. Les limites de développement de ces micro-organismes sont un pH de 4,1 à 8,9, un potentiel rédox entre +0,2 V et +0,65 V, et une concentration en Mn^{2+} inférieure à 50mg/L. Ces valeurs de Eh-pH correspondent très bien aux formes de Mn (III) et (IV) en solution dans l'eau (Vodyanitskii, 2009; Yang et al., 2014).

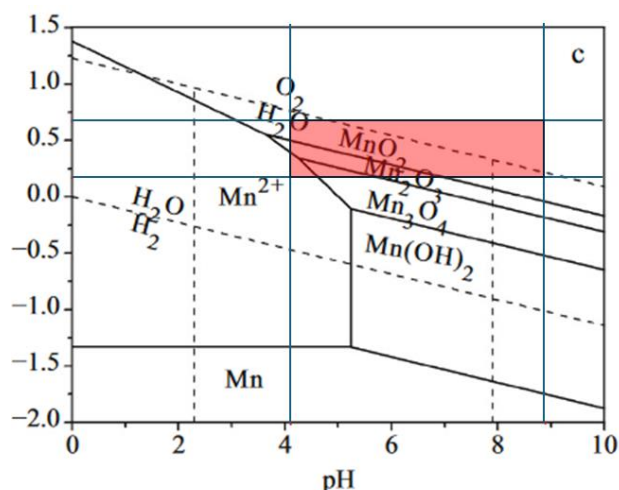


Figure 2: diagramme Eh-pH de Mn en solution dans l'eau d'après (Yang et al. 2014). Les limites de développement de *metallogenium* se situent dans l'encadré rouge. Les formes de Mn représentées dans cet encadré sont les formes oxydées (III) et (IV) par les micro-organismes.

Metallogenium utilise la matière organique et le peroxyde d'oxygène (H_2O_2) pour transformer Mn^{2+} en Mn^{4+} formant notamment des oxydes tels que MnO_2 . Les oxydes composés de MnO_2 réagissent avec les phénols et sont à la base des processus de formation de l'humus (Pohlman and McColl, 1989; Shindo and Huang, 1984).

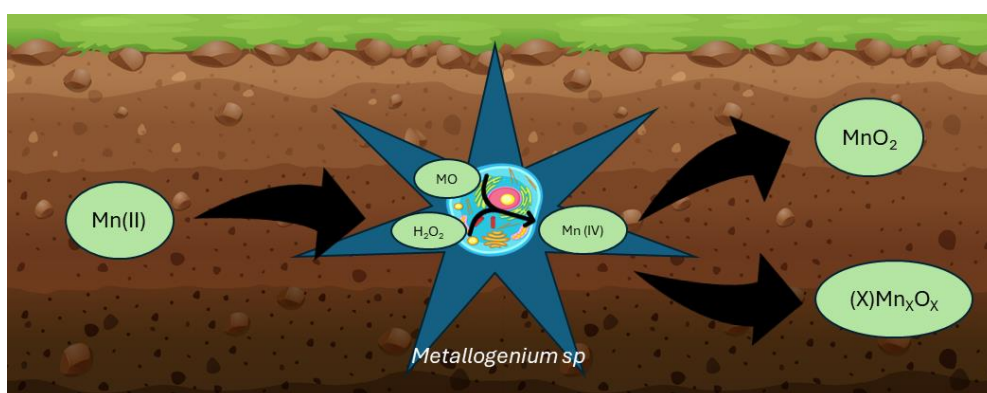


Figure 3: formation d'oxydes de Mn par le génome *metallogenium*

2.1.2.2 Rôle du manganèse dans la décomposition de la MO

La décomposition de la matière organique se fait en deux étapes, dans la première étape, les microorganismes dégradent rapidement la matière organique présente en plus petites fractions ainsi que les molécules les plus facilement dégradables telles que la cellulose. La lignine étant plus difficilement décomposable, elle s'accumule ralentissant la vitesse de décomposition de la matière

organique. La deuxième étape est la décomposition lente de la matière organique restante qui est moins biodégradable à cause de la plus grande concentration en lignines. La lignine cause ce ralentissement de la décomposition à cause de sa composition aromatique et de sa structure. Elle inhibe également de manière physique l'action des carboxylases en recouvrant les molécules de cellulose et d'hémicellulose (Melillo et al., 1982; Swift et al., 1979). Trum, 2011 montre que Mn permet de favoriser la décomposition de la matière organique en favorisant la dégradation biochimique de la lignine. La lignine est un acide polyphénolique, sa décomposition produit divers acides phénoliques. Stone and Morgan, 1984, expliquent que de nombreuses molécules organiques dont les acides phénoliques sont oxydés à la surface des oxydes de Mn (III) et (IV). Ces acides phénoliques, à la base de la formation de l'humus, sont également très grandement oxydés par de nombreux autres oxydes métalliques tels que les oxydes de fer et les oxydes d'aluminium. Cependant les oxydes de Mn se sont montrés les plus efficaces dans la transformation de ces phénols en humus (Vodyanitskii, 2009). Le Tableau 1 montre qu'en moyenne les oxydes de Mn sont les plus efficaces pour transformer les acides phénoliques en humus. Après une heure d'exposition il ne reste en moyenne plus que 20 % d'acides phénoliques dans la solution de sol comparé au départ.

Tableau 1 : Proportion (%) d'acides phénoliques restant dans le sol après exposition à des oxydes/hydroxydes métalliques pendant une heure. Selon Vodyanitskii, 2009.

Acides phénoliques	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeOOH	MnO ₂	Al ₂ O ₃
n-Hydroxybenzoïque	84	79	87	90
Vanillique	86	77	10	87
Syringique	81	50	8	51
n-Coumarinique	80	71	16	86
Ferulique	71	30	0	57
Sinapique	0	0	0	1
En moyenne	67	51	20	62

2.1.3 Le manganèse et les plantes

Le manganèse dans les plantes a pour forme principale Mn(II), mais peut se faire facilement oxyder en formes Mn(III) et Mn(IV) pour jouer un rôle important dans les réactions rédox (Broadley et al., 2012). Mn joue un rôle important dans la croissance, l'activation d'enzymes, la photosynthèse, et la formation de protéines, de glucides et de lipides. (Broadley et al., 2012). Par exemple, Mn joue un rôle de catalyseur dans le cycle de l'acide tricarboxylique, il permet de catalyser la réaction de transformation du malate en pyruvate utilisé pour la respiration cellulaire (Burnell, 1988). Son rôle dans la photosynthèse se situe notamment au niveau du photosystème II, où il est un important cofacteur permettant l'oxydation de l'eau et la formation d'oxygène en fin de cycle photosynthétique. (Shenker et al., 2004). Une carence en Mn a pour conséquences une diminution du rapport division/élongation des cellules (Broadley et al., 2012). Ainsi, les plantes déficientes en Mn ont une croissance réduite et un développement des organes ralenti (notamment les racines et les nouvelles feuilles) (Campbell and Nable, 1988). Cependant, Mn en surconcentration peut être toxique pour la plante. Un exemple de toxicité est le symptôme de la feuille froissée. Une concentration trop élevée de Mn dans les tissus de la plante empêche Ca de se déplacer correctement vers les feuilles

en croissance. Le manganèse est un inhibiteur de la phytohormone responsable du transport de Ca. Cette carence en Ca dans la croissance des feuilles leur donne une forme froissée et plus petite (Horst, 1988).

Ainsi, Mn est important pour le développement de la plante et est grandement recyclé par celle-ci.

2.1.3.1 Rôle des plantes sur le manganèse du sol

Les plantes jouent un rôle important dans la redistribution des éléments. Elles permettent de transférer les éléments sous forme minérale vers la biomasse. Elles prélèvent donc les éléments fournis par l'altération des roches et les incluent dans leur cycle sous forme organique (Jobbágy and Jackson, 2004). Ceci s'applique ainsi au Mn dissous dans la solution du sol (Li et al., 2021). Il est absorbé par les arbres, utilisé et stocké dans les feuilles et retourne au sol par les pluviollessivats et les chutes des feuilles (Herndon et al., 2015). Cette étude montre également qu'il y a environ 50 fois plus ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$) de Mn mobilisé par les arbres que de Mn perdu par la lixiviation dans les sols. Il a également été prouvé que les plantes jouent un rôle de rétention de Mn dans le sol. Grâce à leur capacité à transférer le Mn minéral dans la matière organique, elles évitent sa lixiviation et sa perte par les courants d'eau du sol (Herndon et al., 2015). Par ailleurs, en comparant aux autres éléments majeurs pour la plante (K, Mg et Ca), l'impact des plantes sur la rétention de Mn dans le sol est beaucoup plus importante que pour les autres éléments. En d'autres termes, le rapport des quantités de Mn prélevées par les arbres par rapport aux pertes par la lixiviation dans les sols est beaucoup plus important que pour les autres éléments. Environ 200 fois plus que pour les éléments majeurs (Ca, Mg, et K) et environ cinq fois plus que pour les autres cations métalliques (Fe et Al). Il est donc estimé que la végétation exerce une influence plus importante sur le cycle de Mn que sur les autres éléments (Herndon et al., 2015).

Le stock de Mn dans l'horizon organique fournit un réservoir de Mn organique biodisponible et réutilisable facilement pour les plantes (Shanley, 1986). Par ailleurs, le temps de résidence de Mn est beaucoup plus long dans les oxydes du sol que dans les feuilles. Par conséquent le rôle des plantes dans la rétention de Mn du sol est principalement marqué par la formation des oxydes de Mn en relation avec la décomposition de la matière organique (Herndon et al., 2015).

En conclusion, le Mn minéral disponible et absorbé par la plante est rendu au sol par les pluviollessivat et les chutes des feuilles. Il subit ensuite trois processus différents. Soit il est lié à des sites d'échange minéraux ou organiques dans le sol (Jin et al., 2011; Shanley, 1986), soit il est immobilisé sous forme d'oxydes de Mn durant la décomposition de la litière (Herndon et al., 2014), soit il est lixivié du sol par les courants d'eau.

2.1.3.2 Circulation

Une fois absorbé par les racines dans la solution du sol, Mn est distribué dans les organes de la plante par le xylème. Le manganèse est très peu soluble dans le phloème (Goor and Wiersma, 1974), ceci rend sa redistribution difficile. Ainsi, Mn est considéré comme extrêmement immobile dans la plante et partage cette propriété avec Ca (Crafts and Crisp, 1971). Le manganèse étant le plus souvent utilisé dans les réactions de photosynthèse et de formation de protéines, glucides et lipides, et étant

très peu mobile, il se retrouve en grande quantités dans les feuilles. Ajoutant à cela un pic d'absorption au printemps, Mn est beaucoup plus présent dans les feuilles les plus anciennes que dans les plus récentes. (White and Ding, 2023) (Glavac et al., 1990).

2.1.3.3 Échanges foliaires

Les feuilles des plantes disposent d'une barrière presque imperméable nommée cuticule. Cette cuticule est une membrane hydrophobe avec une faible perméabilité à l'eau, aux gaz, et aux solutés. Cependant, cette cuticule est tout de même traversée dans les deux sens par l'eau, les gaz et les solutés, comme Mn. D'un point de vue général, les éléments minéraux, hydrophiles, sont incapables de traverser la cuticule hydrophobe. Cependant, il a été démontré l'existence de chemins d'accès nommés « pores polaires » (Eichert and Fernández, 2012) (Figure 4). Ces pores polaires se présentent comme des enclaves de molécules d'eau à l'intérieur de la cuticule formant des pores larges de 0,9 nm. Les ions hydratés, possédant pour la plupart, un diamètre inférieur à 0,8 nm (0,075nm pour Mn (Broadley et al., 2012)), sont capables de passer au travers de cette enclave pour rejoindre un côté ou l'autre de la cuticule. Le flux des ions, d'un sens ou de l'autre est contrôlé à la fois par des gradients de concentrations et à la fois des potentiels électriques (Tyree et al., 1990).

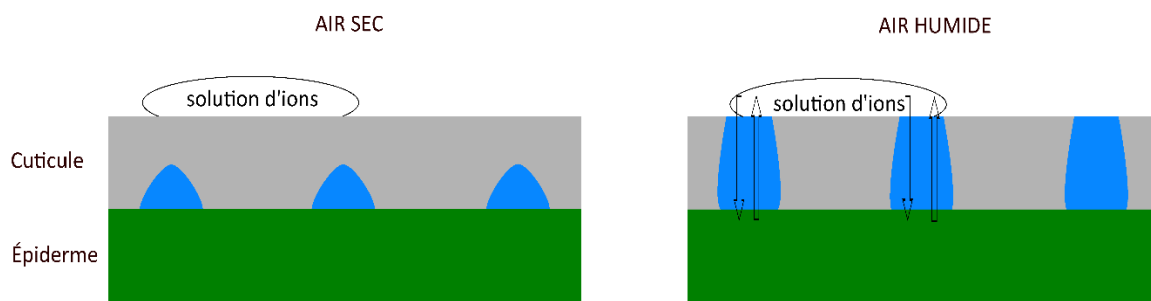


Figure 4: Pores polaires. Les pores polaires (bleu) permettent le passage des ions au travers de la cuticule. Lorsque l'air est sec, l'eau sorbée venant des cellules de la feuille ne suffit pas à créer un pore polaire. Il faut une humidité de l'air de 50% pour que les pores se forment, leur dimension et nombre augmentant avec l'humidité (Schönherr and Luber, n.d.). D'après (Eichert and Fernández, 2012).

Par ailleurs, certaines études telles que Eichert and Burkhardt, 2001 et Schönherr and Bukovac, 1978 ont démontré une corrélation positive entre l'absorption de solutés au niveau des feuilles et le nombre de stomates. Il est également montré que même si les stomates sont protégés des infiltrations de solutions par leur architecture particulière (Schönherr and Bukovac, 1972), la présence de composés tensioactifs, permettent de diminuer la tension de surface des solutions présentes sur la feuille d'arbre et donc permettent ainsi aux solutions de pénétrer dans les stomates (Zabkiewicz et al., 1993). Même si le flux d'éléments en solution entrant dans les feuilles par les stomates est démontré, il semble peu significatif pour la plupart des cas (Eichert and Fernández, 2012).

Finalement, une troisième manière de pénétration des solutés au sein des cellules foliaires serait au niveau des cellules péristomatales. En effet, ces cellules disposeraient d'une cuticule plus perméable qu'aux autres endroits de la feuille (Schönherr and Bukovac, 1978). Cette troisième manière de pénétration, bien que présente reste également peu significative par rapport aux « pores polaires » (Eichert and Fernández, 2012).

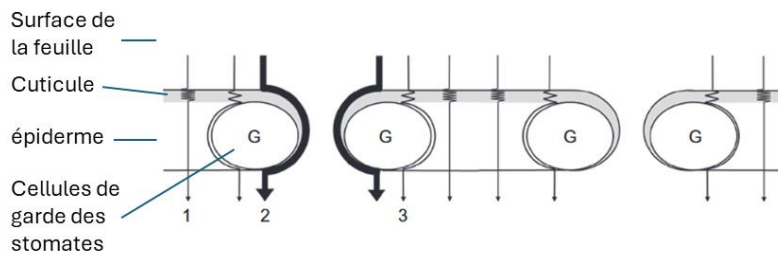


Figure 5: manières de pénétration des solutés dans la feuille. (1) pénétration par la cuticule (pores polaires). (2) pénétration par les stomates. (3) pénétration le long des cellules péristomatales.

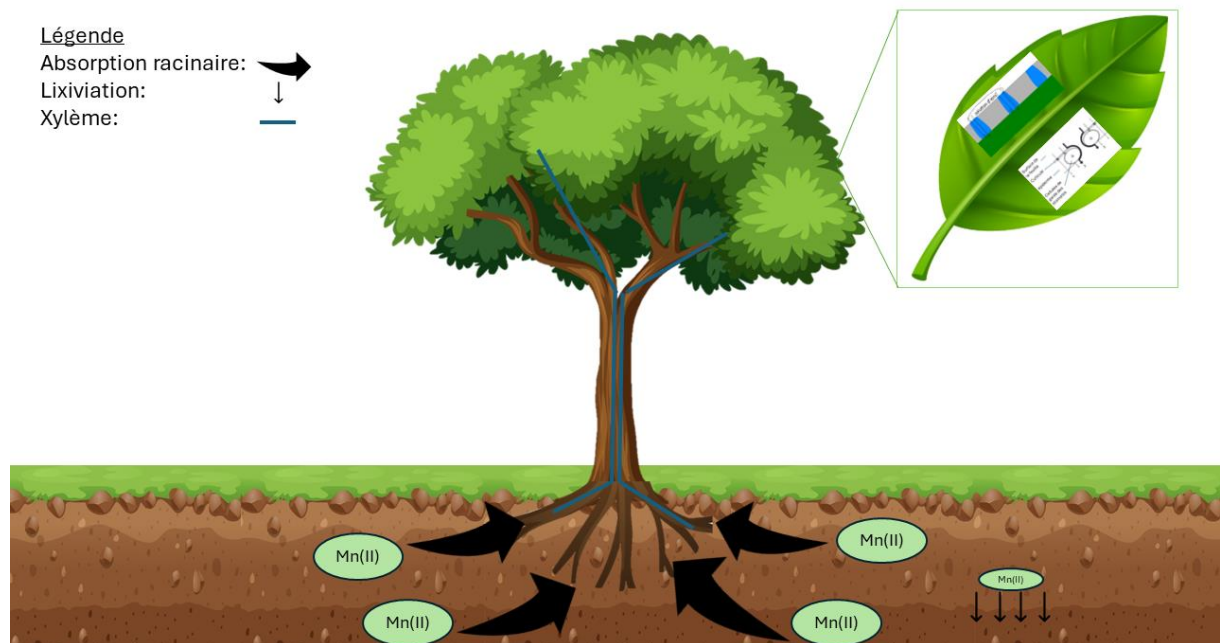


Figure 6: schéma résumé de Mn dans la plante.

2.2 Chimie des dépôts atmosphériques

2.2.1 Définition des dépôts

Dépôts totaux (bulk deposition): il s'agit des dépôts hors couvert. Ils sont composés de dépôts secs et humides. Les dépôts secs proviennent directement de l'atmosphère et sont généralement apportés par les vents et les différences de pressions atmosphériques. Les dépôts humides sont apportés par les précipitations.

Pluiolessivats (throughfall): les pluiolessivats représentent les quantités de précipitations sous le couvert. Il s'agit donc des quantités d'élément présent dans les précipitations ayant traversé le couvert forestier et tombant au sol lors d'événements pluvieux. Il s'agit de la solution de pluie traversant le couvert forestier enrichie par les dépôts secs filtrés par ce même couvert et des émissions d'éléments recyclés par le cycle des arbres.

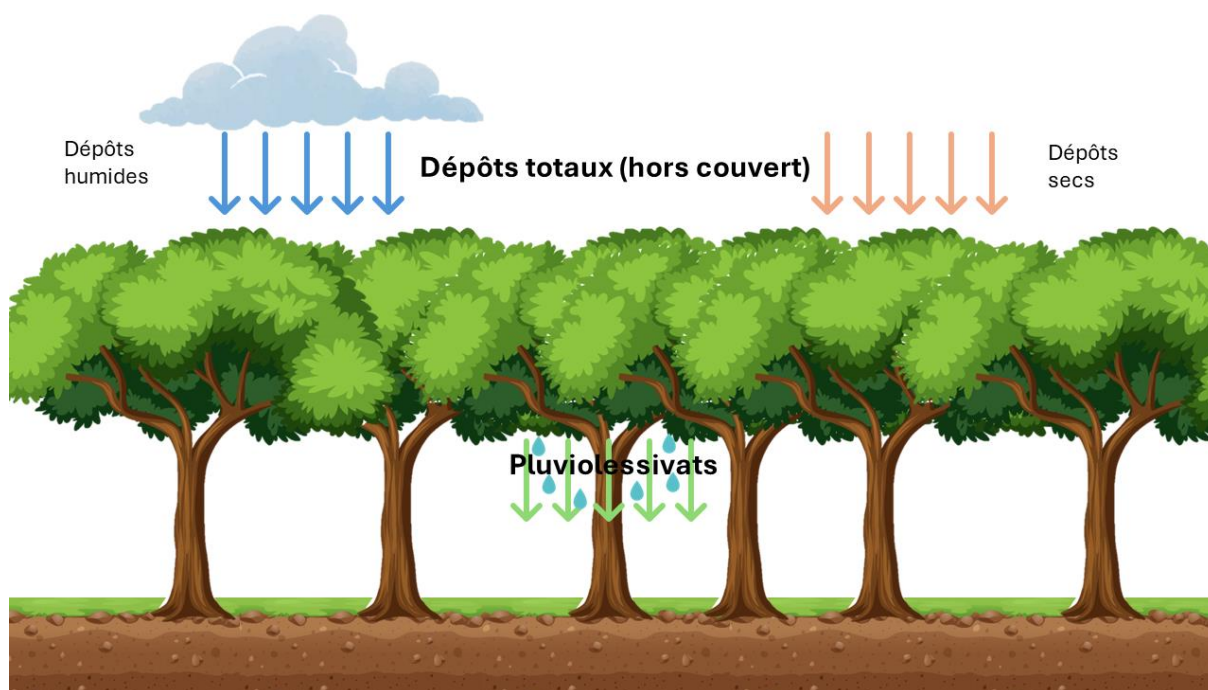


Figure 7: Schéma représentatif des dépôts atmosphériques.

2.2.2 Chimie générale des dépôts

Les dépôts totaux (hors couvert), sont composés de nombreux éléments tels que de la matière organique, des métaux traces, des minéraux, etc. Ces éléments proviennent soit de sources naturelles soit des activités anthropiques (Nriagu and Pacyna, 1988) et peuvent être déplacées sur de longues distances (Steinnes And A. J. Friedland, 2005) et ont une influence sur des systèmes éloignés de leur zone d'émission (Shotyk, 1996). Les dépôts atmosphériques secs sont les plus importants et sont distribués en trois classes différentes : les particules grossières ($>2 \mu\text{m}$), les particules fines ($<2 \mu\text{m}$) et les vapeurs. Les éléments présents dans les dépôts sont répartis dans ces trois classes. Ainsi, il a été observé que SO_4^{2-} et NH_4^+ sont les plus déposés par les dépôts humides, NO_3^- et H^+ sont les plus déposés par les dépôts secs de classe vapeur et K^+ et Ca^{2+} sont les plus déposés par les dépôts secs de classe particules grossières. Ainsi dans les dépôts secs, les dépôts sous forme de vapeurs pour SO_4^{2-} , NO_3^- et H^+ comptent respectivement pour 70 %, 76 % et 97 % de l'apport sec total. Sous forme de particules fines pour NH_4^+ pour 63 % et sous forme de particules grossières pour K^+ et Ca^{2+} pour 95 % chacun (Lindberg et al., 1986). Les dépôts secs représentent une partie importante du cycle total annuel des éléments dans les forêts. Par exemple, les dépôts secs représentent 32 % du total du cycle du NH_4^+ dans les forêts, 50 % pour SO_4^{2-} et H^+ , 60 % pour K^+ et NO_3^- et 70 % pour Ca^{2+} (Lindberg et al., 1986).

Les dépôts totaux atteignant les forêts entrent en relation avec les forêts où ils subissent des processus particuliers. Premièrement, il y a un processus de concentration des éléments (sauf K^+) par effet filtre de la canopée (Heinrichs and Mayer, 1977) à ceci il faut ajouter que seulement 20 à 50 % de la pluie interceptée par la canopée atteint le sol. Le reste est remis à l'atmosphère par évaporation (Gandois et al., 2010). Ensuite, il y a un impact direct de la canopée par excrétion d'éléments par les feuilles. Ainsi il a été observé que les flux des ions dans les pluiolessivats attribués aux processus seuls de la canopée se situent entre 10 et 40 %. Sauf pour K^+ où cette proportion monte à 85 % (André

et al., 2008). L'explication d'une telle différence pour le K^+ est sa mobilité dans la plante (Goor and Wiersma, 1974). À ceci s'ajoute le fait qu'il est en solution dans le cytoplasme et non lié à des structures de la plante (Tukey, 1970). Ceci favorise donc son excrétion par les feuilles. Les éléments moins mobiles tels que Ca et Mg sont moins excrétés par les feuilles des arbres (André et al., 2008). D'un point de vue saisonnier pour le feuillu, la proportion dans les pluviollessivats des processus venant de la canopée sont plus faibles durant la période hivernale que durant la période végétative, excepté pour le H^+ . La contribution de cet élément dans les pluviollessivats par rapport aux dépôts totaux semble diminuer durant la période de végétation. Les variations des concentrations pour NH_4^+ , Na^+ et Cl^- sont non significatives en fonction des saisons (André et al., 2008).

En conclusion, l'enrichissement de la pluie après passage au travers de la canopée est principalement dû aux dépôts secs atmosphériques concentrés par l'effet filtre sauf pour le K^+ qui provient principalement du rejet de la canopée toute essence confondue. Ainsi, un schéma récapitulatif des flux principaux des éléments peut être proposé :

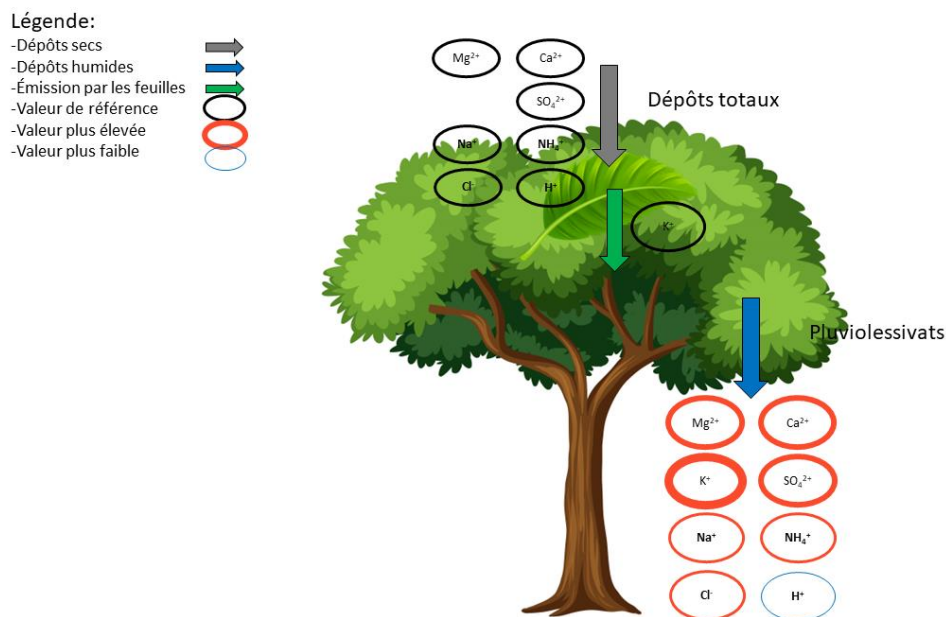


Figure 8: flux principaux des dépôts atmosphériques. Seuls les flux les plus importants de chaque catégorie sont représentés. Ainsi pour les dépôt totaux seuls les dépôts secs sont représentés. Le flux principal du potassium étant l'excrétion par les feuilles, seul celui-ci est représenté.

2.2.3 Manganèse dans les dépôts

Comme expliqué dans le point 2.1, Mn dans l'environnement prend sa source soit dans l'altération des roches, soit dans la production industrielle. Bien que le Mn issu de l'altération des roches est principalement transporté par les mouvement fluviaux, une proportion de ce Mn se retrouve arraché par les vents et mis en suspension dans l'atmosphère (Mackenzie et al., 1979). Ainsi les activités anthropiques et l'altération naturelle des roches fournissent des particules composées de Mn à l'atmosphère. Ces particules de Mn sont généralement des aérosols agrégeant d'autres particules

(Jeffries and Snyder, 1981). Ces particules font soit être déposées de manière sèche soit solubilisées dans les précipitations. Les concentrations des éléments (et donc de Mn) dans les dépôts totaux dépendent de deux facteurs : le temps de résidence dans l'atmosphère et la présence de sources anthropogéniques (Jeffries and Snyder, 1981). Le temps de résidence dépend de la volatilité de l'élément. Le manganèse est un élément moyennement volatile, sur 18 métaux traces étudiés, il se situe en 8^e position (Zoller et al., 1974). Le manganèse dans les dépôts totaux peut se déposer sur la canopée des forêts où il subit un enrichissement (Navrátil et al., 2007).

Le manganèse est le métal trace le plus enrichi dans les pluviollessivats. C'est-à-dire que comparé à tous les métaux trace venant des dépôts totaux, Mn est l'élément se retrouvant avec la concentration la plus élevée dans les pluviollessivats par rapport à la concentration initiale dans les dépôts totaux (Heinrichs and Mayer, 1977; Nordén, 1991). Plusieurs facteurs exerceraient une influence sur l'évolution de Mn dans les pluviollessivats. Premièrement, les essences de conifères à feuilles persistantes fourniraient des pluviollessivats plus riche en Mn que les essences feuillues caduques (De Schrijver et al., 2004; Draaijers et al., 1992). Ensuite, la saison aurait une influence sur les concentrations en Mn dans les pluviollessivats, en hiver l'absence de feuilles diminuerait l'enrichissement en Mn durant cette période (De Schrijver et al., 2004; Van Ek and Draaijers, 1994).

Ce mémoire prenant suite au mémoire de Matthieu Herpoel, il est judicieux de résumer les résultats obtenus dans son travail. Premièrement, les flux de Mn par les chutes des feuilles ont été étudiés. Il a montré que les zones climatiques plus froides ont un flux de Mn dans les chutes des feuilles significativement plus faible. Il explique ceci par le fait que la température a un rôle sur l'absorption des minéraux. Il explique également que la température exerce une influence sur la décomposition de la matière organique. En effet, les micro-organismes tels que *Metallogenium* (présenté au point 2.1.3.1) et enzymes ont une activité différente selon la température. Il explique également que le type d'humus a une influence sur les flux de Mn par les chutes des feuilles. Les humus à plus grande activité biologique ont des flux plus élevés. Deuxièmement, dans les pluviollessivats il explique que le climat a une influence sur les flux de Mn dans les pluviollessivats. Les climats plus chauds favorisent les flux car des températures plus élevées favorisent l'absorption des nutriments. Les analyses montrent que certaines propriétés des sols favorisent les flux de Mn par les pluviollessivats. Un pH, une CEC, et un taux de saturation des bases plus faible, favorisent les flux de Mn dans les pluviollessivats.

Il montre finalement en comparant les flux de Mn par la chute des feuilles et par les pluviollessivats que le recyclage du Mn par les essences se distribue de manière décroissante dans le sens : hêtre commun > chêne > épicéa commun > pin sylvestre.

3 Objectifs

Dans le but d'évaluer l'influence des écosystèmes forestiers sur le stock de carbone dans le sol, en lien avec la problématique de changement climatique, ce mémoire se porte sur le recyclage du manganèse, élément qui influence la décomposition de la matière organique, par ces écosystèmes forestiers européens. L'objectif général de ce mémoire est d'étudier la dynamique des dépôts atmosphériques en manganèse pour mieux comprendre l'influence de la canopée forestière. Pour répondre à cet objectif général, les données de dépôts totaux et de pluviollessivats issues de la base de données européenne ICP Forests sont analysées.

Cet objectif se décompose en deux sous-objectifs :

- 1) Évaluer les relations entre le manganèse et les autres éléments chimiques dans les dépôts afin d'identifier les sources potentielles
- 2) Analyser les variabilités spatiales et temporelles des concentrations de manganèse et des relations avec les autres éléments dans les dépôts afin d'évaluer les influences géographiques et saisonnières.

L'analyse des données se portera sur des données fournies par des placettes de mesure réparties sur tout le territoire européen et composées des quatre essences principales : *Quercus petraea/Q. robur*, *Fagus sylvatica*, *Picea Abies* et *Pinus sylvestris*.

4 Matériel et méthodes

4.1 ICP Forests

L'ICP Forests (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests) est un programme ayant pour but la surveillance de l'état de santé des forêts en Europe.

L'ICP Forests rassemble les données selon deux niveaux d'intensité. Premièrement, le niveau 1 se base sur 5624 placettes d'observation (en 2021) réparties sur 42 pays européens selon une grille systématique de 16 km par 16 km. Ce niveau a pour but une meilleure compréhension des variations géographiques et temporelles de l'état des forêts par l'évaluation de l'état de la couronne des arbres, de l'état du sol, de la diversité de la végétation au sol et par la collecte d'informations générales sur les arbres vivants et morts à des intervalles réguliers. Ensuite, le niveau 2 est composé de 561 placettes (en 2020) où la récolte de données est plus intensive permettant de mieux comprendre les processus complexes des écosystèmes forestiers. (ICP Forests, 2023). Les données prélevées par le programme sont, entre autres, des données de qualité de l'air, de biodiversité, de dépôt, d'élément chimiques, d'analyses de sol à des fréquences et des niveaux de précision différents ("Surveys - ICP Forests Documentation," n.d.).

Tableau 2: types de données prélevées et compilées dans la base de données ICP Forests

Observations	Niveau 1	Niveau 2	Fréquence
Surveillance de la qualité de l'air	/	V	Continu
Biodiversité	V	/	Tous les 10 ans
État visuel de la couronne de l'arbre	V	V	Au moins une fois par an
Analyse des dépôts	/	V	Continuellement
Collecte et analyse des feuilles et aiguilles	V	V	Niveau 1 : au moins tous les 10ans Niveau 2 : tous les deux ans
Croissance	/	V	Tous les cinq ans
Végétation au sol	/	V	Tous les cinq ans
Biomasse de la végétation au sol	/	V	Tous les cinq ans
LAI et mesure des radiations	/	V	Annuellement
Collecte et analyse de la litière	/	V	Continuellement
Diversité des lichen épiphytiques	/	V	Tous cinq ans
Mesures météorologiques	/	V	Continuellement

Évaluation des dommages causés par l'ozone	/	V	Continuellement
Observations phénologiques	/	V	Plusieurs fois par an
Installation du système	V	V	Niveau 1 : tous les 10 ans Niveau 2 : à l'installation de la placette ou pour une mise à jour
Analyse du sol	V	V	Tous les 10 ans
Analyse de la solution du sol	/	V	Continuellement
Eau du sol	/	V	Continuellement

4.2 Traitement des données

4.2.1 Sélection des données dans la base de données ICP Forests

La base de données ICP Forests contient des données de dépôts de 47 essences différentes. Dans le jeu de données, quatre essences dominantes sont sélectionnées : le chêne (*Quercus robur* et *Q. petraea*), le hêtre commun (*Fagus sylvatica*), le pin sylvestre (*Pinus sylvestris*), et l'épicéa commun (*Picea abies*). Ces essences sont choisies car elles sont majoritaires en Europe et comptent pour 84 % des données de l'ICP Forests. Cette sélection réduit le nombre de placettes de départ de 443 à 401.

Répartition des placettes par essence

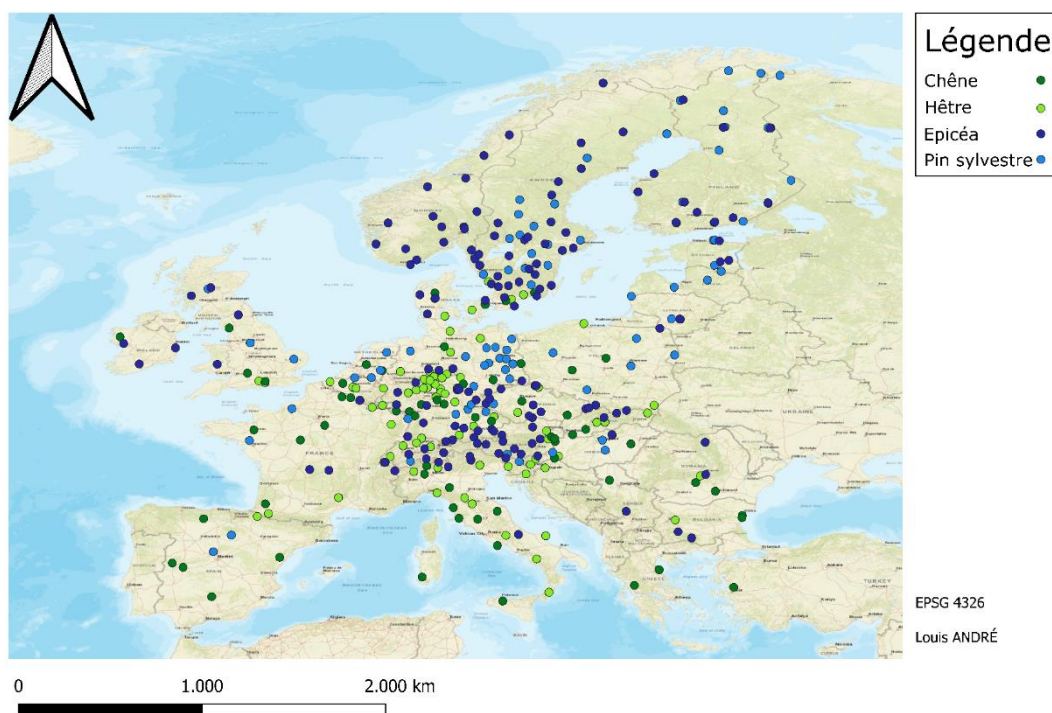


Figure 9: répartition des placettes par essence

Ensuite, l'acidité étant exprimée en pH, elle est transformée pour être exprimée en concentration ($\mu\text{mol/L}$) d'ion hydronium (H_3O^+). Finalement, les ions H_3O^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- et Mn^{2+} sont sélectionnés car ils offrent un compromis entre données manquantes et nombre d'observations.

Cette sélection de données est réalisée au moyen du logiciel Spyder qui permet le traitement de données en langage python.

4.2.2 Mise en relation des éléments

Les données traitées précédemment sont ensuite incorporées dans le programme Rstudio utilisant le langage de programmation R. L'analyse par composantes principales (ACP ; package FactoMineR) est utilisée dans le but de montrer les relations entre Mn et les ions sélectionnés dans le pluiolessivat et dans les dépôts hors couvert.

4.2.3 Spatialisation

Les placettes de l'ICP Forests étant géolocalisées, les résultats obtenus lors des ACP sont spatialisés au moyen de l'outil cartographique QGIS.

Les résultats des ACP sont transférés à QGIS sous forme de tableau CSV pour visualiser leurs valeurs au niveau du réseau ICP Forests. Les données des ACP sont donc affichées en fonction de la dimension (composante) la plus représentative de Mn.

4.2.4 Analyse statistique

Les données de dépôts totaux et de pluiolessivats sont analysées statistiquement à l'aide du langage de programmation R. le but étant de vérifier s'il y a des différences significatives entre plusieurs variable telles que la saison, l'essence, le type dépôt, des tests statistiques de Kruskal-Wallis, Dunn et Wilcoxon ont été réalisés avec un intervalle de confiance de 0,95.

4.3 Étude des pluiolessivats

4.3.1 Protocole expérimental

4.3.1.1 Description du site

La collecte du pluiolessivat est réalisée dans la placette ICP Forests du bois de Lauzelle (Louvain-la-Neuve). La placette ICP Forests est une placette de 0,5 ha qui se situe dans le compartiment 2 du bois de Lauzelle (Figure 10). Les données climatologiques indiquent une température moyenne de $10,6^\circ\text{C}$ et des précipitations annuelles de 850 mm. Elle est sur un sol brun lessivé limoneux sur substrat sablo-argileux très compact, son matériau parental est du loess et elle présente un humus de type moder. La sylviculture en place est une ancienne futaie à dominance de hêtres avec une minorité de chênes plantée en 1884 dont la surface terrière est de $32\text{ m}^2/\text{ha}$. La rotation suit un cycle de 12 ans et le dernier passage date de l'hiver 2013-2014. Fiche descriptive en ANNEXE 1

La placette ICP Forests du bois de Lauzelle dispose de 10 bacs à litière permettant d'évaluer la densité de la canopée. Elle comporte également une station de récolte de dépôt atmosphériques comprenant un collecteur de pluiolessivats, un collecteur d'écoulement le long du tronc, un collecteur de dépôts secs et des sondes de mesure d'humidité du sol.

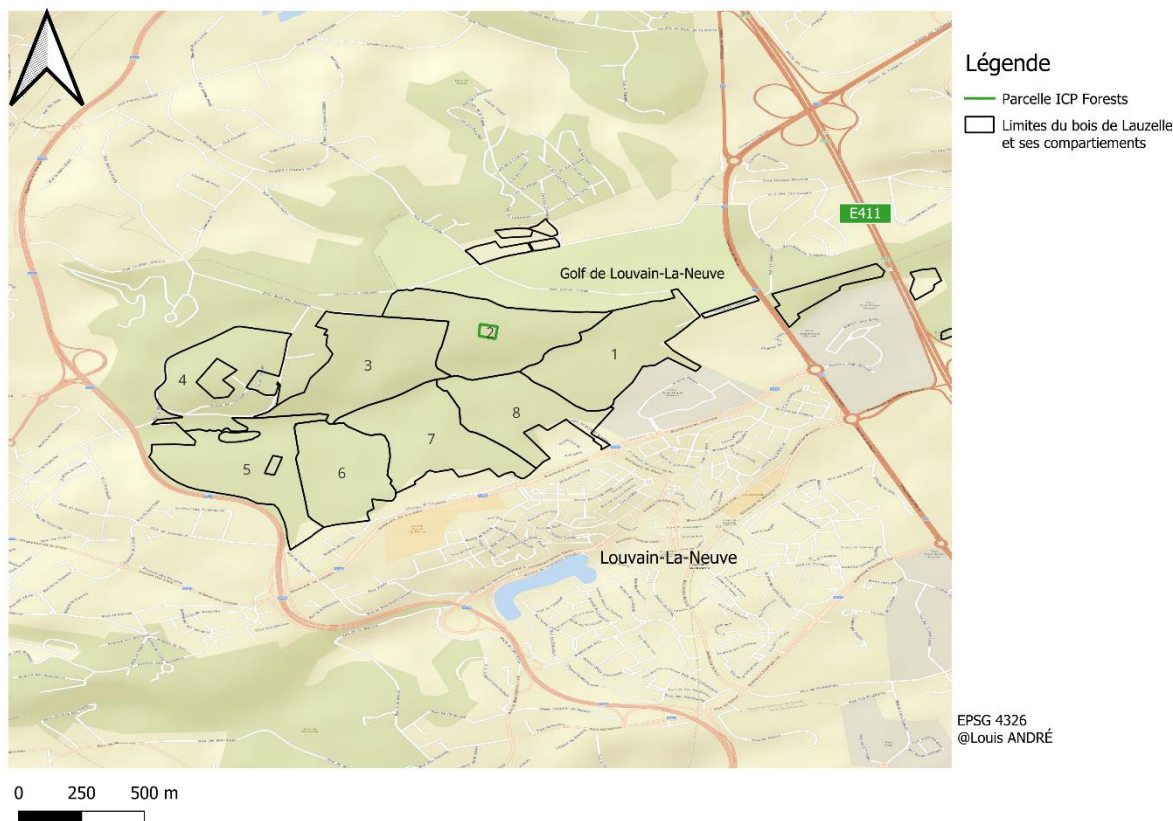


Figure 10: situation de la placette ICP Forests dans le bois de Lauzelle

4.3.1.2 Collecte des pluviollessivats

Les collecteurs sont composés d'un entonnoir en polyéthylène de 25 cm de diamètre fixé à 1,5 m du sol sur un tuteur. Le pluviollessivat est stocké dans des flacons 250 mL en polyéthylène. 13 collecteurs sont placés sur la parcelle : dix sont placés à coté de chaque bac à litière afin d'analyser les concentrations des pluviollessivats en fonction de la densité du couvert au sein de la parcelle et trois sont placés sous un seul arbre à deux, quatre et six mètres du tronc afin d'analyser les concentrations des pluviollessivats en fonction de l'éloignement du tronc. Les pluviollessivats ont été mesurés sur trois événements pluvieux distincts : du 11/10/2023 au 16/10/2023, du 23/10/2023 au 25/10/2023 et du 07/11/2023 au 09/11/2023. Avant la mise en place des collecteurs, les entonnoirs sont nettoyés au moyen d'acide nitrique (HNO_3) 5 % et rincés à l'eau Milli-Q®. Ils sont ensuite séchés sous hotte puis placés dans des sacs plastiques fermés hermétiquement. Les entonnoirs sont manipulés avec des gants en nitrile afin d'éviter toute contamination.

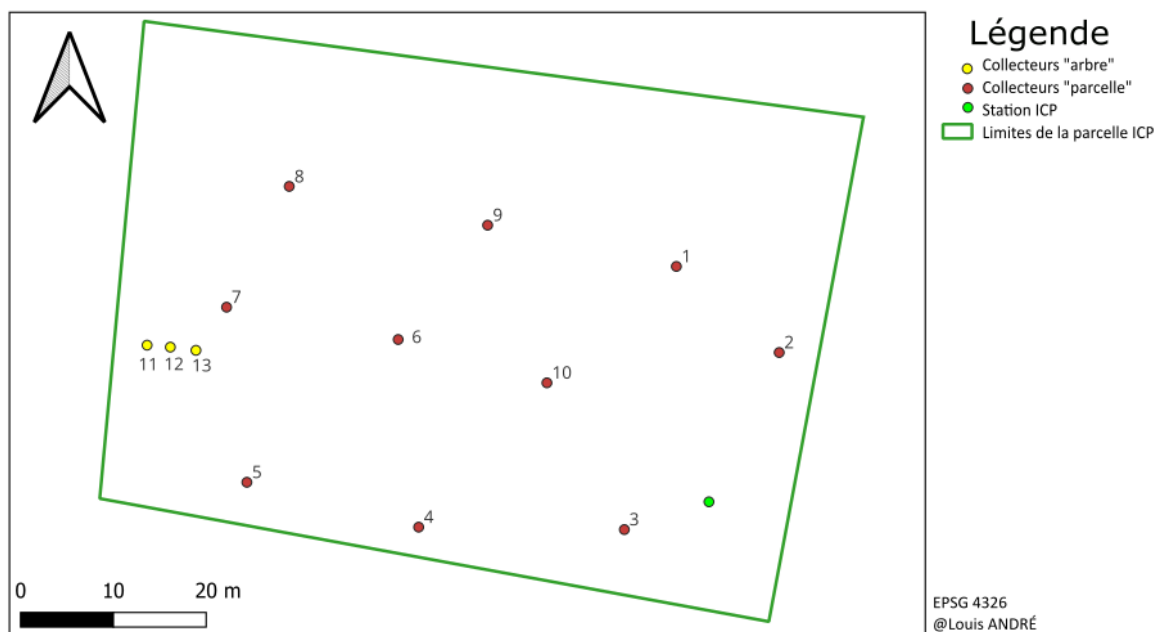


Figure 11: répartition des collecteurs de pluiolessivats sur la placette ICP

4.3.1.3 Traitement des échantillons

Le pH des échantillons est mesuré et des sous échantillons de 15 mL sont acidifiés à 1 % de HNO_3 pour être ensuite analysés en ICP-MS. Entre les manipulations, les échantillons sont stockés en chambre froide.

4.3.1.4 Analyse ICP-MS

Les concentrations d'éléments dans les échantillons de pluiolessivats acidifiés sont mesurées au moyen d'une analyse ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) dont la limite de détection vaut entre 0,05 et 0,005 $\mu\text{g}/\text{L}$. Les éléments mesurés sont Mn, Mg, Ca, K, NH_4 et Na. Seules les concentrations en Mn seront utilisées dans le cadre de ce mémoire.

4.3.1.5 Mesure de la densité foliaire

La densité foliaire est mesurée grâce aux bacs à litières situés à côté des collecteurs. Les litières ont été récupérées à la fin de la chute des feuilles le 4 décembre 2023. Elles ont ensuite été mises en séchage et séparées des branches et fruits pour obtenir uniquement la masse sèche des feuilles. Les feuilles sont ensuite pesées par bac à litières.

4.3.1.6 Hétérogénéité dans la parcelle ICP

Les données ICP-MS sont mises en relation avec la masse de feuilles par collecteur et leur corrélation est déterminée via R.

5 Résultats et discussion

5.1 Distribution spatiale

5.1.1 Relation entre les éléments

Afin d'étudier le comportement de Mn dans les dépôts atmosphériques, il est nécessaire de déterminer les relations de ce dernier avec les autres éléments dans les différents dépôts (hors et sous couvert). Ainsi, plusieurs ACP ont été réalisées afin de visualiser les corrélations des éléments entre eux. Les ACP considèrent donc les données des deux types de dépôts provenant de l'ICP Forests pour comprendre : (1) les relations entre éléments dans l'atmosphère (dépôts hors couvert ou dépôts totaux); et (2) l'influence du couvert forestier dans les modifications des relations (dépôts sous couvert ou pluviollessivats).

5.1.1.1 Dépôts totaux

Premièrement, les observations sur les ACP réalisées sur les dépôts totaux montrent en dimension 1 une opposition entre l'acidité (concentrations en H_3O^+) et les autres éléments. Mais principalement Mg et SO_4 (Figure 12a). L'opposition entre l'acidité et SO_4 est assez contre-intuitive car une des causes de formation de dépôts atmosphériques (notamment humides) acides proviennent d'émissions de dioxydes de soufre naturelles ou anthropiques. Ce dioxyde de soufre subit une transformation en acide sulfurique dans l'atmosphère et retomber sous forme dissociée en H_3O^+ et SO_4^{2-} dans les dépôts atmosphériques (Likens et al., 1979). Les deux éléments devraient en théorie se retrouver corrélés. Pour Mg, l'anti-corrélation avec l'acidité est moins contre-intuitive. De nombreux débris et poussières qui sont balayés par le sol contiennent des éléments alcalins. Le carbonate de Magnésium est un des éléments principaux. Ainsi la présence de Mg libre indique une plus grosse présence d'ions carbonates tamponnant l'acidité (Likens et al., 1979).

La spatialisation de la dimension 1 (Figure 13) permet de montrer les zones en Europe où les dépôts acides sont les plus élevés. La Pologne présente une activité industrielle importante expliquant les zones de dépôts acides importants. D'un autre côté, cette spatialisation peut rendre compte de la lithologie des sols européens. La partie des sols au Sud de la mer du Nord et la mer Baltique sont composés de sédiments pouvant fournir des particules alcalines dans les dépôts atmosphériques. Les pays nordiques et la chaîne des Alpes, composés de roches métamorphiques qui peuvent fournir des particules moins alcalines au dépôts atmosphériques expliquant la couleur plus bleutée des placettes sur la carte.

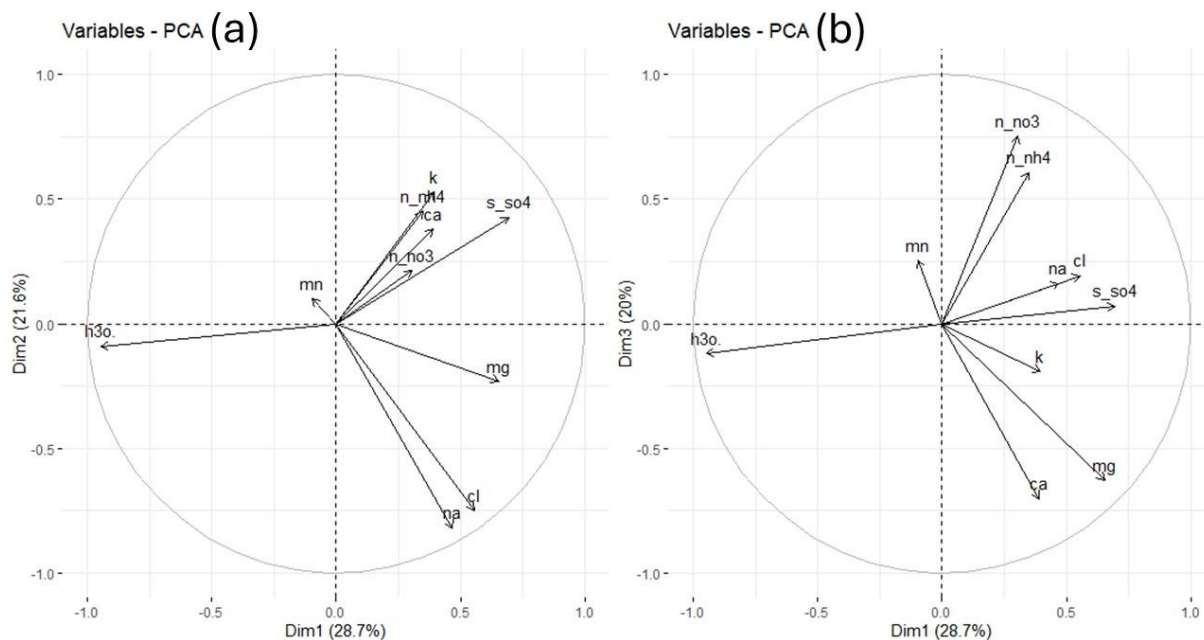


Figure 12: ACP sur les dépôts totaux des données de l'ICP Forests. Cercle de représentation des dimensions 1 et 2 (a) et des dimensions 1 et 3 (b). Les trois premières dimensions expliquent plus de 70 % de la variance des données

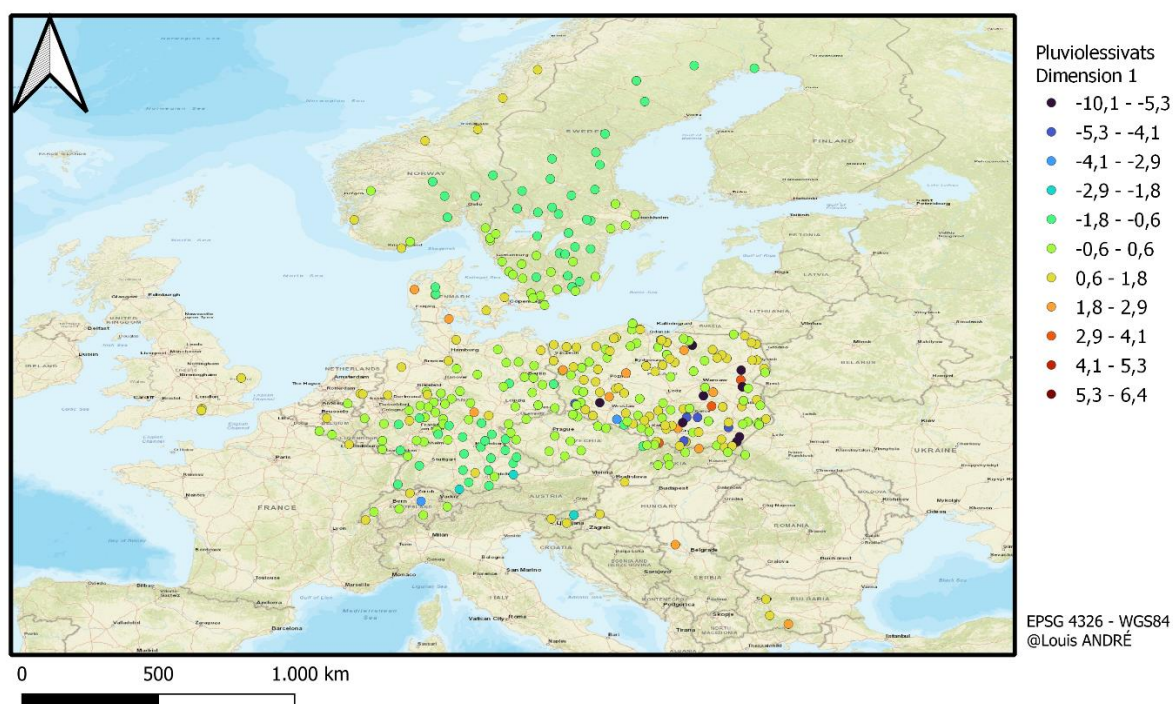


Figure 13: Spatialisation de la dimension 1 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert.

Ensuite en dimension 2 (Figure 12a), les observations sur le cercle des corrélations montrent un lien entre Na et Cl dans les scores négatifs. À ceux-ci s'opposent légèrement K, NH₄, Ca et SO₄. La Figure

14 représente la spatialisation de la dimension 2 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert. Le gradient de couleurs et de valeurs sur cette carte représente la dimension 2 de l'ACP, avec les valeurs négatives en bleu (i.e. forte influence de Na et Cl) et les valeurs positives en rouge (i.e. faible influence de Na et Cl). Les vents marins amènent les minéraux (principalement Na et Cl) présents dans l'eau de mer vers les continents (Meira et al., 2008). C'est pourquoi il est observé un effet de proximité à la côte dans la spatialisation des résultats de l'ACP. Cet axe représente donc l'influence des dépôts atmosphériques en sels qui se retrouvent dominant à proximité des côtes.

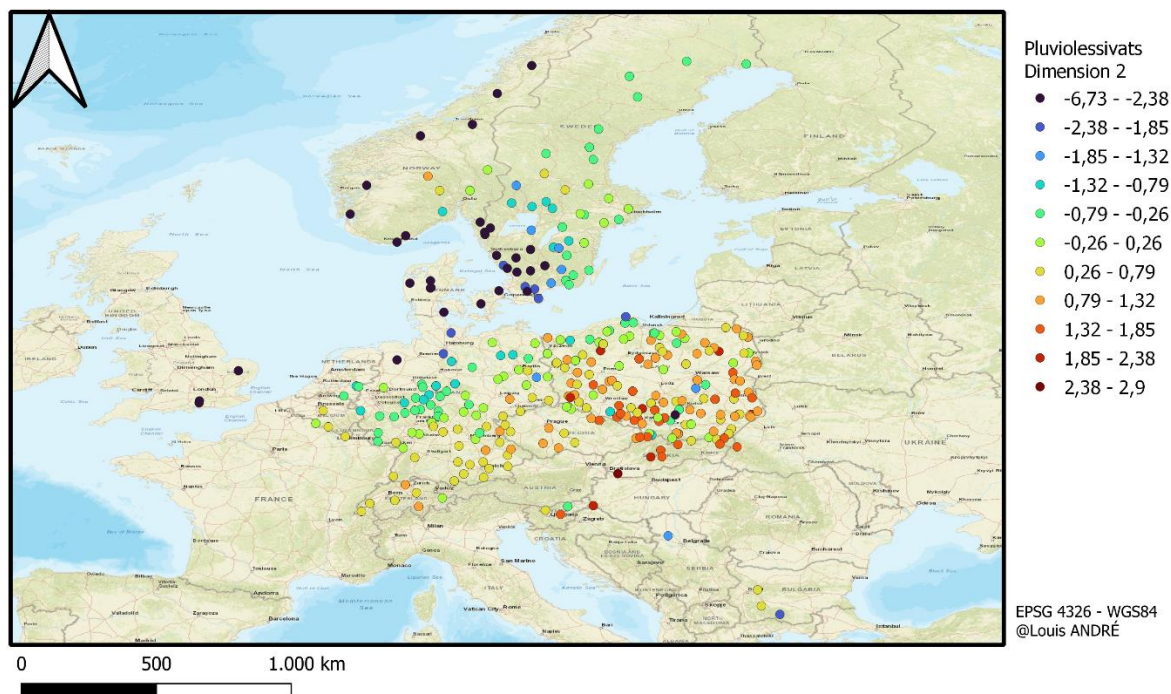


Figure 14: spatialisation de la dimension 2 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert.

Finalement en dimension 3 (Figure 12b) est observée une anti-corrélation du calcium et du magnésium, avec le nitrate et l'ammonium. Le gradient de couleurs et de valeurs sur la Figure 15 représente la dimension 2 de l'ACP, avec les valeurs négatives en bleu (i.e. forte influence de NO_3 et NH_4) et les valeurs positives en rouge (i.e. forte influence de Ca et Mg). Les pays tels que la Belgique, les Pays-Bas, le Royaume-Uni et le Danemark utilisent d'avantage d'engrais azotés que la Pologne (Matthews, 1994). Cet impact de l'agriculture peu expliquer les différences de couleurs observées dans la spatialisation de la dimension 3 des dépôts hors couvert.

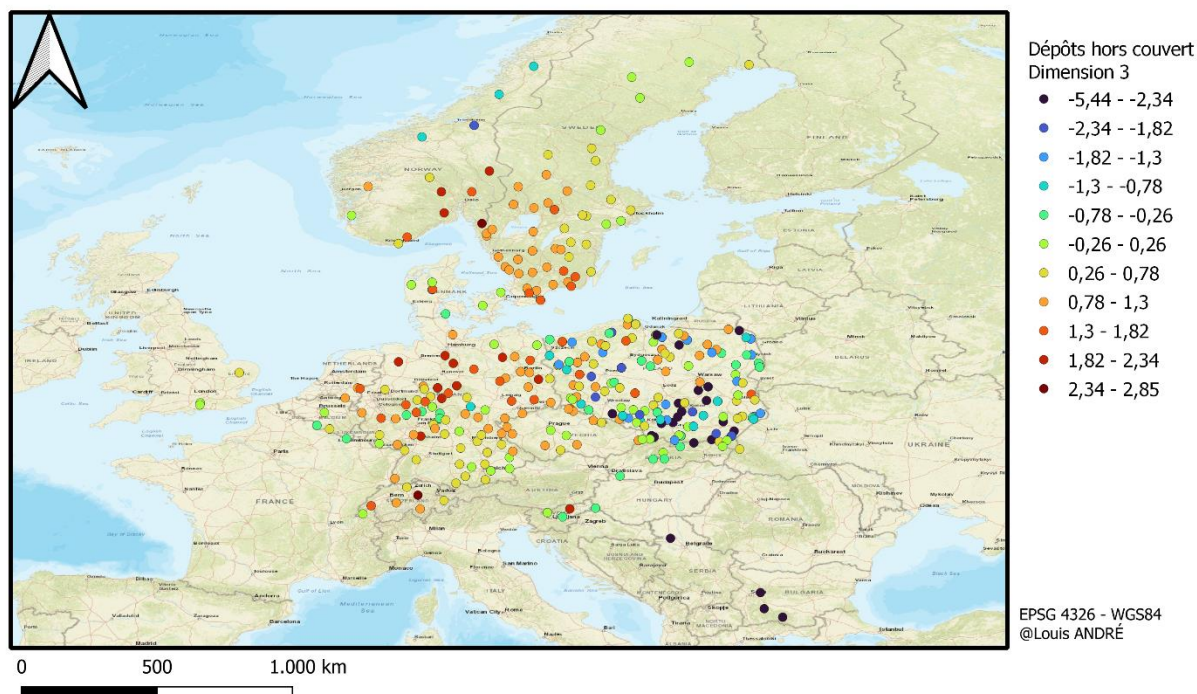


Figure 15: spatialisation de la dimension 3 de l'ACP sur les données de dépôts hors couvert.

Les autres dimensions ne sont pas représentées car leur taux d'explication de la variance est trop faible (inférieur à 11 %). Elles ne sont donc pas pertinentes. Il est également observé que Mn n'est pas (ou très peu) représenté dans les trois premières dimensions. Ainsi, il peut être déterminé que Mn dans les dépôts hors couvert n'a pas, dans ce jeu de données, de relation avec les autres éléments suffisante pour être représenté.

Pour résumer, il a été observé une opposition de l'acidité avec le sulfate et le magnésium. Il a également été observé une influence de la proximité à la mer dans les dépôts hors couvert avec la représentation du sodium et du chlore dans l'axe 2. Finalement Mn n'est pas représenté dans les trois premières dimensions de l'ACP. Les autres dimensions sont trop peu expliquées par l'ACP. Ainsi, même si un axe autre que les trois premiers, représente Mn, son pourcentage d'explication serait trop faible pour conclure une influence de Mn dans les données de dépôts hors couvert.

5.1.1.2 Pluiolessivats

Les observations des cercles de corrélation de l'ACP des pluiolessivats montrent une inversion des dimensions où les sels et l'acidité sont les plus représentés. Les sels se retrouvent représentés en dimension 1 et le l'acidité en dimension 2. La présence de canopée a donc un impact non négligeable sur la composition des dépôts atmosphériques. Les observations sur les ACP des pluiolessivats montrent en dimension 1 une anti-corrélation de Na et de Cl avec les composés azotés (NH_4^+ et NO_3^- ; Figure 16a).

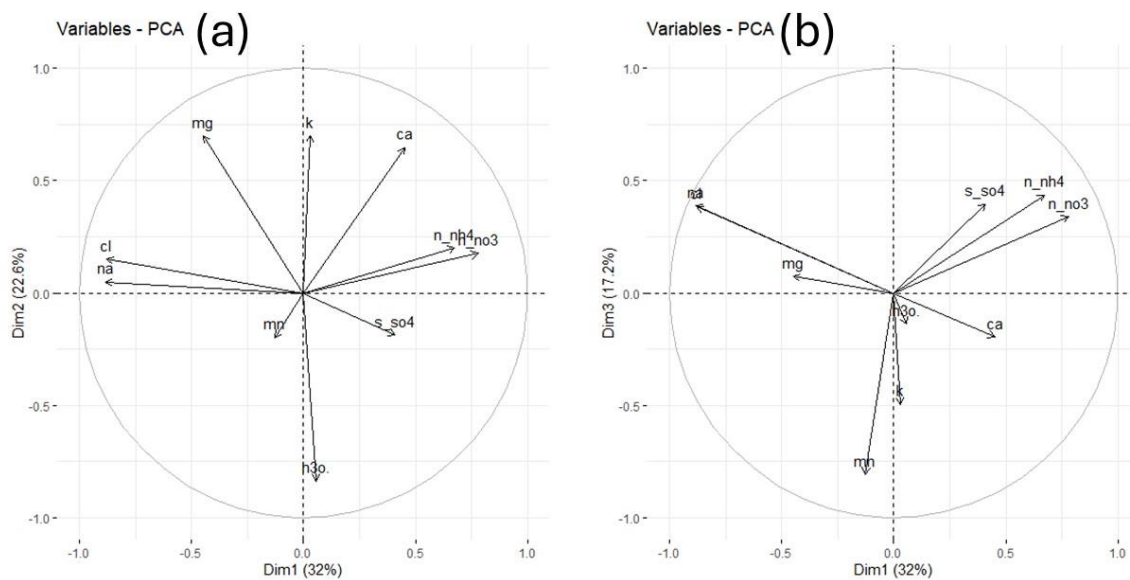


Figure 16: ACP sur les pluviollessivats des données de l'ICP Forests. Cercle de représentation des dimensions 1 et 2 (a) et des dimensions 1 et 3 (b). Les trois premières dimensions expliquent plus de 70 % de la variance des données.

La spatialisation de ces résultats de l'ACP sur les pluviollessivats montre un schéma similaire au dépôts totaux. Le sodium et Cl sont représentés avec une proximité aux côtes (bleu). À ceci s'ajoute l'opposition des composés azotés vers l'intérieur du continent (rouge ;Figure 17). Selon (Harkel, 1997) et (Evans et al., 2004), Na et Cl forment des aérosols avec les composés azotés présent dans l'atmosphère. Ainsi, une concentration élevée de Na et Cl dans l'atmosphère (le long des côtes) entraîne une diminution des concentrations ces composés azotés, d'où leur opposition dans l'ACP.

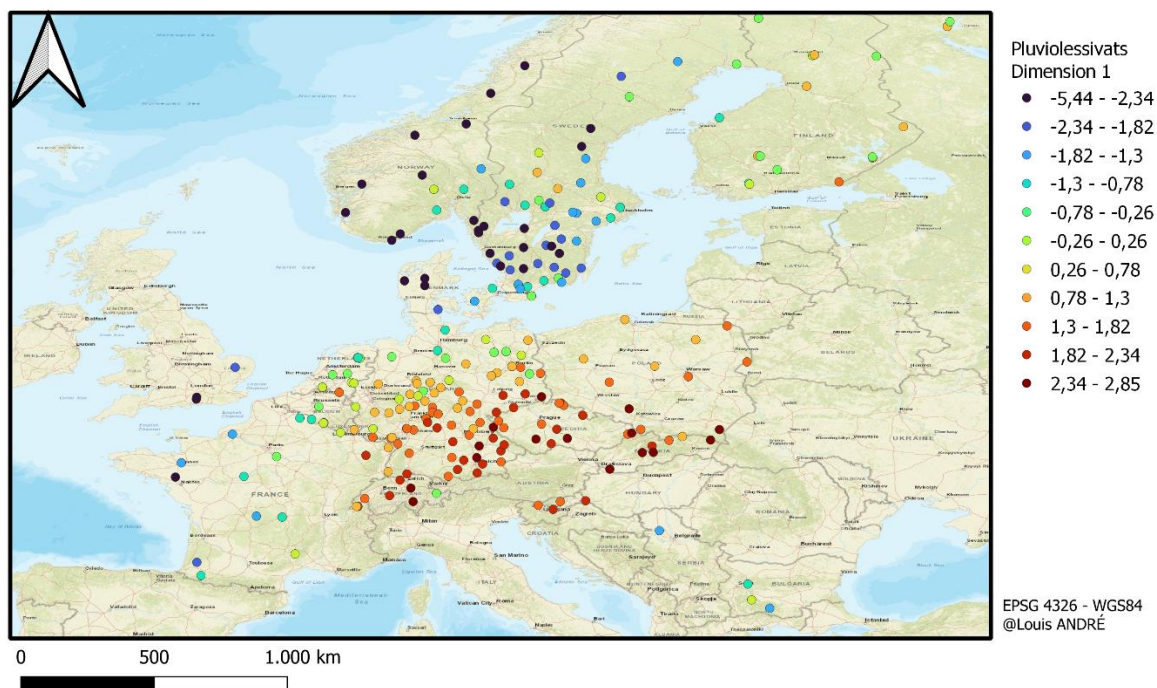


Figure 17: Spatialisation de la dimension 1 de l'ACP sur les données de pluviessivats.

Les observations sur la dimension 2 montrent une opposition forte entre l'acidité (H_3O^+) et les cations magnésium, potassium et calcium (Figure 16a). Cette opposition prend la même explication que pour l'opposition entre l'acidité et le magnésium dans les dépôts hors couverts. Ces trois éléments se retrouvent souvent liés à d'autres composés formant des particules alcalines (particules de sol) (Likens et al., 1979). La présence de ces cations en solution peut favoriser l'effet tampon expliquant l'anti-corrélation avec l'acidité dans l'ACP.

Finalement les observations sur la dimension 3 montrent une influence de Mn dans les valeurs négatives (Figure 16b). Le manganèse ne présente aucune corrélation ou anti-corrélation avec un autre élément. Le manganèse étant bien représenté dans une dimension avec une explication significative (17,2 %), il peut être estimé que Mn a une influence notable dans les pluviessivats. Puisque qu'il est représenté dans une dimension bien expliquée dans les pluviessivats et pas dans les dépôts totaux, il peut être supposé que le couvert forestier ait un impact significatif sur les dépôts de Mn. La Figure 18 représente spatialisation de la dimension 3 de l'ACP sur les pluviessivats. Le manganèse étant seul représenté dans cette dimension, le gradient de couleur se rapproche fortement des concentrations en Mn mesurées dans les pluviessivats.

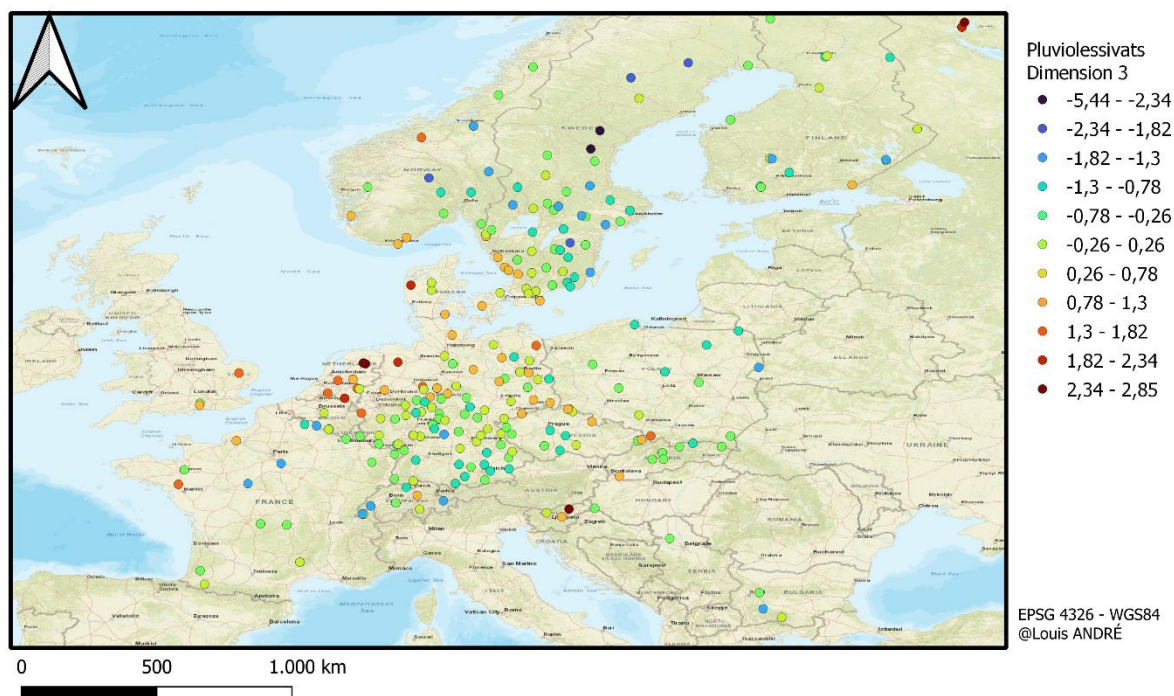


Figure 18: Spatialisation de la dimension 3 de l'ACP sur les données de pluvioloessivats.

Pour résumer, il a été observé une anti-corrélation du Na et du Cl avec les composés azotés (NH_4^+ et NO_3^-) dans la dimension 1 avec un effet de proximité à l'océan. Il a également été observé une opposition entre l'acidité et les cations Mn, K et Ca en dimension 2. Cette inversion des dimensions pour les sels et l'acidité par rapport aux dépôts hors couvert montrent une influence de la canopée. Finalement le manganèse est représenté seul dans la dimension 3 de l'ACP sur les pluvioloessivats. Sa présence seul dans cette dimension montre que le manganèse se comporte indépendamment des autres éléments dans les pluvioloessivats. D'un autre côté, en dernier lieu, il a également été observé une opposition entre l'acidité et les cations Mg, K et Ca.

Maintenant qu'il a été montré que, dans les conditions testées, Mn n'est pas expliqué dans les dépôts totaux mais qu'il est représenté et pas corrélé avec d'autres éléments dans les pluvioloessivats, il est intéressant d'étudier l'impact de l'essence sur Mn dans les pluvioloessivats.

5.1.2 Influence de l'essence

Les concentrations de Mn dans les pluvioloessivats sont étudiées afin de rendre compte de l'impact des différentes essences. Ainsi, les analyses statistiques (test de Kruskal-Wallis) sur les pluvioloessivats représentées dans la Figure 19 montrent que les concentrations de Mn dans les pluvioloessivats du chêne sont statistiquement plus élevées que pour le hêtre et le pin sylvestre. (Herrmann et al., 2006) observent également une différence similaire entre le chêne et le pin sylvestre. (Herpoel, 2022) classe ces quatre essences comme suit : chêne > épicéa > pin sylvestre > hêtre. Selon lui, les paramètres chimiques du sol, le climat et le matériau parental sont les causes des différences chez les espèces. Ainsi ce ne sera pas les différences morphologiques des arbres qui impacteront les concentrations de Mn mais plutôt leur localisation. Cependant, les quatre essences présentées dans ce mémoire sont

fondamentalement différentes dans leurs besoins, fonctionnement, développement. Il est tout de même étonnant que ces différences n'aient pas d'impact sur les pluviollessivats. Il serait intéressant de prolonger l'étude dans ce sens afin de comprendre l'impact des différences intrinsèques aux essences sur les pluviollessivats en l'absence de toute variable géologique et climatique.

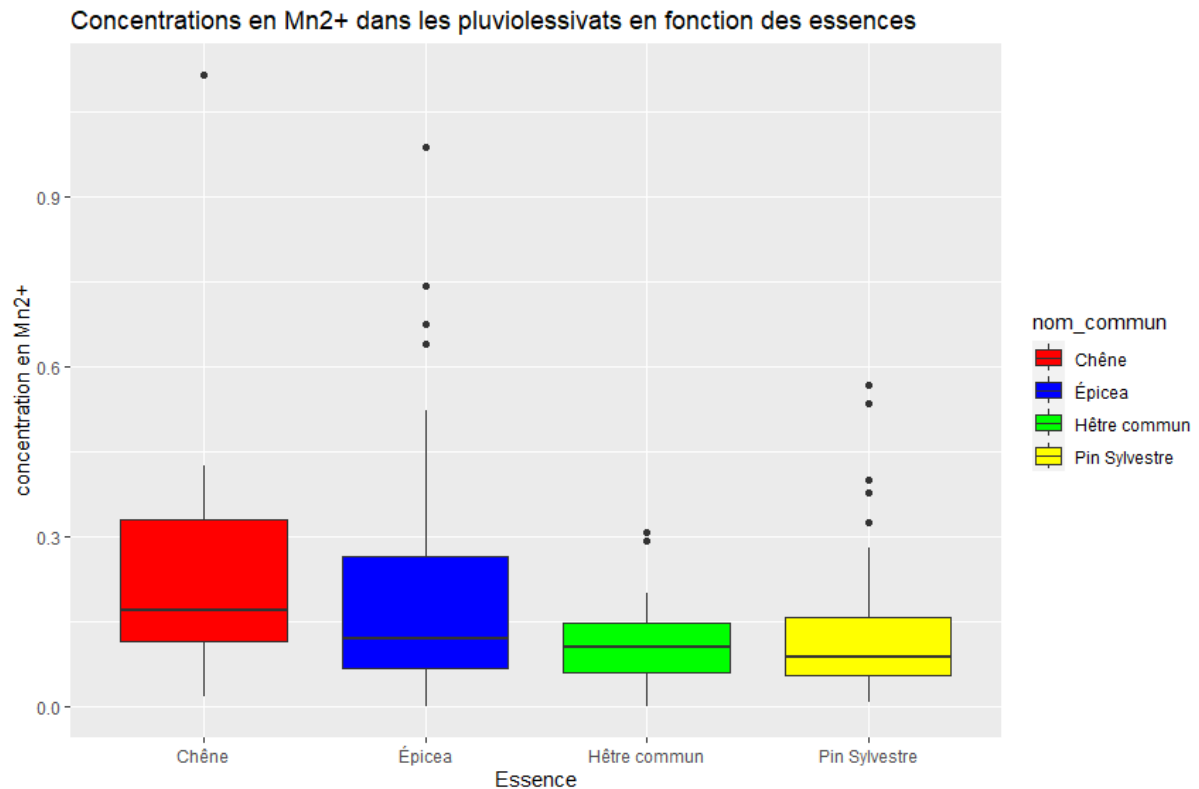


Figure 19 : concentration de Mn dans les pluviollessivats en fonction des essences. Les pluviollessivats du chêne sont significativement plus élevés que pour le hêtre et le pin sylvestre. Les moyennes de concentrations sont respectivement : chêne : 0,223 µg/L, épicéa : 0,183 µg/L, hêtre : 0,109 µg/L, pin : 0,124 µg/L.

5.1.3 Influence de la canopée

L'impact de l'essence ayant été déterminé au point précédent, il est important de déterminer si la présence de couvert forestier a un impact significatif sur les concentrations de Mn dans les dépôts. Ainsi, un test de Kruskal-Wallis a été réalisé sur les valeurs de Mn entre les pluviollessivats et les dépôts hors couvert pour chaque essence. Il en est conclu que les concentrations de Mn sont significativement plus grandes pour les pluviollessivats que pour les dépôts totaux hors couvert (Figure 20).

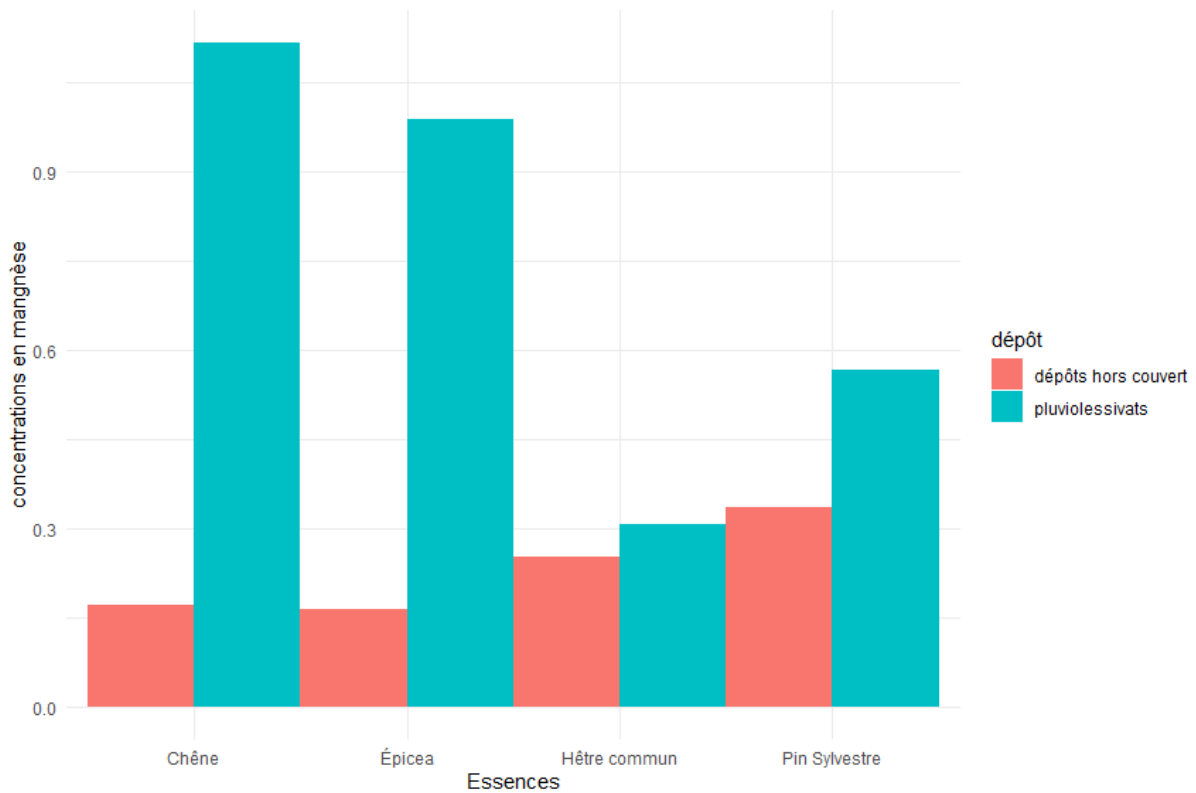


Figure 20: Concentrations en manganèse en fonction des essences dans les pluiolessivats et dépôts hors couvert. Les concentrations dans les pluiolessivats sont significativement plus élevées que pour les dépôts totaux hors couvert.

La première explication à la différence de concentration entre les pluiolessivats et les dépôts totaux est un « effet filtre de la canopée ». La Figure 21 montre que les collecteurs sont composés d'entonnoirs avec une surface de collecte des dépôts identique. Les dépôts atmosphériques (secs et humides) ne tombent peu souvent totalement verticalement dans les collecteurs à cause du vent. Ainsi, lorsque les dépôts atmosphériques secs atteignent la canopée, la quantité d'éléments captés sur la surface du collecteur est plus grande que pour un collecteur sans couvert. Ainsi lorsque qu'un événement pluvieux survient la quantité d'éléments atteignant le collecteur est supérieure pour une même quantité d'eau tombée (Heinrichs and Mayer, 1977). Ensuite, la deuxième explication est qu'à la fin de l'événement pluvieux, une partie de l'eau précipitée sur les feuilles n'atteindra jamais le collecteur et sera évaporée, augmentant ainsi la concentration dans le collecteur sous couvert par rapport au collecteur hors couvert (Gandois et al., 2010).

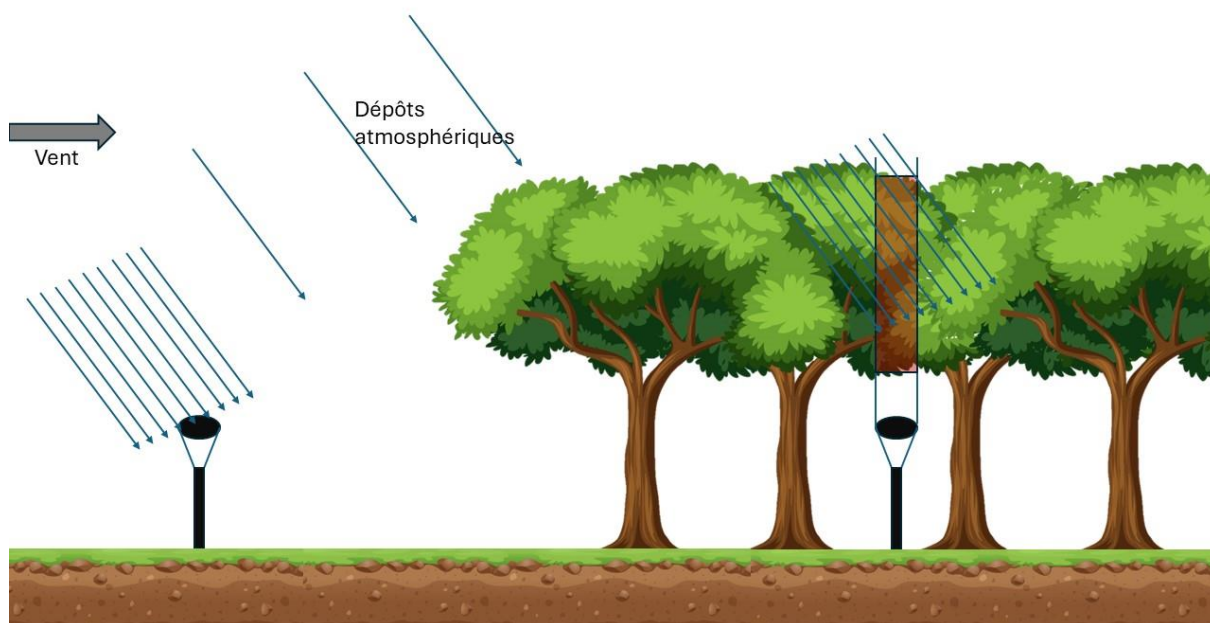


Figure 21: Effet filtre de la canopée. Pour une même surface de collecteur, la canopée intercepte les dépôts atmosphériques sur une dimension verticale augmentant la quantité d'éléments captés par le collecteur lors des événements pluvieux.

5.1.4 Hétérogénéité du couvert

L'effet filtre présenté au point 5.1.3, peut être influencé par l'hétérogénéité du couvert. En effet, en fonction de l'espèce ou de la sylviculture pratiquée, la densité du couvert peut varier. Ainsi il est probable que l'effet filtre soit changé en fonction de cette densité. Les analyses de concentrations de Mn en fonction de la densité du couvert au bois de Lauzelle vont permettre de déterminer l'impact de la densité du couvert sur les pluviollessivats.

Les analyses ICP-MS ont permis d'obtenir les concentrations $\mu\text{g/L}$ de Mn en fonction des collecteurs de litière et donc en fonction de la densité foliaire. Le coefficient de corrélation de cette relation est de $-0,589$. La Figure 22 montre les moyennes des concentrations en Mn en fonction de la densité foliaire sur les trois événements pluvieux. La valeur de ce coefficient montre une faible corrélation entre densité de couvert et concentration en Mn dans les pluviollessivats. Ceci est confirmé par (Herrmann et al., 2006) qui montre qu'il n'y a aucune relation entre pourcentage de couverture de la canopée et la concentration en Mn dans les pluviollessivats (Figure 23). De plus, la Figure 24 montre que la distance au tronc ne semble pas corrélée non plus à la quantité de Mn dans les pluviollessivats. Les données de pluviollessivats des collecteurs « arbre » (Figure 11) ont une corrélation très faible

avec la distance au tronc. Cependant les résultats de distance au tronc sont très critiquables car les mesures ont été prises sur uniquement trois événements pluvieux et sur un seul arbre très peu isolé.

Hétérogénéité des dépôts de manganèse

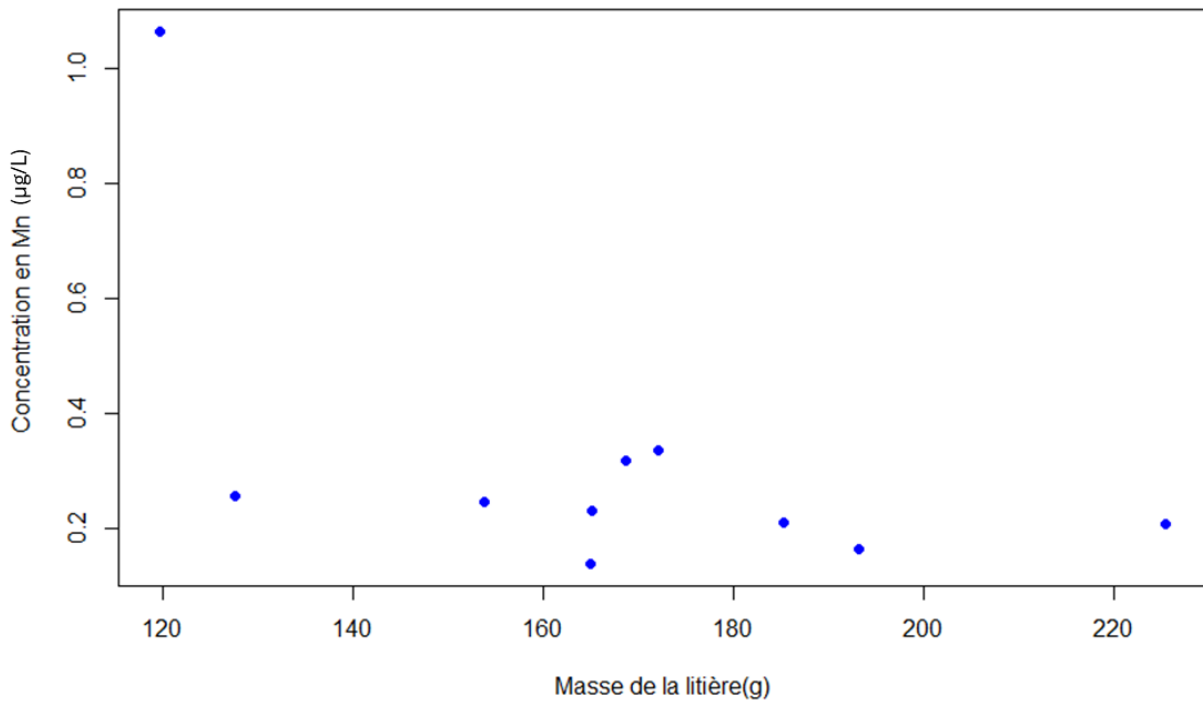


Figure 22: concentrations en Mn en fonction de la densité foliaire. Les 10 points représentent les 10 bacs à litière, plus la masse de la litière est élevée, plus la densité foliaire du couvert à cet endroit est élevée. Les concentrations ont été mesurées en 3 événements pluvieux et moyennées.

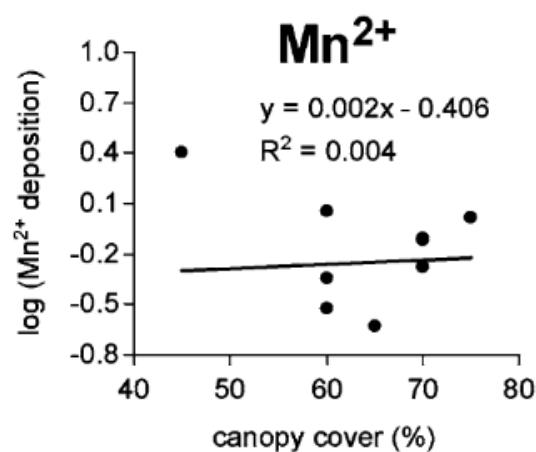


Figure 23 : concentration en Mn en fonction du pourcentage de couverture de la canopée selon Herrmann 2006.

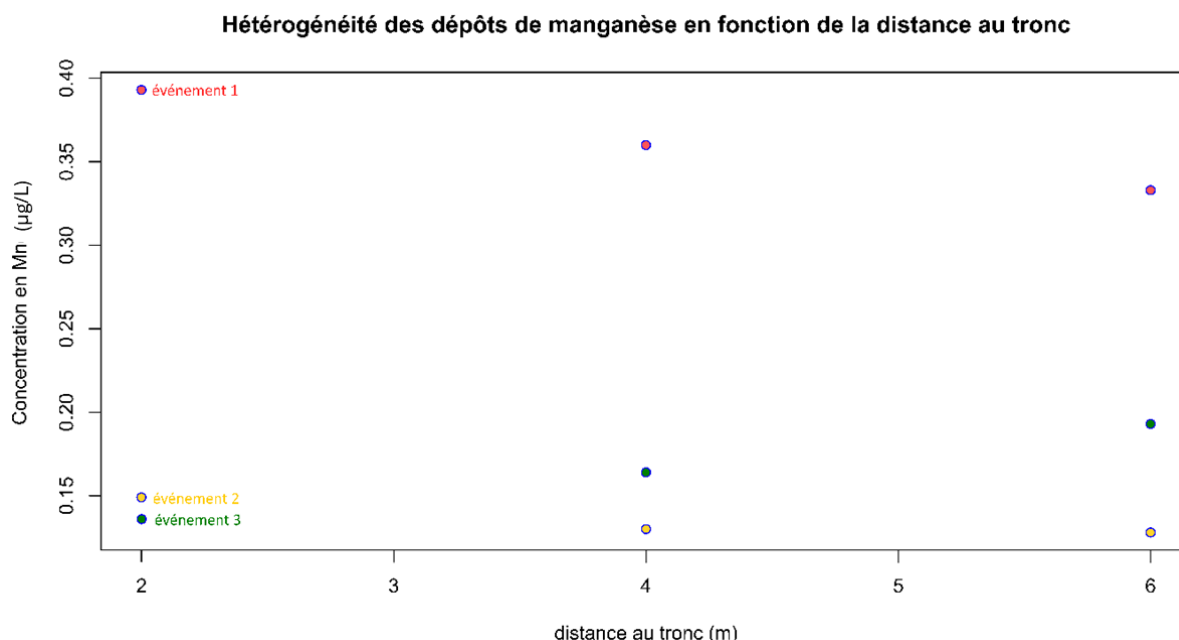


Figure 24: concentrations de Mn en fonction de la distance au tronc.

Par ailleurs, les quatre essences étudiées possèdent un indice foliaire différent par leur anatomie (Bequet et al., 2012; Kram and Kram, 1998) et se classent généralement selon les sources dans l'ordre croissant : chêne < pin < hêtre < épicéa. Cette disposition n'étant pas représentative des concentrations de Mn dans les pluviollessivats, elle ajoute une confirmation supplémentaire à l'absence de relation directe entre densité du couvert et concentrations de Mn dans les pluviollessivats.

Pour résumer, la densité de couvert ne semble pas avoir d'impact sur les concentrations de Mn dans les pluviollessivats. Ainsi l'influence de l'essence et de la densité du couvert sur l'effet filtre de la canopée semble être négligeable sur les concentrations de Mn dans les pluviollessivats.

5.2 Variabilité temporelle

Les analyses précédentes se portaient sur les dépôts moyens et ne prend pas en compte l'impact des saisons et donc l'activité saisonnière des arbres et du couvert forestier. Le but est de vérifier si les relations entre Mn et les autres éléments sont conservées dans les différentes saisons.

5.2.1 Relation entre les éléments

Premièrement, pour les composés azotés et les dépôts salins, la même tendance générale est observée que dans les moyennes. Le sodium et le chlore se retrouvent en opposition avec les composés azotés dans toutes les saisons. Il n'est pas observé une influence de la saisonnalité au niveau des ACP. Deuxièmement, pour l'acidité et les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , l'opposition est également présente par rapport aux moyennes. Cependant les tendances fluctuent en fonction des saisons. Pour le printemps, la tendance est similaire aux moyennes. En été et en automne, l'acidité se retrouve seule dans les scores négatifs de la dimension 2 face aux autres éléments excepté Mn qui se retrouve légèrement représenté (un peu plus que -0,5 de l'axe 2) (Figure 25 a). Enfin en hiver, l'opposition entre l'acidité et les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , se fait plus difficilement. En effet, d'une part la représentation se fait

dans la dimension 3, qui possède un taux d'explication plus faible (17,4 %). De l'autre part, seul le calcium est bien représenté sur cet axe, le potassium et le magnésium sont, eux moins bien représentés que pour les autres saisons (Figure 25 b). Les ACP pour toutes les saisons sont présentées en ANNEXE 2. Seul l'hiver et l'automne sont représenté ici car l'été est similaire à l'automne et le printemps est similaire aux moyennes

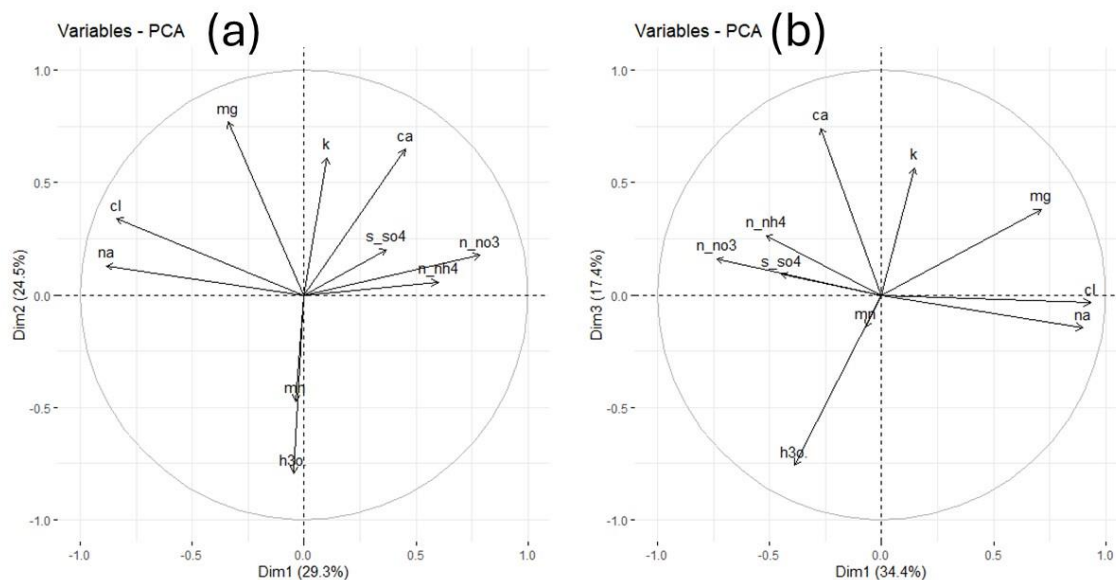


Figure 25 : ACP sur les pluviollessivats pour l'automne, cercle de représentation des dimensions 1 et 2 (a) et pour l'hiver, cercle de représentation des dimensions 1 et 3 (b).

Le point important à souligner est l'apparition d'une légère corrélation de l'acidité avec Mn en été et en automne. Un autre point important à souligner est la plus faible explication par le changement de dimension des relations de l'acidité en hiver pendant la période d'inactivité des arbres.

En résumé, dans les résultats des ACP sur les pluviollessivats il a été observé des variations saisonnières pour l'anti-corrélation entre l'acidité et les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ . Le point important à souligner est l'apparition d'une légère corrélation de l'acidité avec Mn. Un autre point important à souligner est la plus faible explication des relations de l'acidité en hiver pendant la période d'inactivité des arbres. Les autres variations saisonnières observées sont pour Mn où il se retrouve corrélé avec le potassium et le calcium en été et en automne. Ainsi, en fonction de l'activité du couvert, Mn dans les pluviollessivats adopte un comportement différent en étant tantôt corrélé avec des éléments tantôt pas. Les parties suivantes vont permettre de se focaliser sur Mn afin de tenter de comprendre l'impact du couvert sur Mn dans les dépôts atmosphériques.

5.2.2 Saisonnalité des processus impliquant le manganèse

Le manganèse est représenté à plus de 0,8 dans la dimension 3 du printemps et dans la dimension 2 de l'hiver. Le changement de dimension de Mn dans l'ACP de l'hiver par rapport aux autres dimensions

résulte d'une diminution de l'influence de l'acidité à cette période. Malgré l'apparition de la légère corrélation entre l'acidité et Mn en été et en automne dans la dimension 2 (qui possède en plus une meilleure explication), la représentation de Mn est beaucoup plus intéressante dans la dimension 3 pour ces saisons. En effet, Mn se retrouve fortement corrélé avec K et Ca dans cette dimension. Ces observations signifient que d'un côté, Mn est légèrement corrélé avec l'acidité pendant la période de végétation (printemps, été, automne), mais pas pendant la période de dormance (hiver) car, à cette période l'acidité a moins de poids dans l'explication de la variance dans les pluviollessivats. Et d'un autre, qu'il y a une corrélation plus marquée entre Mn, K et Ca malgré la plus faible explication. Cependant il est d'abord important de décrire l'évolution des concentrations de Mn au cours des saisons afin de les comparer à son comportement de corrélation avec les autres éléments, observé dans l'analyse des ACP. La Figure 26 montre que les statistiques descriptives concentrations en Mn dans les pluviollessivats se classent dans l'ordre croissant de manière suivante : été < hiver < printemps < automne. Cependant l'analyse statistique appariée de Wilcoxon montre qu'il n'y a pas de différence significative entre le printemps et l'automne. Ainsi, les concentrations de Mn dans les pluviollessivats peuvent être classées comme suit : été < hiver < printemps ~ automne. Herrmann et al., 2006 ont observé une augmentation des concentrations de Mn dans les dépôts hors couvert et dans les pluviollessivats pendant la période de croissance des arbres (mai - octobre). Cette augmentation des concentrations dans les pluviollessivats s'observe selon lui principalement chez les feuillus. Il observe également une augmentation des concentrations de Mn dans les pluviollessivats lors de la période de sénescence. Gingras, 2008 et Turpault et al., 2021 montrent un double pic de concentrations de Mn dans les pluviollessivats. Le premier au printemps lorsque les feuilles sont jeunes et un en automne lors de la sénescence. (Gingras, 2008) ainsi que (Foster and Nicolson, 1986) et (Jr and Herwitz, 2000), montrent également, une diminution des concentrations de Mn dans les pluviollessivats durant l'hiver. Ainsi, en comparant les résultats statistiques obtenus avec la littérature, un schéma saisonnier sur les concentrations de Mn peut être proposé.

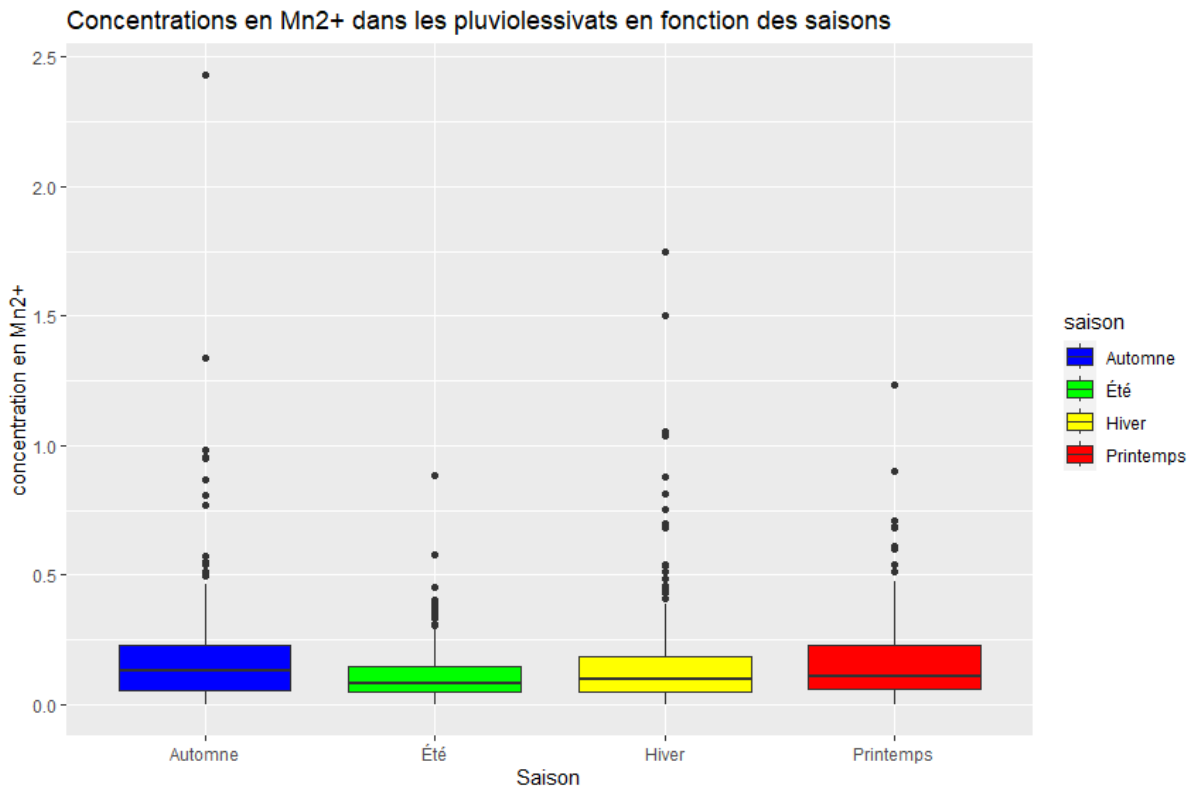


Figure 26: concentrations en Mn dans les pluviollessivats en fonction des saisons. Les concentrations en Mn de l'automne et du printemps sont statistiquement plus élevées que pour l'été et l'hiver. Et les concentrations en Mn en hiver sont statistiquement plus élevées qu'en été. Les statistiques descriptives classent les moyennes saisonnières comme suit : été (0,115 µg/L) < hiver (0,159 µg/L) < printemps (0,169 µg/L) < automne (0,188 µg/L).

Premièrement, au printemps, il y a une plus forte concentration de Mn dans les pluviollessivats du printemps que de l'été dû à la reprise de l'activité des arbres. Comme expliqué dans le point 2.1.4 Mn est important pour la croissance des feuilles et la division cellulaire. Ceci pourrait expliquer une absorption racinaire plus importante de Mn au printemps pour la formation des feuilles. (Glavac et al., 1990), a observé un maximum de concentration de Mn dans la sève xylémienne au mois d'avril. Avec la transpiration des nouvelles feuilles, une plus grande concentration en Mn dans le xylème augmenterait la quantité de Mn dans les échanges foliaires. Ainsi, la remontée de sève du xylème plus riche en Mn au printemps pourrait être une cause de l'augmentation des concentrations de Mn dans les pluviollessivats.

Ensuite une légère diminution en été pour enfin atteindre le deuxième pic en automne. (Glavac et al., 1990) et (Guha and Mitchell, 1966), expliquent une translocation inverse des minéraux en automne des feuilles vers les branches. (Glavac et al., 1990) n'observe cependant pas cette translocation inverse pour Mn. Ceci peut s'expliquer par le fait que Mn est considéré comme un élément extrêmement immobile dans la plante (Crafts and Crisp, 1971), et très peu soluble dans le phloème (Goor and Wiersma, 1974). Ainsi, Mn ne retournant pas dans la plante à la sénescence, il est exsudé en partie par les feuilles. Cependant, l'exsudation de Mn par les feuilles en automne et la restitution au sol qui y est liée reste faible comparée à la restitution au sol par la chute des feuilles (Herpoel, 2022).

Les analyses statistiques ont montré que les concentrations de Mn dans les pluiolessivats en été sont plus faibles qu'en hiver. Cependant les sources présentées ci-dessus montrent que l'hiver est la saison où les concentrations en Mn dans les pluiolessivats sont les plus faibles. Selon Gingras, 2008; Glavac et al., 1990 et Guha and Mitchell, 1966, la diminution des concentrations de Mn dans les pluiolessivats en hiver est dû d'une part à l'inactivité des arbres et d'une autre par à la diminution de l'effet filtre notamment par l'absence de feuilles chez les feuillus. De plus, une augmentation des concentrations de Mn dans les écoulements le long du tronc est observée à ce moment (Gingras, 2008; Jr and Herwitz, 2000).

Cette différence observée entre les analyses statistiques et la littérature peut être expliquée par le fait que les données fournies par l'ICP Forests indiquent que les concentrations en Mn dans les dépôts hors couvert est statistiquement plus faible pour l'été que pour les autres saisons. Ainsi, une des raisons possibles à cette différence serait l'apport réduit de Mn par les dépôts hors couvert durant l'été.

Maintenant que les schémas des concentrations de Mn sont bien décrits dans les dépôts atmosphériques, ils sont comparés aux résultats des corrélations montrées par les ACP.

Rappelons dans un premier temps les points intéressants qui sont ressortis des ACP. Dans les pluiolessivats moyens Mn ne semble pas corrélé avec les autres éléments étudiés. Cependant lorsque l'on sépare les pluiolessivats par saisons, il a été observé en été et en automne une corrélation de Mn avec le potassium et le calcium. La Figure 27 reprend les ACP des pluiolessivats pour l'été et l'automne.

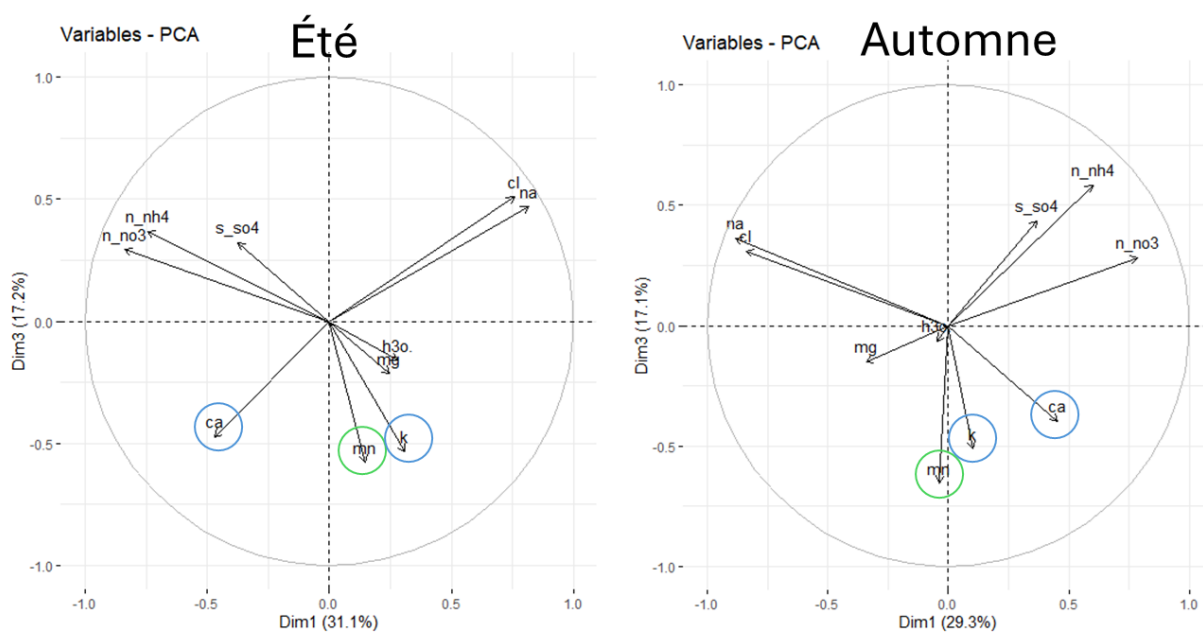


Figure 27: ACP sur les pluiolessivats pour l'été et l'automne. Cercle de représentation des dimensions 1 et 3.

Les observations plus précises sur la dimension 3 montrent qu'en automne la corrélation entre ces trois éléments est légèrement plus faible, notamment pour le calcium. D'un point de vue comportement, le calcium a des propriétés de mobilité dans la plante similaires à Mn (Crafts and Crisp, 1971; Goor and Wiersma, 1974), il est considéré comme immobile. Le potassium, quant à lui, est un élément mobile (Goor and Wiersma, 1974). D'un autre côté, le potassium est l'élément disposant de la capacité d'échange¹ la plus élevée avec la feuille de l'arbre. En d'autres termes le potassium est l'élément le plus excrété par les feuilles à leur surface. Plus de 80 % du K⁺ présent dans les pluviollessivats proviendrait de l'excrétion de la canopée (André et al., 2008). Les observations sur les cercles de corrélations des ACP du printemps et de l'hiver n'indiquent aucune corrélation entre K et Mn. Il est également montré que le Mn, peu mobile dans la plante est exsudé en grandes quantités par les feuilles en automne. En conséquence il peut être estimé qu'en été et en automne, le Mn est exsudé par les feuilles au même titre que le potassium et le calcium. Le manganèse étant plus représenté dans la dimension 3 de l'automne que de l'été, cela peut confirmer le pic d'exsudation de Mn en automne. Cependant Mn montre également un pic d'excrétion au printemps mais n'est pas corrélé au potassium. Ceci peut être expliqué par la mobilité forte du potassium. Le potassium joue un rôle important dans la production d'ATP. Cet ATP est nécessaire à l'anabolise de la plante et donc à la formation des nouvelles feuilles au printemps (Prajapati and Modi, 2012). Ainsi, le potassium étant nécessaire à la reprise de croissance de la plante, et étant mobile et soluble dans le phloème, il est réutilisé par la plante à ce moment-là. Ceci peut expliquer une plus faible exsudation au printemps et donc la non-corrélation avec Mn à cette période. Le calcium possédant des propriétés de mobilité similaire à Mn, il n'est pas étonnant d'observer une corrélation dans les pluviollessivats de l'été et de l'automne. La plus faible corrélation entre ces deux éléments peut être expliquée par la solubilité dans le phloème légèrement plus élevée pour le calcium et donc une translocation inverse plus facilitée (Goor and Wiersma, 1974).

Pour résumer, il a été montré que les concentrations en Mn dans les pluviollessivats sont plus élevées que dans les dépôts hors couvert pour deux raisons principales, un effet filtre de la canopée et un effet de concentration des dépôts par l'évaporation de l'eau restée sur les feuilles à la fin de l'événement pluvieux. Ensuite, il a été montré une saisonnalité des concentrations de Mn dans les pluviollessivats montrant un double pic de concentrations au printemps et en automne. Ce double pic est expliqué pour le printemps par une demande plus forte en Mn pour la formation des nouvelles feuilles et la réactivation de la végétation et pour l'automne une exsudation des feuilles dû à la faible mobilité de Mn dans la plante. Finalement, les variations saisonnières de concentrations ont été comparées aux corrélations saisonnières des ACP. Il en est sorti une corrélation de Mn avec le potassium et le calcium en été et en automne expliqués par la faible mobilité du calcium et l'exsudation très abondante du potassium par les feuilles.

¹Selon André et al., 2008 la capacité d'échange est l'excrétion (émission) d'éléments en solution par les feuilles des arbres.

6 Conclusion et perspectives

Dans le but d'évaluer l'impact du recyclage de Mn sur la décomposition de la matière organique, et donc sur le stock de carbone dans le sol, ce mémoire a permis d'étudier la dynamique de Mn dans les dépôts atmosphériques au sein de la canopée tant à l'échelle spatiale que temporelle. Pour ce faire les données de dépôts atmosphériques du programme ICP Forests ont été analysées à l'échelle européenne. Pour faire cette étude les quatre essences principales étudiées par l'ICP Forests ont été sélectionnées : *Quercus petraea/Q. robur*, *Fagus sylvatica*, *Picea Abies* et *Pinus sylvestris*.

Les résultats ont montré dans un premier temps pour ce jeu de données, que Mn dans les dépôts totaux (hors couvert) n'est pas suffisamment représenté par rapport aux autres éléments pour déduire une influence particulière. Cependant dans les pluviollessivats, il a été observé une influence de la canopée car les schémas de corrélation des dépôts totaux se voient modifiés et Mn prend une part d'explication de la variance suffisante. D'un autre côté, il a été montré que les essences ont une influence différente sur les concentrations de Mn dans les pluviollessivats de manière décroissante : chêne > épicéa > pin sylvestre > hêtre. Dans un second temps l'étude de la temporalité saisonnière sur les dépôts ont montré une corrélation entre Mn et K et Ca durant l'été et l'automne. Cette corrélation semble provenir principalement de la mobilité et la demande saisonnière des éléments au sein de la plante. Finalement, au niveau des concentrations de Mn dans les pluviollessivats, il a été observé deux pics de concentrations principalement dus à l'excrétion foliaire : un au printemps et un en automne. Ceci est expliqué pour le printemps par l'importance de Mn dans la formation de nouveaux tissus foliaires et la faible redistribution dans l'arbre à cause de la faible solubilité dans le phloème. Et pour l'automne l'absence de translocation inverse de Mn des feuilles vers l'arbre.

Toutefois, ces résultats sont sujets à la critique à cause de certaines contraintes et incertitudes. Premièrement, les données ICP Forests sont sujettes à une critique. Bien que ces données soient compilées par un même programme de surveillance, les récoltes de données se font dans des pays différents, par des personnes différentes et dans des conditions différentes. Par ailleurs, les données mesurées ne sont pas toujours les mêmes en fonction des sites, c'est pourquoi certains pays n'apparaissent pas dans les analyses de données.

Finalement dans les perspectives prenant suite à ce mémoire, il serait intéressant d'étudier l'impact de la canopée sur les dépôts hors couvert. En effet, il est probable que les pluviollessivats aient un impact sur les mesures de dépôts totaux car les collecteurs sont situés à 300 m des zones de collecte des pluviollessivats. Il est également justifié de se demander quels sont les influences du recyclage des éléments par les forêts et donc des excréments foliaires sur la composition des dépôts hors couvert. Il a été expliqué dans ce mémoire grâce à la littérature (et notamment le mémoire de Matthieu Herpoel) que les différences de concentrations de pluviollessivats chez les différentes essences sont dues aux facteurs climatiques et géochimiques et non à la densité du couvert. Cependant, il serait intéressant de se concentrer sur l'impact des différences spécifiques aux essences en l'absence de

toute variable géologique et climatique. En effet, il est légitime de se demander quel serait l'impact des besoins et comportement différents de chaque essence sur les pluviollessivats de Mn.

7 Références bibliographiques

- André, F., Jonard, M., Ponette, Q., 2008. Spatial and temporal patterns of throughfall chemistry within a temperate mixed oak–beech stand. *Sci. Total Environ.* 397, 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.043>
- Bequet, R., Kint, V., Campioli, M., Vansteenkiste, D., Muys, B., Ceulemans, R., 2012. Influence of stand, site and meteorological variables on the maximum leaf area index of beech, oak and Scots pine. *Eur. J. For. Res.* 131, 283–295. <https://doi.org/10.1007/s10342-011-0500-x>
- Bois de Lauzelle (LLN) [WWW Document], n.d. . UCLouvain. URL <https://uclouvain.be/fr/decouvrir/bois-de-lauzelle-lln.html> (accessed 9.20.23).
- Broadley, M., Brown, P., Cakmak, I., Rengel, Z., Zhao, F., 2012. Function of Nutrients, in: *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Elsevier, pp. 191–248. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00007-8>
- Burnell, J.N., 1988. The Biochemistry of Manganese in Plants, in: *Graham, R.D., Hannam, R.J., Uren, N.C. (Eds.), Manganese in Soils and Plants*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 125–137. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2817-6_10
- Campbell, L.C., Nable, R.O., 1988. Physiological Functions of Manganese in Plants, in: *Graham, R.D., Hannam, R.J., Uren, N.C. (Eds.), Manganese in Soils and Plants*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 139–154. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2817-6_11
- Crafts, A.S., Crisp, C.E., 1971. Phloem transport in plants. *Phloem Transp. Plants*.
- De Schrijver, A., Nachtergale, L., Staelens, J., Luysaert, S., De Keersmaecker, L., 2004. Comparison of throughfall and soil solution chemistry between a high-density Corsican pine stand and a naturally regenerated silver birch stand. *Environ. Pollut.* 131, 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.01.019>
- Draaijers, G.P.J., van Ek, R., Meijers, R., 1992. Research on the impact of forest stand structure on atmospheric deposition. *Environ. Pollut., Physical and Chemical Processes in Acidic Deposition 2 Networks, Models and Mechanisms* 75, 243–249. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90046-D](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90046-D)
- Eichert, T., Burkhardt, J., 2001. Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *J. Exp. Bot.* 52, 771–781. <https://doi.org/10.1093/jexbot/52.357.771>
- Eichert, T., Fernández, V., 2012. Uptake and Release of Elements by Leaves and Other Aerial Plant Parts, in: *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Elsevier, pp. 71–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00004-2>
- Evans, M.C., Campbell, S.W., Bhethanabotla, V., Poor, N.D., 2004. Effect of sea salt and calcium carbonate interactions with nitric acid on the direct dry deposition of nitrogen to Tampa Bay, Florida. *Atmos. Environ.* 38, 4847–4858. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.05.046>
- Foster, N.W., Nicolson, J.A., 1986. Trace elements in the hydrologic cycle of a tolerant hardwood forest ecosystem.
- Franklin, M.L., Morse, J.W., 1983. The interaction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Mar. Chem.* 12, 241–254. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90055-5](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90055-5)
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., Probst, A., 2010. Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: Speciation in throughfall. *Atmos. Environ.* 44, 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.028>
- Ghiorse, W.C., Ehrlich, H.L., 1992. Microbial biomineralization of iron and manganese. *Catena Suppl.* 75–99.
- Gingras, N., 2008. Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de Maître ès Science (M.Sc.) en géographie.
- Glavac, V., Koenies, H., Ebben, U., 1990. Seasonal variation of calcium, magnesium, potassium, and manganese contents in xylem sap of beech (*Fagus sylvatica* L.) in a 35-year-old limestone beech forest stand. *Trees* 4. <https://doi.org/10.1007/BF00226069>
- Gómez-Guerrero, A., Doane, T., 2018. The Response of Forest Ecosystems to Climate Change, in: *Developments in Soil Science*. Elsevier, pp. 185–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63865-6.00007-7>
- Goor, B.J., Wiersma, D., 1974. Redistribution of Potassium, Calcium, Magnesium, and Manganese in the Plant. *Physiol. Plant.* 31, 163–168. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1974.tb03684.x>
- Guha, M.M., Mitchell, R.L., 1966. The trace and major element composition of the leaves of some deciduous trees.
- Harkel, M.J.T., 1997. The effects of particle-size distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site. *Atmos. Environ.* 31, 417–427. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00249-X)
- Heinrichs, H., Mayer, R., 1977. Distribution and Cycling of Major and Trace Elements in Two Central European Forest Ecosystems. *J. Environ. Qual.* 6, 402–407. <https://doi.org/10.2134/jeq1977.00472425000600040014x>
- Herndon, E.M., Jin, L., Andrews, D.M., Eissenstat, D.M., Brantley, S.L., 2015. Importance of vegetation for manganese cycling in temperate forested watersheds. *Glob. Biogeochem. Cycles* 29, 160–174. <https://doi.org/10.1002/2014GB004858>


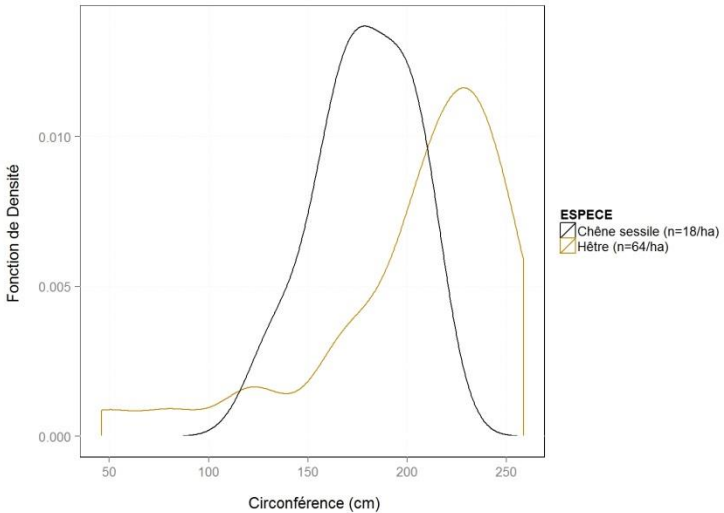
- Herndon, E.M., Jin, L., Brantley, S.L., 2011. Soils Reveal Widespread Manganese Enrichment from Industrial Inputs. *Environ. Sci. Technol.* 45, 241–247. <https://doi.org/10.1021/es102001w>
- Herndon, E.M., Martínez, C.E., Brantley, S.L., 2014. Spectroscopic (XANES/XRF) characterization of contaminant manganese cycling in a temperate watershed. *Biogeochemistry* 121, 505–517. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-0018-7>
- Herpoel, M., 2022. Recyclage du manganèse dans les écosystèmes forestiers européens: Influence de l'essence forestière sur les flux de manganèse par les pluviollessivats et les chutes de feuilles.
- Herrmann, M., Pust, J., Pott, R., 2006. The chemical composition of throughfall beneath oak, birch and pine canopies in Northwest Germany. *Plant Ecol.* 184, 273–285. <https://doi.org/10.1007/s11258-005-9072-5>
- Horst, W.J., 1988. The Physiology of Manganese Toxicity, in: Graham, R.D., Hannam, R.J., Uren, N.C. (Eds.), *Manganese in Soils and Plants*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 175–188. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2817-6_13
- Howe, P.D., International Programme on Chemical Safety (Eds.), 2004. Manganese and its compounds: environmental aspects, Concise international chemical assessment document. World Health Organization, Geneva.
- ICP Forests, 2023. ICP Forests [WWW Document]. URL <http://icp-forests.net/> (accessed 4.5.23).
- Jeffries, D.S., Snyder, W.R., 1981. Atmospheric deposition of heavy metals in central Ontario. *Water. Air. Soil Pollut.* 15, 127–152. <https://doi.org/10.1007/BF00161248>
- Jin, L., Andrews, D.M., Holmes, G.H., Lin, H., Brantley, S.L., 2011. Opening the “Black Box”: Water Chemistry Reveals Hydrological Controls on Weathering in the Susquehanna Shale Hills Critical Zone Observatory. *Vadose Zone J.* 10, 928–942. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0133>
- Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2004. THE UPLIFT OF SOIL NUTRIENTS BY PLANTS: BIOGEOCHEMICAL CONSEQUENCES ACROSS SCALES. *Ecology* 85, 2380–2389. <https://doi.org/10.1890/03-0245>
- Jr, D.F.L., Herwitz, S.R., 2000. Physical properties of water in relation to stemflow leachate dynamics: implications for nutrient cycling 30.
- Kram, K.J., Kram, K.J., 1998. Influence of species composition and forest age on leaf area index. *MiZ PAN Sygn* P2840.
- Li, H., Santos, F., Butler, K., Herndon, E., 2021. A Critical Review on the Multiple Roles of Manganese in Stabilizing and Destabilizing Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 55, 12136–12152. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00299>
- Likens, G.E., Wright, R.F., Galloway, J.N., Butler, T.J., 1979. Acid Rain. *Sci. Am.* 241, 43–51.
- Lindberg, S.E., Lovett, G.M., Richter, D.D., Johnson, D.W., 1986. Atmospheric Deposition and Canopy Interactions of Major Ions in a Forest. *Science* 231, 141–145. <https://doi.org/10.1126/science.231.4734.141>
- Lorenz, M., 1995. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests-ICP Forests-. *Water. Air. Soil Pollut.* 85, 1221–1226. <https://doi.org/10.1007/BF00477148>
- Mackenzie, F.T., Lantzy, R.J., Paterson, V., 1979. Global trace metal cycles and predictions. *J. Int. Assoc. Math. Geol.* 11, 99–142. <https://doi.org/10.1007/BF01028961>
- Manceau, A., 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* 300, 289–343. <https://doi.org/10.2475/ajs.300.4.289>
- Matthews, E., 1994. Nitrogenous fertilizers: Global distribution of consumption and associated emissions of nitrous oxide and ammonia. *Glob. Biogeochem. Cycles* 8, 411–439. <https://doi.org/10.1029/94GB01906>
- Meeussen, C., Govaert, S., Vanneste, T., Haesen, S., Van Meerbeek, K., Bollmann, K., Brunet, J., Calders, K., Cousins, S.A.O., Diekmann, M., Graae, B.J., Iacopetti, G., Lenoir, J., Orczewska, A., Ponette, Q., Plue, J., Selvi, F., Spicher, F., Sørensen, M.V., Verbeeck, H., Vermeir, P., Verheyen, K., Vangansbeke, P., De Frenne, P., 2021. Drivers of carbon stocks in forest edges across Europe. *Sci. Total Environ.* 759, 143497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143497>
- Meira, G.R., Andrade, C., Alonso, C., Padaratz, I.J., Borba, J.C., 2008. Modelling sea-salt transport and deposition in marine atmosphere zone – A tool for corrosion studies. *Corros. Sci.* 50, 2724–2731. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.028>
- Melillo, J.M., Aber, J.D., Muratore, J.F., 1982. Nitrogen and Lignin Control of Hardwood Leaf Litter Decomposition Dynamics. *Ecology* 63, 621–626. <https://doi.org/10.2307/1936780>
- Navrátil, T., Shanley, J.B., Skřivan, P., Krám, P., Mihaljevič, M., Drahotka, P., 2007. Manganese Biogeochemistry in a Central Czech Republic Catchment. *Water. Air. Soil Pollut.* 186, 149–165. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9474-1>
- Nordén, U., 1991. Acid deposition and throughfall fluxes of elements as related to tree species in deciduous forests of South Sweden. *Water. Air. Soil Pollut.* 60, 209–230. <https://doi.org/10.1007/BF00282624>
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139. <https://doi.org/10.1038/333134a0>

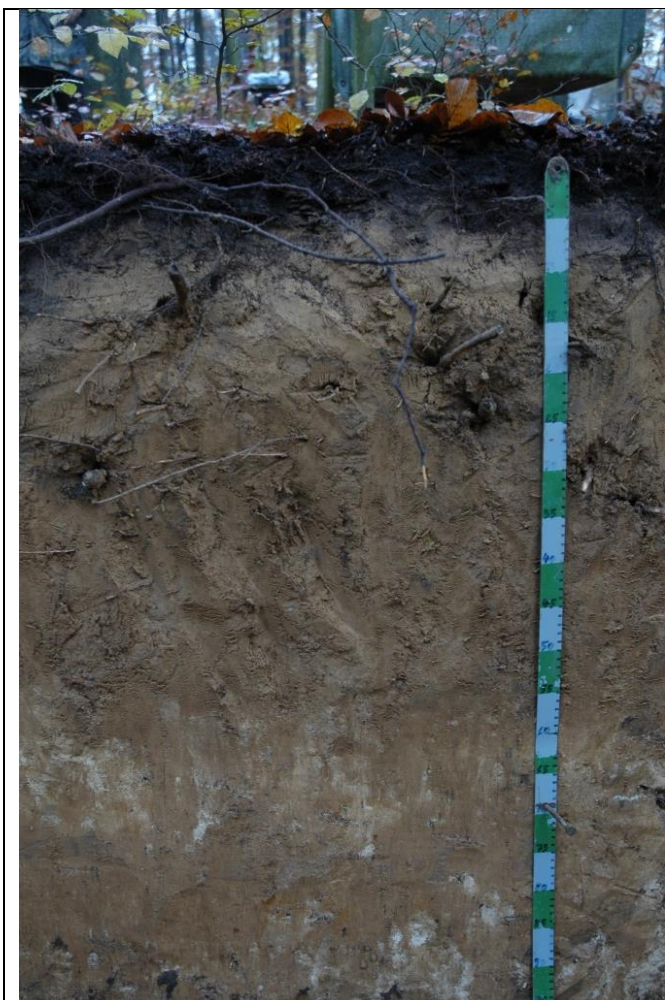
- Pohlman, A.A., McColl, J.G., 1989. Organic Oxidation and Manganese and Aluminum Mobilization in Forest Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 686–690. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300030006x>
- Post, J.E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3447–3454. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>
- Prajapati, K., Modi, H.A., 2012. THE IMPORTANCE OF POTASSIUM IN PLANT GROWTH – A REVIEW 1.
- Reimer, P.S., 1999. ENVIRONMENTAL EFFECTS OF MANGANESE AND PROPOSED GUIDELINES TO PROTECT FRESHWATER LIFE IN BRITISH COLUMBIA.
- Schönherr, J., Bukovac, M.J., 1978. Foliar Penetration of Succinic Acid-2,2-dimethylhydrazide: Mechanism and Rate Limiting Step. *Physiol. Plant.* 42, 243–251. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1978.tb02555.x>
- Schönherr, J., Bukovac, M.J., 1972. Penetration of Stomata by Liquids: Dependence on Surface Tension, Wettability, and Stomatal Morphology. *Plant Physiol.* 49, 813–819. <https://doi.org/10.1104/pp.49.5.813>
- Schönherr, J., Lubert, M., n.d. Cuticular penetration of potassium salts: Effects of humidity, anions, and temperature.
- Shanley, J.B., 1986. Manganese biogeochemistry in a small Adirondack forested lake watershed. *Water Resour. Res.* 22, 1647–1656. <https://doi.org/10.1029/WR022i012p01647>
- Shenker, M., Plessner, O.E., Tel-Or, E., 2004. Manganese nutrition effects on tomato growth, chlorophyll concentration, and superoxide dismutase activity. *J. Plant Physiol.* 161, 197–202. <https://doi.org/10.1078/0176-1617-00931>
- Shindo, H., Huang, P.M., 1984. Catalytic Effects of Manganese (IV), Iron(III), Aluminum, and Silicon Oxides on the Formation of Phenolic Polymers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 927–934. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800040045x>
- Shotyk, W., 1996. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environ. Rev.* 4, 149–183. <https://doi.org/10.1139/a96-010>
- Steinnes A. J. Friedland, E., 2005. Lead migration in Podzolic soils from Scandinavia and the United States of America. *Can. J. Soil Sci.* 85, 291–294. <https://doi.org/10.4141/S04-022>
- Stone, A.T., Morgan, J.J., 1984. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics. *Environ. Sci. Technol.* 18, 617–624. <https://doi.org/10.1021/es00126a010>
- Surveys - ICP Forests Documentation [WWW Document], n.d. URL <https://icp-forests.org/documentation/Surveys/index.html> (accessed 4.11.23).
- Swift, M.J., Heal, O.W., Anderson, Jonathan Michael, Anderson, J. M., 1979. Decomposition in Terrestrial Ecosystems. University of California Press.
- Trum, F., 2011. Impact of manganese concentration on litter decomposition.
- Tukey, H.B., 1970. The Leaching of Substances from Plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 21, 305–324. <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.21.060170.001513>
- Turpault, M.-P., Kirchen, G., Calvaruso, C., Redon, P.-O., Dincher, M., 2021. Exchanges of major elements in a deciduous forest canopy. *Biogeochemistry* 152, 51–71. <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00732-0>
- Tyree, M.T., Scherbatskoy, T.D., Tabor, C.A., 1990. Leaf Cuticles Behave as Asymmetric Membranes: Evidence from the Measurement of Diffusion Potentials. *Plant Physiol.* 92, 103–109. <https://doi.org/10.1104/pp.92.1.103>
- US EPA, 1984. Health assessment document for manganese. Final Draft.
- Van Ek, R., Draaijers, G.P.J., 1994. Estimates of atmospheric deposition and canopy exchange for three common tree species in the Netherlands. *Water. Air. Soil Pollut.* 73, 61–82. <https://doi.org/10.1007/BF00477976>
- Vodyanitskii, Yu.N., 2009. Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications. *Eurasian Soil Sci.* 42, 1170–1178. <https://doi.org/10.1134/S1064229309100123>
- White, P.J., Ding, G., 2023. Chapter 3 - Long-distance transport in the xylem and phloem☆☆This chapter is a revision of the third edition chapter by P.J. White, pp. 49–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00003-0>. © Elsevier Ltd., in: Rengel, Z., Cakmak, I., White, P.J. (Eds.), *Marschner's Mineral Nutrition of Plants (Fourth Edition)*. Academic Press, San Diego, pp. 73–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819773-8.00002-2>
- Yang, B., Zeng, Z., Wang, X., Yin, X., Chen, S., 2014. Pourbaix diagrams to decipher precipitation conditions of Si-Fe-Mn-oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field. *Acta Oceanol. Sin.* 33, 58–66. <https://doi.org/10.1007/s13131-014-0572-9>
- Zabkiewicz, J.A., Stevens, P.J.G., Forster, W.A., Steele, K.D., 1993. Foliar uptake of organosilicone surfactant oligomers into bean leaf in the presence and absence of glyphosate. *Pestic. Sci.* 38, 135–143. <https://doi.org/10.1002/ps.2780380208>
- Zavarzin, G.A., 1981. The Genus Metallogenium, in: Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A., Schlegel, H.G. (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 524–528. https://doi.org/10.1007/978-3-662-13187-9_43

Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A., 1974. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science* 183, 198–200. <https://doi.org/10.1126/science.183.4121.198>

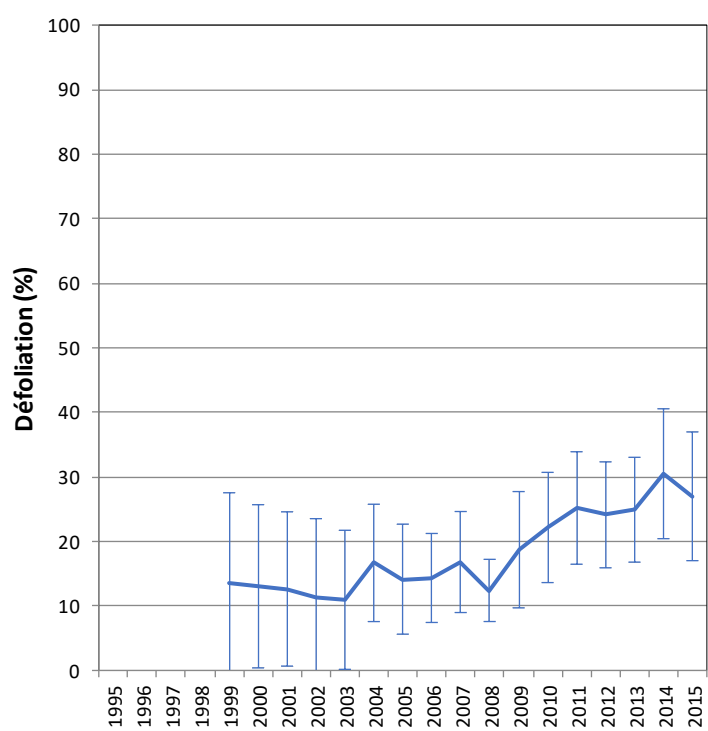
ANNEXES

Annexe A : Fiche descriptive de la placette ICP Forests

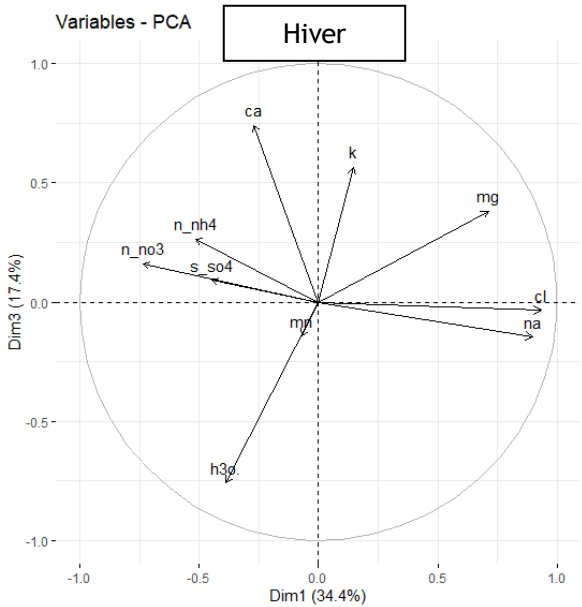
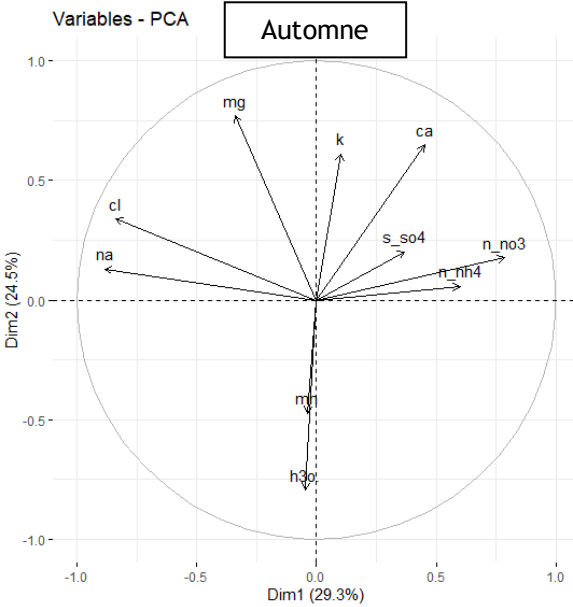
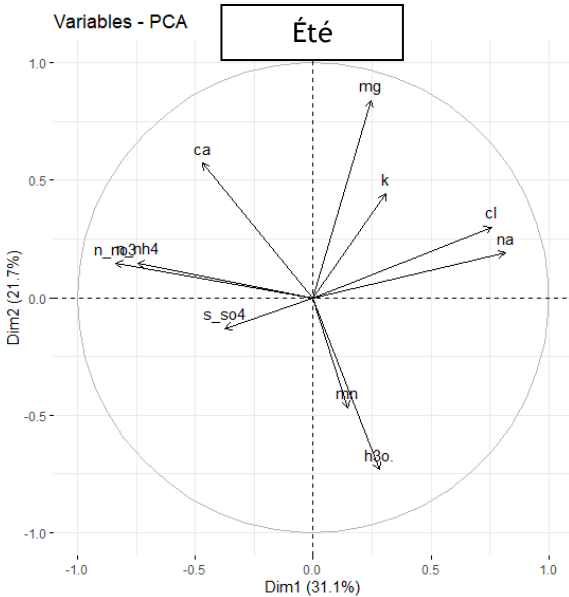
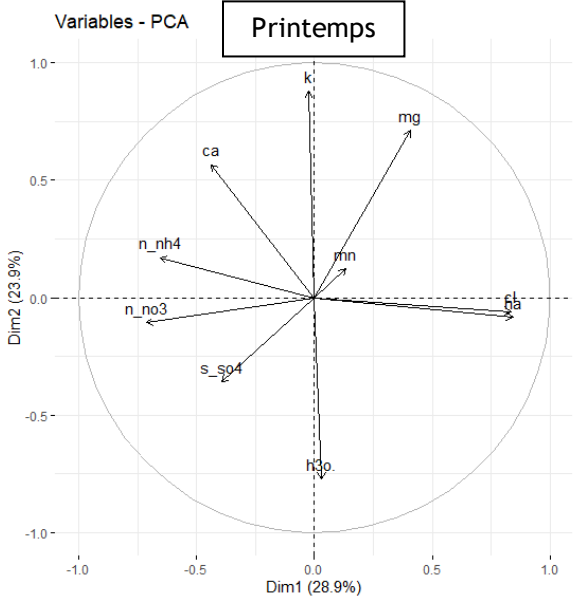
<h1>Louvain-la-Neuve (He9)</h1>	
<p><u>Localisation :</u></p> <p>x 166554 y 152243 N 50° 40'50" E 04° 36'11"</p> <p>Commune : Ottignies-Louvain-la-Neuve Localité : Louvain-la-Neuve Terrain privé : Bois de Lauzelle (UCL)</p>	
<p><u>Milieu :</u></p> <p>Altitude : 120 m Température moyenne annuelle : 10,4°C Pluviométrie moyenne annuelle : 820 mm Association phytosociologique : Fago-Quercetum</p>	<p><u>Sylviculture :</u></p> <p>Traitement : futaie Plantation : 1884 Surface terrière (2023) : 32 m²/ha Distribution des circonférences (2015) :</p>
<p><u>Sol :</u></p> <p>WRB : Luvisol endoabruptic CNSW : wAba [(x)Aba selon carte] Description : Sol brun lessivé limoneux sur substrat sablo-argileux très compact Matériau parental : loess Humus : <i>moder</i></p>	 <p>ESPECE</p> <ul style="list-style-type: none"> ▬ Chêne sessile (n=18/ha) ▬ Hêtre (n=64/ha)



Evolution de l'état sanitaire moyen :



ANNEXE B : cercle de corrélation des ACP en fonction des saisons, dimensions représentant l'acidité



Variabilité spatiale et temporelle des dépôts atmosphériques en manganèse dans les écosystèmes forestiers européens

Influence de la canopée

Louis ANDRÉ

Le manganèse dans le sol est un acteur important de la décomposition de la matière organique dans le sol, source d'émission de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre, dans l'atmosphère. Évaluer les différents facteurs de contrôle est donc primordial dans le cadre du changement climatique. L'objectif de ce mémoire est d'étudier la dynamique spatiale et temporelle du manganèse dans les dépôts atmosphériques afin d'évaluer l'influence de la canopée. Pour ce faire les données de dépôts atmosphériques du programme ICP Forests ont été analysées à l'échelle européenne en considérant les quatre essences principales étudiées par l'ICP Forests : *Quercus petraea*/*Q. robur*, *Fagus sylvatica*, *Picea abies* et *Pinus sylvestris*. La représentation du manganèse dans les dépôts atmosphériques se marque par une influence de la canopée. Même si le manganèse est peu représenté dans les dépôts totaux par rapport aux autres éléments chimiques, la présence de canopée modifie les relations entre les éléments et influence les dépôts de manganèse. Les pluviolessivats de manganèse adoptent des concentrations et des comportements différents en fonction de l'essence et de la saisonnalité. Bien que la densité du couvert ne semble pas influencer les concentrations de manganèse dans les pluviolessivats, l'essence et les facteurs géochimiques et climatiques semblent faire varier les concentrations. Les différences de saisons, et donc d'activité du couvert forestier, jouent un rôle majeur dans la corrélation du manganèse avec les autres éléments chimiques dans les pluviolessivats notamment dû aux besoins différents des arbres en fonction de la période de l'année et de la mobilité propre de chaque élément chimique dans l'arbre.