UCLouvain

AGRO LOUVAIN

Faculté des bioingénieurs

Recyclage du manganèse dans les écosystèmes forestiers européens

Influence de l'essence forestière sur les flux de manganèse par les pluviolessivats et les chutes de feuilles

Auteur	Matthieu HERPOEL
Promoteurs	Yannick AGNAN (SST/ELI/AGRO) Romain DUQUENNE (SST/ELI/AGRO)
Lecteurs	Quentin PONETTE (SST/ELI/AGRO) Sophie OPFERGELT (SST/ELI/AGRO)
Année Académique	2021 - 2022

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme Bioingénieur en Sciences et technologies de l'environnement

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon promoteur, Yannick Agnan, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire SOLS. Son expérience et sa disponibilité ont tous deux été des moteurs dans la réalisation de ce mémoire et dans mon apprentissage didactique. Je tiens également à lui dire toute ma reconnaissance pour la qualité de nos réunions et de ses recommandations, sans oublier la bonne ambiance de travail.

Ensuite, je souhaite remercier mon co-promoteur, le doctorant Romain Duquenne, pour sa présence avisée, ses conseils pertinents et surtout pour les chouettes moments partagés.

Je remercie aussi le laboratoire SOLS et plus particulièrement Bryan Arbalesterie, pour l'aide qu'il a fournie lors de la réalisation des laboratoires, Maxime Thomas, pour ses suggestions, et Benoît Pereira, pour son implication dans les séminaires mémoires.

Je tiens également à dire ma gratitude au réseau ICP Forests pour le partage de leurs données. Merci à Julien Radoux pour l'aide précieuse qu'il nous a fournie lors de la recherche de bases de données climatiques.

Je remercie par la même occasion mes collègues mémorants qui m'ont accompagné dans la réalisation de ce mémoire : Adil, Chloé, Élé et Romain.

Merci également à Jacqueline qui a attentivement relu ce mémoire et à Marguerite qui m'a adroitement conseillé.

Enfin, je remercie LaTeXpour son interface intuitive qui nous a permis de produire des documents de qualité.

Table des matières

Remerciements i

Table des matières ii

Table des figures iv

Liste des tableaux vi

1 Introduction 1

2 État de l'art 3
2.1 Le manganèse dans l'environnement . . . 3
2.1.1 Sources naturelles et anthropiques . . . 3
2.1.2 Formes et dynamique du manganèse dans les sols . . . 3
2.1.3 Fonctions et dynamique du manganèse dans les plantes . . . 5
2.2 Cycle biogéochimique du manganèse dans les écosystèmes forestiers . . . 6
2.2.1 Dépôts atmosphériques . . . 7
2.2.2 Pluviolessivats . . . 8
2.2.3 Ruissellement le long du tronc . . . 10
2.2.4 Litières . . . 11
2.2.5 Absorption racinaire et stockage dans la biomasse . . . 12
2.3 Influence de l'essence forestière sur le recyclage du manganèse . . . 13
2.3.1 Spécificité de l'essence forestière sur les flux du manganèse par les chutes de feuilles . . . 14
2.3.2 Spécificité de l'essence forestière sur les flux du manganèse par les pluviolessivats . . . 14

3 Objectifs 16

4 Matériels & méthodes 17
4.1 Bases de données . . . 17
4.1.1 Le réseau de surveillance ICP Forests . . . 18
4.1.2 Base de données européenne des sols . . . 20
4.1.3 Base de données LUCAS . . . 21
4.1.4 WorldClim . . . 22
4.1.5 Classification climatique de Köppen-Geiger . . . 22
4.1.6 Eurostat - MNE . . . 23
4.2 Calcul des flux de manganèse . . . 23
4.2.1 Chutes de feuilles . . . 23
4.2.2 Pluviolessivats . . . 24
4.2.3 Traitements des données . . . 26

4.3 Mesures des concentrations en manganèse dans les litières 28
4.3.1 Description du site et plan d'échantillonnage 28
4.3.2 Protocoles et analyses 29

5 Flux de manganèse par les chutes de feuilles 31
5.1 Données de flux obtenues *via* ICP Forests 31
5.2 Facteurs d'influence des flux 32
5.2.1 Modèle linéaire généralisé 32
5.2.2 Corrélation et différences significatives 33
5.2.3 Influence des essences 35
5.2.4 Influence des variables environnementales 36
5.3 Synthèse 42
5.4 Comparaison des concentrations de manganèse du bois de Lauzelle et de l'ICP Forests 44

6 Flux de manganèse par les pluviolessivats 47
6.1 Données de flux obtenues *via* ICP Forests 47
6.2 Facteurs d'influence des flux 49
6.2.1 Modèle linéaire généralisé 49
6.2.2 Corrélation avec les variables d'intérêt 50
6.2.3 Influence de l'essence 51
6.2.4 Influence des variables environnementales 53
6.3 Synthèse 58

7 Discussion générale 62
7.1 Influence environnementale sur le recyclage de Mn 62
7.2 Comparaison des flux de manganèse par les pluviolessivats et les chutes de feuilles 63
7.3 Influence des essences sur le recyclage de Mn 65

8 Conclusion et perspectives 67

Bibliographie 68

Annexes I

A Compléments aux bases de données II

B Données lithologiques de manganèse V

C Flux de Mn par les chutes de feuilles VII

D Flux de Mn par les pluviolessivats VIII

E Flux de Mn par les pluviolessivats et les chutes de feuilles X

Table des figures

2.1 Diagramme Eh-pH pour le système Mn-H_2O à 25 °C. 4
2.2 Diagramme schématique résumant les réservoirs et les flux annuels de Mn dans un système forestier. 6
2.3 Le cycle de Mn dans l'ensemble du système plante-sol et son lien avec la décomposition de la litière et la formation de la matière organique du sol. . 13
2.4 Étendue, valeurs médianes et valeurs individuelles des flux annuels de Mn dans les dépôts hors couvert et dans les pluviolessivats en Europe. 15

4.1 Description des données nécessaires au calcul des flux et des facteurs d'influence environnementaux testés. 18
4.2 Exemple de localisation d'un site de surveillance ICP Forests de niveau II et de son organisation. 19
4.3 Localisation des stations de niveau II de l'ICP Forests en Europe. 20
4.4 Localisation des points d'échantillonnage de l'enquête LUCAS de 2015 en Europe. 22
4.5 Répartition des flux de Mn par les chutes de feuilles pour les quatre essences dominantes au sein de 84 stations ICP Forests en Europe. 25
4.6 Répartition des flux de Mn par les pluviolessivats pour les essences dominantes au sein de 208 stations ICP Forests en Europe. 26
4.7 Localisation des 20 échantillons de litières pour les quatre essences forestières prélevés au bois de Lauzelle sur un Podzol. 28

5.1 Répartition des flux de Mn par les chutes de feuilles au sein des stations ICP Forests en Europe. 31
5.2 Diagramme de densité du flux de Mn par les chutes de feuilles. 32
5.3 Régression linéaire entre les flux de Mn par les chutes de feuilles prédits par le GLM et les flux réels obtenus sur base de l'ICP Forests. 34
5.4 Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles parmi les quatre essences dominantes et répartition des points de mesures selon le climat et le sol. . . 36
5.5 Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles selon la classification climatique de Köppen-Geiger et répartition des points de mesures selon les essences et le sol. 37
5.6 Distribution des flux de Mn par les chutes de feuille en fonction des précipitations moyennes annuelles et de la température moyenne annuelle pour les quatre essences dominantes. 38
5.7 Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles selon le type de matériau parental et répartition des points de mesures selon les essences et le climat. 40
5.8 Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles selon le type d'humus. . 40
5.9 Distribution des flux de Mn par les chutes de feuilles en fonction de la biomasse microbienne et du quotient métabolique. 41

5.10 Distribution des flux de Mn par les chutes de feuille en fonction de la texture pour les quatre essences dominantes. 42
5.11 Diagrammes d'autécologie basés sur des observations de terrain sur des parcelles forestières pour les quatre essences en Europe. 44
5.12 Distribution des flux de Mn par les chutes de feuilles au sein des quatre essences dominantes selon la température moyenne annuelle et le quotient métabolique du sol. 45

6.1 Répartition des flux de Mn par les pluviolessivats au sein de 208 stations ICP Forests en Europe. 47
6.2 Diagramme de densité du flux annuel de Mn par les pluviolessivats. 48
6.3 Régression linéaire entre les flux prédits par le GLM et les flux de Mn réels obtenus sur base de l'ICP Forests. 50
6.4 Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats parmi les six essences dominantes. 52
6.5 Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats selon la classification climatique de Köppen-Geiger. 53
6.6 Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des précipitations annuelles moyennes et de la température moyenne annuelle pour les six essences dominantes. 54
6.7 Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats selon les types de sols et d'humus. 55
6.8 Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats selon le type de matériau parental. 56
6.9 Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction du pH, de la CEC et du taux de saturation pour les six essences dominantes. 57
6.10 Diagrammes d'autoécologie basés sur des observations de terrain sur des parcelles forestières pour six essences en Europe. 59
6.11 Influence de *F. sylvatica*, *P. abies* et *P. sylvestris* sur les flux de Mn par les pluviolessivats en fonction de la température et du pH. 60

7.1 Schéma récapitulatif des facteurs d'influence des flux de Mn par les pluviolessivats et les chutes de feuilles. 62
7.2 Distribution des flux moyens de Mn par les chutes de feuille et les pluviolessivats selon les essences communes aux deux flux. 64
7.3 Régressions linéaires passant par l'origine des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des flux de Mn par les chutes de feuilles pour les quatre essences communes aux deux flux. 65

A.1 Organisation de la base de données pédo-géographiques d'Eurasie. II

C.1 Résultats du modèle linéaire généralisé pour les flux de Mn par les chutes de feuilles. VII

D.1 Résultats du modèle linéaire généralisé pour les flux de Mn par les pluviolessivats. VIII
D.2 Influence de *F. sylvatica*, *P. abies* et *P. sylvestris* sur les flux de Mn par les pluviolessivats en fonction de la température et du pH sur un matériau parental commun. IX
D.3 Influence de *A. alba*, *Q. petraea* et *Q. robur* sur les flux de Mn par les pluviolessivats en fonction de la température et du pH. IX

E.1 Influence du climat et de la température moyenne annuelle sur la distribution des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des flux de Mn par les chutes de feuilles. X
E.2 Régressions linéaires des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des flux de Mn par les chutes de feuilles pour les quatre essences communes au deux flux. XI

Liste des tableaux

2.1 Moyennes ou gammes des flux de Mn dans les dépôts hors et sous couvert et les litières telles que rapportées dans la littérature. 9
2.2 Répartition des précipitations entre les pluviolessivats et le ruissellement le long du tronc à partir d'études sélectionnées dans des forêts de feuillus et de conifères du monde entier. 10

4.1 Résumé des caractéristiques des bases de données utilisées. 17
4.2 Traitements des données de litières de l'ICP Forests. 24
4.3 Traitements des données de dépôts de l'ICP Forests. 26

5.1 Corrélation de Spearman entre les variables quantitatives environnementales et les flux de Mn par les chutes de feuilles. 34
5.2 Tests de différences significatives entre les variables catégorielles environnementales et les flux de Mn par les chutes de feuilles. 35
5.3 Données de concentrations moyennes de Mn obtenues dans les litières du bois de Lauzelle et mesurées par l'ICP Forests pour toutes les données et pour les données sur un climat et un sol identique au bois de Lauzelle. . . . 46

6.1 Corrélation entre les variables quantitatives environnementales et les flux de Mn par les pluviolessivats. 51
6.2 Tests de différences significatives entre les variables environnementales catégorielles et les flux de Mn par les pluviolessivats. 51

7.1 Moyennes pondérées des flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats. 63

A.1 Principales variables reprises dans les différentes bases de données. III

B.1 Concentrations de manganèse dans les principaux minéraux formateurs de roches ignées et métamorphiques. V
B.2 Concentrations de manganèse dans les principaux types de roches (Gilkes & McKenzie, 1988). VI

Chapitre 1 : Introduction

Dans le contexte actuel de changement climatique, les perturbations du milieu (*e.g.* augmentation des températures, sècheresses, tempêtes, incendies) s'accentuent et ont une incidence sur les écosystèmes forestiers. De récentes études ont montré que le fonctionnement des essences forestières (*e.g.* Choat et al., 2012) et la composition spécifique des forêts (*e.g.* Bertrand et al., 2011) sont susceptibles d'être modifiés par le changement climatique. Pourtant, la forêt constitue elle-même un puits de carbone (dans le sol et dans les biomasses aérienne et souterraine), faisant de ces écosystèmes des clés dans la question climatique *via* des boucles de rétroaction. Ainsi, la gestion forestière doit s'adapter et évoluer vers des écosystèmes qui soient plus résilients aux événements brutaux. L'une des solutions réside dans la diversification des espèces, la résistance des écosystèmes forestiers reposant en partie sur l'hétérogénéité du système.

Ces changements peuvent aussi affecter les cycles biogéochimiques des nutriments, notamment par un recyclage propre à l'arbre, depuis le prélèvement racinaire, jusqu'aux dépôts par les litières et le lessivage de la canopée. C'est le cas du manganèse (Mn) qui, en tant que micronutriment, est recyclée par les plantes. Or, la dynamique du carbone (C) dans les sols est influencée par Mn : le contenu en Mn dans la litière favorise la décomposition de cette dernière et donc la perte de C du sol sous forme de CO_2 (Berg et al., 2007 ; Aponte et al., 2012). La présence de Mn dans les sols, contrôlée par son recyclage, exerce donc une rétroaction positive sur le climat puisqu'elle amplifie la libération de l'un des principaux gaz à effet de serre, le CO_2.

La restitution des éléments chimiques, qui est amplement étudiée dans la littérature scientifique, est largement contrôlée par la canopée, soit en lien avec la composition des feuilles sénescentes (chute des feuilles), soit *via* la transformation des dépôts atmosphériques (pluviolessivat, *i.e.* l'eau qui s'égoutte du couvert forestier et qui tombe sur le sol forestier en passant par la canopée). En revanche, dans les écosystèmes européens, les recherches sur les flux de Mn dans les pluviolessivats sont centrées sur les peuplements de *Picea abies* et de *Fagus sylvatica* (par exemple, Heinrichs et Mayer, 1977 ; Gandois et al., 2010), ce qui limite les comparaisons entre essences. Par ailleurs, les macronutriments (N, K, P, *etc.*) sont les principaux éléments décrits au détriment des micronutriments, tels que Mn. Pour cet élément, rares sont les études qui évaluent simultanément les flux de Mn par les chutes de feuilles et par les pluviolessivats afin de réaliser un bilan biogéochimique complet. Pour comprendre ce recyclage, il importe de tenir compte de l'influence des variables environnementales, qui se limite souvent dans la littérature à une variable d'intérêt sur une zone d'étude limitée (par exemple, le matériau parental ; Meier et al., 2005).

Dans ce contexte, l'objectif général de ce mémoire est d'évaluer l'influence spécifique des essences forestières sur le recyclage de Mn *via* les deux flux principaux (chutes de feuilles et pluviolessivats) tout en considérant les variables environnementales, telles que le climat et le type de sol. Pour ce faire, la base de données ICP Forests, contenant un large jeu de données sur l'écologie et la géochimie des forêts d'Europe, est utilisée afin de déterminer les flux de Mn d'intérêt. Six essences principales sont considérées, dont trois feuillus (*Fagus sylvatica*, *Quercus petraea* et *Quercus robur*) et trois conifères (*Abies alba*, *Picea abies* et *Pinus sylvestris*). Les données environnementales d'intérêt (*e.g.* climat, sols, topographie) sont collectées pour évaluer leur influence sur les flux de Mn. Ainsi, le rôle réel des essences sur les flux de Mn et leur hétérogénéité naturelle peuvent être quantifiés. En parallèle, un échantillonnage a été mené dans le bois de Lauzelle (sol et climat identique) pour comparer les concentrations en Mn dans les litières de quatre essences forestières (*Fagus sylvatica*, *Pinus sylvestris*, *Pseudotsuga menziesii* et *Quercus robur*) avec celles déterminées dans l'ICP Forests.

Chapitre 2 : État de l'art

2.1 Le manganèse dans l'environnement

Le manganèse (Mn), micronutriment essentiel à tous les organismes, est environ le dixième élément le plus abondant dans la croûte continentale supérieure de la Terre, avec une abondance moyenne de 650 $mg \cdot kg^{-1}$, et le deuxième métal de transition le plus abondant après le fer (Turekian & Wedepohl, 1961 ; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Bien que non présent naturellement sous la forme de métal pur, Mn est un élément présent dans plus de cent minéraux, dont divers sulfures, oxydes, carbonates, silicates, phosphates et borates.

2.1.1 Sources naturelles et anthropiques

Les roches et les sédiments sont des réservoirs importants de Mn, avec des concentrations entre 350 et 2 000 $mg \cdot kg^{-1}$ (Reimer, 1999). L'altération de ces substrats minéraux constitue la source principale de Mn dans le sol dont les concentrations dans les horizons du sol (entre 150 et 1 500 $mg \cdot kg^{-1}$ dans les sols forestiers ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001) dépendent de la composition du matériau parental (Alloway, 1995). Les horizons superficiels des sols peuvent être enrichis en Mn *via* différentes sources additionnelles, telles que les dépôts atmosphériques ou le recyclage par la végétation. En effet, les particules de sol transportées par le vent sont responsables de plus de 50 % de Mn contenu dans l'atmosphère (Nriagu, 1990). Les embruns marins, les incendies de forêt, la végétation et les activités volcaniques sont des sources naturelles importantes de Mn atmosphérique ; ainsi, deux tiers des émissions atmosphériques de Mn proviennent de sources naturelles (Stokes et al., 1988). En parallèle, les activités humaines contribuent aux émissions de Mn, principalement sous forme d'oxyde de Mn, notamment par les exploitations minières et les activités métallurgiques (Howe et al., 2004). À elle seule, la fabrication de l'acier est responsable de la plus grande part de Mn rejeté dans l'atmosphère par les activités humaines (Nriagu, 1990 ; Howe et al., 2004).

2.1.2 Formes et dynamique du manganèse dans les sols

Le manganèse possède une large gamme d'états d'oxydation allant de (−III) à (+VII). Sa spéciation varie donc selon les conditions physico-chimiques du sol. Dans le sol, Mn présente trois états d'oxydation, à savoir Mn(II), Mn(III) et Mn(IV). Seul l'ion divalent est stable dans la solution du sol, tandis que Mn(III) et Mn(IV) ne sont stables que dans la phase solide du sol (McBride, 1994). Lors de l'altération des minéraux du matériau parental, Mn(II) libéré est fa-

cilement oxydé en Mn(III/IV) pour former plus de 30 composés d'oxyhydroxydes de Mn (Post, 1999). En raison de leur potentiel d'oxydation élevé et de leur surface relativement grande, les oxydes de Mn exercent un fort contrôle sur la distribution, le transport et la transformation d'autres éléments. Le manganèse du sol peut migrer sous forme soluble (lixiviation) ou sous forme particulaire (lessivage). La mobilité de Mn est très sensible aux paramètres du sol, principalement selon le pH et les conditions rédox (Figure 2.1), mais également lors de changements d'humidité, de teneur en matière organique et d'activité microbienne (Nadaska et al., 2010). En général, la solubilité de Mn, et donc sa mobilité, augmente lorsque le pH ou le potentiel rédox est faible car cela favorise la réduction des oxydes de Mn insolubles. À l'inverse, lorsque le pH du sol est supérieur à 6, Mn se lie préférentiellement à la matière organique, aux oxydes et aux silicates, ce qui réduit sa solubilité. Néanmoins, la solubilité de Mn est supérieure dans des conditions anaérobies pour une même gamme de pH donnée (McBride, 1994 ; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Ainsi, les cas de carence en Mn ou de réduction de l'absorption de Mn par les essences forestières ont généralement été signalées dans des sites calcaires (Hiltbrunner & Flückiger, 1996) ou des sites chaulés (Ljungström & Nihlgård, 1995).

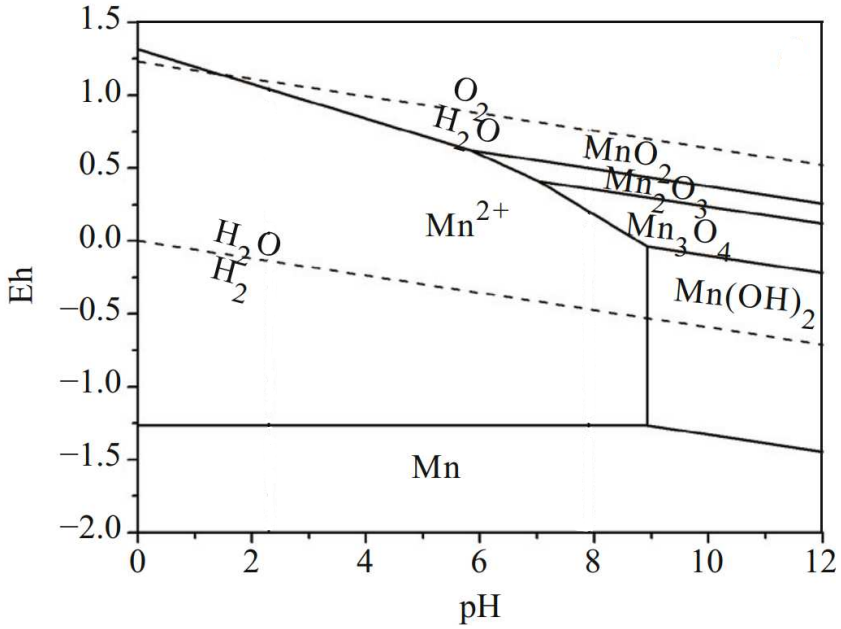


FIGURE 2.1 – Diagramme Eh-pH pour le système Mn-H_2O à 25 °C. Les lignes pointillées représentent les limites de stabilité de H_2-H_2O et H_2O-O_2. Les lignes pleines noires représentent les limites de stabilité de Mn (d'après Yang et al., 2014).

Les processus chimiques et l'activité microbienne gouvernent le transfert entre les formes de Mn dans le sol (Heal et al., 2002). La biodisponibilité, soit la capacité d'un élément à être transféré du sol vers un organisme vivant, n'est pas équivalente pour toutes les formes de Mn (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Dans les sols, une partie de Mn est combinée avec la matière organique sous forme de chélates insolubles. Cette fraction devient disponible dans les sols uniquement par la mise en solution de composés capables de former des complexes solubles avec Mn (Ghanem et al., 1971). Le manganèse sous forme divalente représente la fraction inorganique soluble, donc dominante dans la solution du sol pour l'ensemble de la gamme de pH habituellement retrouvée dans les sols, et demeure la forme la plus aisément absorbée par

les organismes telles que les plantes (Tebo et al., 2004). Ainsi, la dynamique de Mn dans le sol est principalement contrôlée par l'équilibre entre la partie soluble (Mn^{2+}) et insolubles (les oxydes de Mn, MnO_x).

Les conditions environnementales affectent également les teneurs en Mn du sol. Les concentrations les plus élevées de Mn soluble et échangeable sont trouvées après des étés chauds et secs et dans des conditions chaudes et gorgées d'eau dans les sols acides. Ceci est probablement dû à l'inhibition des organismes oxydant Mn, permettant ainsi la réduction chimique des oxydes de Mn dans ces sols (Sparrow & Uren, 1987 ; Conyers et al., 1997).

2.1.3 Fonctions et dynamique du manganèse dans les plantes

Le manganèse est essentiel au développement des organismes végétaux (*e.g.* Pfeffer et al., 1986 ; Houtz et al., 1988), notamment pour l'activité photosynthétique (par l'activation d'enzymes telles que la Rubisco [1] impliquée dans le cycle de Calvin), la synthèse de l'ATP et dans la biosynthèse des acides gras et des protéines. En outre, Mn joue un rôle primordial dans l'activation et comme cofacteur de diverses enzymes dans les plantes (∼35), telles que Mn-superoxyde dismutase, Mn-catalase, pyruvate carboxylase et phospho-enolpyruvate carboxykinase (Burnell, 1988).

Chez les plantes, Mn est absorbé sous forme de cation divalent. Cette absorption dépend fortement de la capacité de transfert de l'élément à travers l'interface sol-racine et de la disponibilité du métal dans le sol (Tüzen, 2003). Le manganèse est transporté dans les tissus végétaux sous forme de complexes avec des protéines ou des acides aminés non protéiques, préférentiellement vers les tissus méristématiques (Kozlowski & Pallardy, 1997 ; Grygo-Szymanko et al., 2016). Ainsi, les concentrations en Mn se retrouvent principalement dans les jeunes tissus en expansion. Avec l'âge, les feuilles accumulent plus de Mn lors d'un apport plus élevé (Heenan & Campbell, 1980). En effet, Mn ne se remobilise pas des feuilles plus anciennes vers les jeunes feuilles déficientes en Mn car cet élément est très peu mobile dans la plante (Li et al., 2017). La concentration en Mn fluctue considérablement dans les différentes parties de la plante (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). L'espèce végétale influence également la concentration totale de Mn dans la plante : la concentration de Mn dans les feuilles varie généralement de 30 à 500 $mg{\cdot}kg^{-1}$ de masse sèche (Clarkson, 1988).

En fonction de la disponibilité de Mn, les plantes doivent soit acquérir et utiliser efficacement Mn dans des conditions de carence, soit évacuer et stocker le métal en cas d'apport excessif (Alejandro et al., 2020). Lors d'une carence en Mn, des effets indésirables surviennent dans la végétation affectant surtout les feuilles (Kozlowski & Pallardy, 1997). Des dégénérescences apparaissent chez les feuilles telles que la chlorose (*i.e.* la diminution de la production de chlorophylle ; Hiltbrunner et Flückiger, 1996), la chute des feuilles, ou encore l'altération de la croissance, qui entraîne une diminution de la biomasse (Longnecker et al., 1991 ; Hebbern et al., 2005). Les concentrations toxiques de Mn dépendent fort des espèces végétales et des génotypes (Fernando & Lynch, 2015). La surexposition des plantes à Mn se manifeste de façon plus

1. Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase.

évidente par une chlorose foliaire, des inclusions sombres et/ou des symptômes de plissement (Fernando & Lynch, 2015). Le manganèse en excès peut être stocké dans les vacuoles (Dou et al., 2009), les parois cellulaires (Führs et al., 2010), et distribué dans différents tissus foliaires (Fernando et al., 2006). Dès lors, l'état des réserves en Mn disponible a des répercussions sur la santé des plantes, et dans un cadre plus large, sur la santé de l'écosystème forestier.

2.2 Cycle biogéochimique du manganèse dans les écosystèmes forestiers

La Conférence Ministérielle sur la Protection des Forêts en Europe (CMPFE) classe les forêts en 14 catégories, subdivisées en 76 types, basées sur le degré de naturalité et les conditions environnementales des forêts (Barbati et al., 2007). Pour croître et prospérer dans une telle diversité d'habitats, les forêts s'adaptent à leur environnement et cette adaptation passe notamment par le recyclage des nutriments essentiels, tels que Mn. Ce recyclage se produit *via* différents processus de transfert des éléments, depuis l'absorption racinaire jusqu'à la chute des feuilles ou les pluviolessivats. Les différents flux de Mn dans un écosystème forestier sont résumés à la figure 2.2 et seront détaillés dans les sections suivantes.

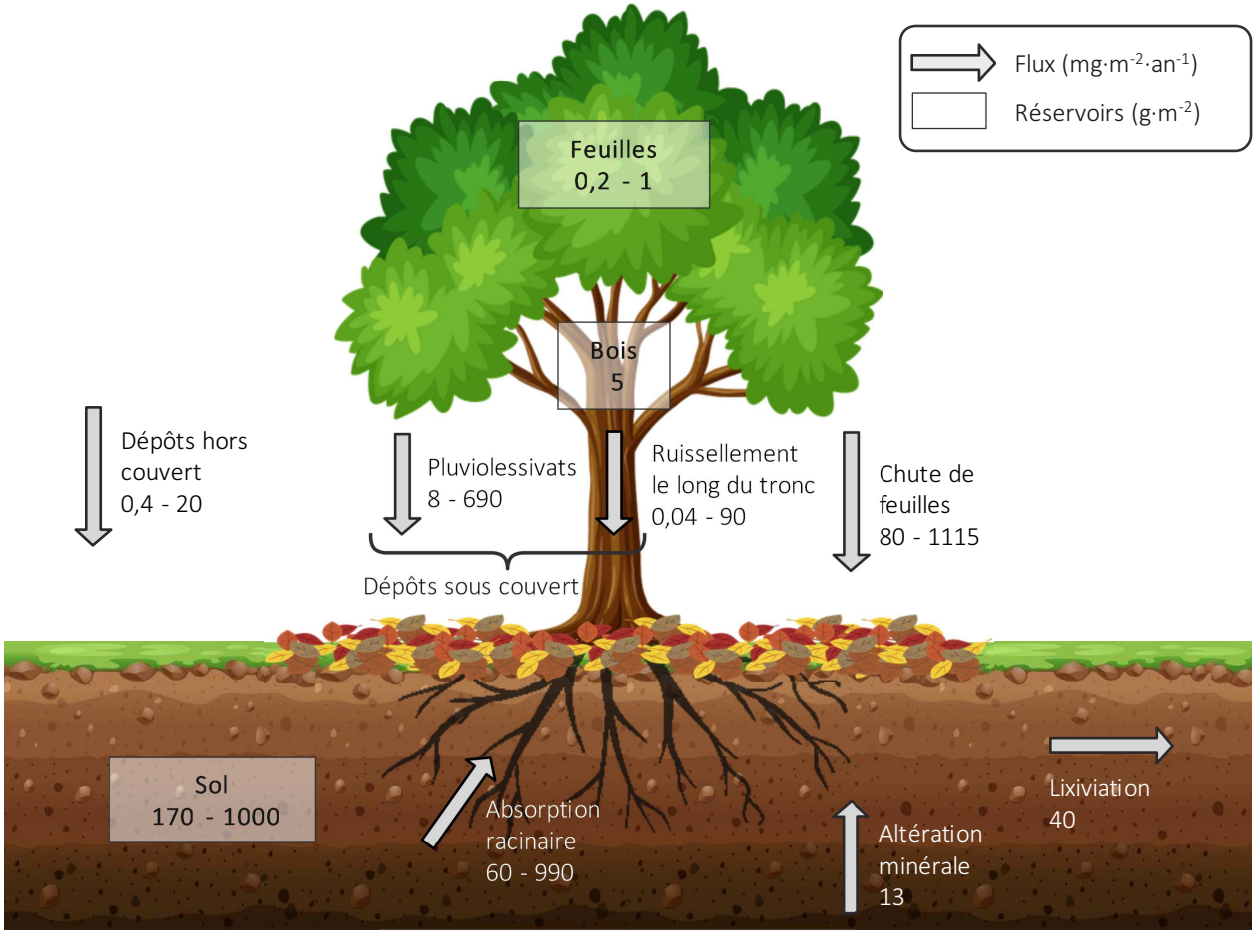


Figure 2.2 – Diagramme schématique résumant les réservoirs et les flux annuels de Mn dans un système forestier (d'après Navrátil et al., 2007 ; Herndon et al., 2015 ; Tableau 2.1).

Le cycle biogéochimique de Mn implique une composante géochimique, qui est liée au transfert de Mn entrant et sortant de l'écosystème, et une composante biochimique, faisant intervenir les processus de transfert et de rétention de Mn au sein des organismes. Le manganèse entre dans l'écosystème forestier *via* les dépôts atmosphériques et l'altération minérale du matériau parental, et il en sort sous la forme de Mn dissous dans les eaux de ruissellement et *via* la lixiviation de Mn sous la rhizosphère. Au sein de l'écosystème forestier, Mn est prélevé par les arbres lors de l'absorption racinaire et est stocké dans la biomasse. Il est ensuite restitué dans les litières lors de la chute des feuilles et lorsque les arbres meurent. Lors de la restitution de l'arbre vers le sol, Mn contenu dans la litière fraîche retourne dans le sol sous forme de Mn(II), où il va notamment interagir avec des champignons et influencer la décomposition de la matière organique du sol (Keiluweit et al., 2015).

Dans les écosystèmes forestiers, les précipitations qui atteignent les sols sous la canopée des arbres (dépôts sous couvert) diffèrent des précipitations atmosphériques (dépôts hors couvert ; Figure 2.2). Les dépôts sous couvert (Eq. 2.1) sont composés des pluviolessivats, l'eau qui s'égoutte du couvert forestier et qui tombe sur le sol forestier en passant par la canopée, et du ruissellement le long du tronc, l'eau qui s'écoule le long des branches et des troncs d'arbres (Parker, 1983). Lorsque les précipitations traversent le couvert forestier, la composition chimique est modifiée par le lessivage (Eq. 2.1) de certaines particules du couvert déposées pendant les périodes sèches ou par l'échange d'ions, c'est-à-dire l'absorption ou la libération par la canopée et la microflore associée.

$$\begin{aligned} \text{Dépôts sous couvert} &= \text{Pluviolessivats} + \text{Ruissellement le long du tronc} \\ &= \text{Dépôts hors couvert} + \text{Lessivage foliaire} \end{aligned} \tag{2.1}$$

2.2.1 Dépôts atmosphériques

Les dépôts hors couvert, qui incluent le dépôt sec et le dépôt humide collectés sur des sites en plein air, ne sont pas influencés par la végétation (Knulst, 2004). Le manganèse atmosphérique adsorbé aux particules fines peut être déposé par voie sèche et, lorsqu'il est capté par le brouillard, les nuages et les gouttelettes de pluie, par voie humide (Lindberg et al., 1982 ; Davidson & Wu, 1990). Si les flux de dépôts humides peuvent être assez facilement quantifiés à partir des concentrations en Mn dans les précipitations et des quantités de précipitations, l'estimation des dépôts secs demeure complexe.

Dans la littérature, les flux annuels de Mn dans les dépôts hors couvert varient entre 0,4 et 20 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Tableau 2.1). En Espagne, par exemple, les flux annuels de Mn ont été calculés dans les dépôts atmosphériques de deux forêts de *Quercus ilex* (chênes verts) du Montseny exposées différemment aux sources urbaines et industrielles. Les dépôts sous couvert sont enrichis d'environ 13 à 15 fois par rapport aux dépôts hors couvert dans les deux forêts (Avila & Rodrigo, 2004). Dans un bassin versant en République tchèque centrale, Mn a été étudié dans une forêt dominée par *Fagus sylvatica* (hêtre commun) et *Picea abies* (épicéa commun). L'enrichissement des dépôts sous couvert par rapport aux dépôts hors couvert était de 6 fois pour

P. abies et 3 fois pour *F. sylvatica* (Navrátil et al., 2007). Bien que les dépôts atmosphériques ne soient pas la principale source d'apport de Mn dans les forêts d'Europe (Tableau 2.1), ils restent néanmoins un flux non-négligeable du cycle de Mn.

2.2.2 Pluviolessivats

Dans les pluviolessivats, Mn est généralement l'élément le plus enrichi parmi les métaux traces essentiels aux plantes (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni et Zn) avec des flux compris entre 8,2 et 690 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Tableau 2.1). L'enrichissement des dépôts en Mn est un résultat largement attribué au lessivage foliaire (Heinrichs & Mayer, 1980 ; Parker, 1983 ; Petty & Lindberg, 1990 ; Nordén, 1991 ; Skřivan et al., 1995 ; Avila & Rodrigo, 2004). Cet enrichissement est mesurable *via* le rapport d'enrichissement (RE), qui est le rapport entre dépôts sous couvert et dépôts hors couvert (Eq. 2.2).

$$RE = \frac{SC}{HC} \tag{2.2}$$

Les valeurs inférieures à 1 impliquent la rétention des éléments dans la canopée tandis que les valeurs supérieures à 1 impliquent l'enrichissement des dépôts sous couvert. Dans la littérature, le RE de Mn est compris entre 3,6 et 34,5 avec une moyenne de 14 qui montre l'importance du lessivage foliaire de Mn au sein de la canopée. Le dépôt net résultant des interactions avec le couvert végétal oscille de 12,5 à 670 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Tableau 2.1), ce qui témoigne d'une forte variabilité.

Plusieurs processus influent sur la transformation de la composition des précipitations en contact avec la canopée, et expliquent ainsi une telle variabilité des flux. La structure de la canopée joue également sur la variabilité des concentrations dans les pluviolessivats : l'accumulation est plus forte dans les canopées de conifères à feuilles persistantes que dans les espèces à feuilles caduques (Draaijers et al., 1992 ; De Schrijver et al., 2004). La défoliation complète pendant la saison de dormance des essences à feuilles caduques entraîne des changements saisonniers dans les pluviolessivats (Potter, 1991 ; Van Ek & Draaijers, 1994 ; De Schrijver et al., 2004). Le lavage des poussières, des gaz et des aérosols de la surface des arbres ainsi que le lessivage des tissus végétaux sont d'autres processus d'enrichissement des dépôts.

Le volume des précipitations qui se retrouvent sous forme de pluviolessivat, est supérieur à 60 % dans les forêts de conifères et de feuillus (Tableau 2.2). C'est une des raisons, en plus du lessivage foliaire, pour lesquelles les pluviolessivats bénéficient de flux annuels de Mn plus élevés que le ruissellement le long du tronc. Rappelons qu'une part des précipitations est interceptée par le couvert forestier et ne contribue donc pas au pluviolessivat et à l'écoulement le long du tronc.

En plus d'être enrichis en éléments tels que Mn, les pluviolessivats sont généralement alcalinisés, c'est-à-dire que le flux de H^+ dans les précipitations diminue, dû aux transformations réalisées dans la canopée des espèces à feuilles caduques. Les pluviolessivats sont acidifiés dans les peuplements de *Picea* et de *Pinus*, où les flux de H^+ dans les pluviolessivats augmentent en traversant la canopée (Jung et al., 2011 ; Kowalska et al., 2016).

Tableau 2.1 – Moyennes ou gammes des flux de Mn dans les dépôts hors et sous couvert et les litières telles que rapportées dans la littérature.

			Flux ($mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$)				
Pays	**Région**	**Essences**	**Dépôts[a]**	**Pluviolessivats**	**Ruissellement[b]**	**Litières**	**Références**
Europe							
Allemagne	Solling	*Picea abies*	20	690			Heinrichs et Mayer (1977)
Allemagne	Solling	*Fagus sylvatica*	20	210	90		Heinrichs et Mayer (1977)
Espagne	Montseny	*Quercus ilex*	3,2 - 4,4	49 - 57,7	0,7 - 4,2		Avila et Rodrigo (2004)
Hongrie	–	–	3,4 - 5,2				Molnár et al. (1995)
Norvège	–	–	0,4 - 2,7				Berg et al. (1994)
Pologne	–	*Pinus sylvestris*	2,4	33			Kowalska et al. (2016)
Pologne	–	*Picea abies*	1,5	20,6			Kowalska et al. (2016)
Pologne	–	*Quercus petrae*	3,2	44			Kowalska et al. (2016)
Pologne	–	*Fagus sylvatica*	2,3	31,6			Kowalska et al. (2016)
République tchèque	Bohème centrale	–	14	470			Skřivan et al. (1995)
République tchèque	Voděradské bučiny	*Picea abies*	13,4	97		125	Navrátil et al. (2007)
République tchèque	Voděradské bučiny	*Fagus sylvatica*	13,4	48,3		81	Navrátil et al. (2007)
Suède	Scanie	*Fagus sylvatica*		110 - 260			Nordén (1991)
Suède	Scanie	*Quercus robur*		150 - 250			Nordén (1991)
Suède	Scanie	*Carpinus betulus*		180 - 310			Nordén (1991)
Suède	Scanie	*Acer platanoides*		220			Nordén (1991)
Suède	Scanie	*Tilia cordata*		120			Nordén (1991)
Suède	–	*Pinus sylvestris*				161	Berg et al. (2015)
Suède	–	*Picea abies*				393	Berg et al. (2015)
Hors Europe							
Chine	Bipenggou	*Picea abies*	3,5	16			Tan et al. (2019)
Mexique	Nuevo León	*Quercus* sp.		8,2	0,04		Silva et Rodríguez (2001)
Mexique	Nuevo León	*Pinus pseudostrobus*		8,2	0,19		Silva et Rodríguez (2001)
USA	Pennsylvanie	*Quercus* sp.	<11			1115	Herndon et al. (2015)
USA	Nouvelle-Angleterre	Conifères	2			180	Richardson et Friedland (2016)
USA	Nouvelle-Angleterre	Feuillus	2			410	Richardson et Friedland (2016)
USA	Great Smokies	*Picea rubens*	14,4	93,6			Petty et Lindberg (1990)
USA	Caroline du Sud	*Pinus taeda*		139		349	Li et al. (2008)

[a] Comprend les dépôts humides et secs (hors couvert). [b] Ruissellement le long du tronc.

Tableau 2.2 – Répartition des précipitations entre les pluviolessivats et le ruissellement le long du tronc à partir d'études sélectionnées dans des forêts de feuillus et de conifères du monde entier (d'après Levia et al., 2011).

Type de forêt	**Localisation**	**P**[a] **(%)**	**R**[b] **(%)**	**Pluies (mm)**	**Références**
Forêts de feuillus					
Acer sp.	E Canada	77	6	NA[c]	Mahendrappa (1990)
Fagus sylvatica	NO Italie	73,9	6,4	1139	Mosello et al. (2002)
Populus gradidentata	E Canada	83	6	NA	Mahendrappa (1990)
Quercus alba	Géorgie, USA	82	0,5	724,8	Bryant et al. (2005)
Quercus ilex	Italie centrale	77,8	3,4	861,5	Mosello et al. (2002)
Quercus rubra, Acer saccharum, Fagus grandifolia	S Ontario	77,5	3,7	259,3	Price et Carlyle-Moses (2003)
Forêts de conifères					
Picea sitchensis	Écosse	69	3	2130	Johnson (1990)
Pinus contorta, Picea glauca x emgelmanni, Abies lasiocarpa	Colombie	71,2	0,2	NA	Moore et al. (2008)
Pinus elliotii	Guangzhou, Chine	74,5	9,5	NA	Tang (1996)
Pinus pinaster	Centre du Portugal	82,6	0,3	528,9	Valente et al. (1997)
Pinus ponderosa	Californie	84	4	NA	Rowe et Hendrix (1951)
Pseudotsuga menziesii (plantation)	Chili	72	6	3805	Iroumé et Huber (2002)
Pinus sylvestris	NE Espagne	73,1	0,8	858	Alvera (1976)
Tsuga canadensis	Connecticut	60,9	5,9	NA	Voigt (1960)

[a] Pluviolessivats. [b] Ruissellement le long du tronc. [c] Not Available.

2.2.3 Ruissellement le long du tronc

La quantité et la distribution du ruissellement le long du tronc dépendent des caractéristiques à micro-échelle de la structure de la canopée. En effet, les arbres émergents à grande couronne (Anderson et al., 1969 ; Päivänen, 1974), à l'écorce lisse (Voigt, 1960 ; Voigt & Zwolinski, 1964) et aux branches relevées (Hutchinson & Roberts, 1981), produisent le plus d'écoulement le long du tronc, ce qui représente une minorité des essences étudiées qui reste non négligeable en matière de surface occupée (par exemple, *F. sylvatica* qui est l'un des feuillus les plus répandus en Europe ; Durrant et al., 2016a).

Dans la littérature, les flux annuels de Mn dans les écoulements le long du tronc varient entre 0,04 et 90 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Tableau 2.1). D'ailleurs, c'est une essence propice à l'écoulement le long du tronc, *F. sylvatica*, à laquelle est attribuée la valeur de flux la plus élevée recensée dans la littérature (90 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) et mesurée dans une forêt en Allemagne. Dans le nord de l'Espagne, le flux de Mn dans le ruissellement le long du tronc était 0,7 et 4,2 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$, ce qui représente 1,5 et 7 % du dépôt sous couvert (Avila & Rodrigo, 2004). En revanche, dans des conditions davantage chaudes et sèches, les flux sont plus faibles. En effet, dans des forêts de *Quercus* sp. et de *Pinus pseudostrobus* (pin de la Sierra Madre) du nord-est du Mexique,

les flux de Mn dans les écoulements le long du tronc étaient de 0,04 et 0,19 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$, représentant environ 0,5 % du dépôt sous couvert pour le pin et 2,3 % pour le chêne (Silva & Rodríguez, 2001). En général, la majorité des précipitations traversant la canopée s'écoule sous forme de pluviolessivat et non *via* le ruissellement le long du tronc. Seuls 10 % du volume des précipitations se retrouvent dans le ruissellement le long du tronc (Tableau 2.2).

2.2.4 Litières

Le manganèse non lessivés et qui reste dans les feuilles rejoint le sol dès la chute des feuilles. Alors qu'une partie de Mn, qui est absorbé par la végétation forestière à partir du sol, est stockée dans la biomasse sur pied (Figure 2.2), la majorité de Mn retourne au sol chaque année *via* les chutes de feuilles, ce qui en fait le flux majeur du cycle biogéochimique, avec des valeurs comprises entre 80 et 1115 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Tableau 2.1). *Quercus* sp. dans le nord-ouest des États-Unis (1 115 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) présente les flux les plus importants. En République tchèque, les flux sont les plus faibles et diffèrent entre *F. sylvatica* (81 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) et *P. abies* (125 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$), signe de la variabilité entre les essences. Dans le nord de la Nouvelle-Angleterre (États-Unis), les forêts de feuillus présentent des flux de Mn supérieurs (410 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) aux forêts de conifères (180 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$), et ce pour des sites montagneux avec un climat tempéré.

Les concentrations en Mn dans la litière foliaire fraîche varient selon l'essence forestière, le climat et les propriétés du sol. Plus spécifiquement, une relation négative entre la concentration en Mn de la litière et la température moyenne annuelle a été mise en avant pour le pin, laissant une fraction plus élevée de litière récalcitrante sur les sites avec une température moyenne plus élevée (Berg et al., 2010). Des variations de concentrations en Mn dans les litières surviennent pour des essences différentes dans des conditions environnementales similaires. Dans le centre de la Suède, la litière foliaire nouvellement perdue de *Alnus incana* (aulne gris) avait une concentration en Mn de 100 $mg{\cdot}kg^{-1}$ (Berg & Ekbohm, 1991) alors que celle de *P. sylvestris* provenant d'arbres voisins sur le même sol avait une concentration moyenne de 1 030 $mg{\cdot}kg^{-1}$ (Johansson et al., 1995). Au sud, dans une forêt au Pays de Galles (Royaume-Unis), les concentrations en Mn dans 20 peuplements de *Quercus robur* (chêne commun) oscillaient entre 360 et 3 100 $mg{\cdot}kg^{-1}$ témoignant d'une grande hétérogénéité des concentrations en Mn dans les litières pour *Q. robur* (Davey et al., 2007). Encore plus au sud, dans les montagnes d'Aljibe (Espagne), les concentrations initiales en Mn dans la décomposition de la litière de feuilles étaient de 864 $mg{\cdot}kg^{-1}$ pour *Quercus canariensis* (chêne zéen) et de 1 075 $mg{\cdot}kg^{-1}$ pour *Quercus suber* (chêne-liège ; Aponte et al., 2012). De plus, dans des conditions environnementales différentes, les concentrations varient également au sein d'une même essence. Dans 22 sites localisés sur un transect de 2 000 km de long allant du cercle polaire en Scandinavie au nord de l'Europe continentale, la litière d'aiguilles de *Pinus sylvestris* (pin sylvestre) nouvellement perdue a une concentration qui oscille entre 260 à 3 670 $mg{\cdot}kg^{-1}$ (Johansson et al., 1995).

La décomposition des litières est un processus fondamental qui régule la libération de nutri-

ments pour la croissance des plantes dans les écosystèmes forestiers. En parallèle, la décomposition de la litière contrôle la dynamique de la matière organique du sol (MOS), qui constitue un important stock de C dans le sol, puisque C dérivé de la litière est soit retenu dans le système sous forme de MOS, soit perdu sous forme de CO_2 influençant ainsi le stockage net de C dans les sols (Figure 2.3 ; Hättenschwiler et al., 2005 ; Prescott, 2010). Les taux de décomposition de la litière sont fortement influencés par les facteurs climatiques (par exemple, la température et l'humidité) et sont liés à la qualité chimique de la litière, en particulier à sa teneur en lignine (Meentemeyer, 1978). La lignine, représentant souvent entre 15 et 40 % de la masse de la litière (Turner et al., 2007), est un biopolymère aromatique concentré dans les parois cellulaires qui s'insère entre les microfibrilles de cellulose pour former des unités physiques protectrices (complexes ligno-cellulosiques) entourées d'une matrice d'hémicellulose. La décomposition ralentit lorsque la litière est enrichie en lignine (Berg et al., 2007). Des recherches plus récentes suggèrent que la lignine se décompose facilement en présence de substrats organiques dissous qui fournissent aux décomposeurs l'énergie supplémentaire nécessaire à la décomposition cométabolique de la lignine (Klotzbücher et al., 2011). L'une de ces ressources clés semble être Mn. De nombreuses études (*e.g.* Heim et Frey, 2004 ; Berg et al., 2007 ; De Marco et al., 2012) ont mesuré une forte relation positive entre la teneur en Mn de la litière et sa décomposition (exprimée en % de perte de masse) dans les écosystèmes forestiers boréaux, tempérés et semi-arides. Parmi tous les autres paramètres testés (teneur en C soluble dans l'eau, en lignine, en N, P, K, Ca et Mg), il semble que ce soit la teneur en Mn qui constate le mieux la perte de masse de la litière (Berg et al., 2010).

Une fois que la litière atteint le sol, Mn est libéré sous forme dissoute lors de la décomposition des feuilles et de la litière ligneuse. La manganèse peroxydase (MnP) est la peroxydase modificatrice de la lignine la plus courante produite par presque tous les champignons (*e.g.* basidiomycètes) colonisant le bois et provoquant la pourriture blanche, ainsi que par divers champignons colonisant le sol et décomposant la litière (Hofrichter, 2002). Les champignons recrutent et redistribuent Mn(II) fourni par la litière végétale fraîche pour produire des espèces oxydatives Mn(III) aux sites de décomposition active, Mn s'accumulant finalement sous forme d'oxydes Mn(III/IV) insolubles (Figure 2.3 ; Herndon et al., 2014 ; Keiluweit et al., 2015). Le manganèse peut également se lier à des sites d'échange sur les minéraux et la matière organique dans le sol (Shanley, 1986).

Le manganèse dissous peut ensuite être mobilisé des sols vers les cours d'eau. Le flux de Mn perdu de l'écosystème forestier lors de ce processus est estimé à environ 40 $mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ (Figure 2.2), ce qui en fait le quatrième flux majeur dans un écosystème de *F. sylvatica* et *P. abies* en République tchèque (Navrátil et al., 2007).

2.2.5 Absorption racinaire et stockage dans la biomasse

En Europe, les concentrations moyennes de Mn dans la couche superficielle du sol (620 ± 510 $mg \cdot kg^{-1}$) et dans l'horizon C (570 ± 460 $mg \cdot kg^{-1}$) ont une grande hétérogénéité spatiale (Herndon et al., 2015). Le manganèse disponible dans les sols forestiers peut être retenu dans

l'écosystème par les plantes qui l'absorbe et le stocke (Herndon et al., 2015), et qui redistribuent Mn en le puisant du sol et en l'enrichissant dans la biomasse végétale et l'horizon organique (Li et al., 2008).

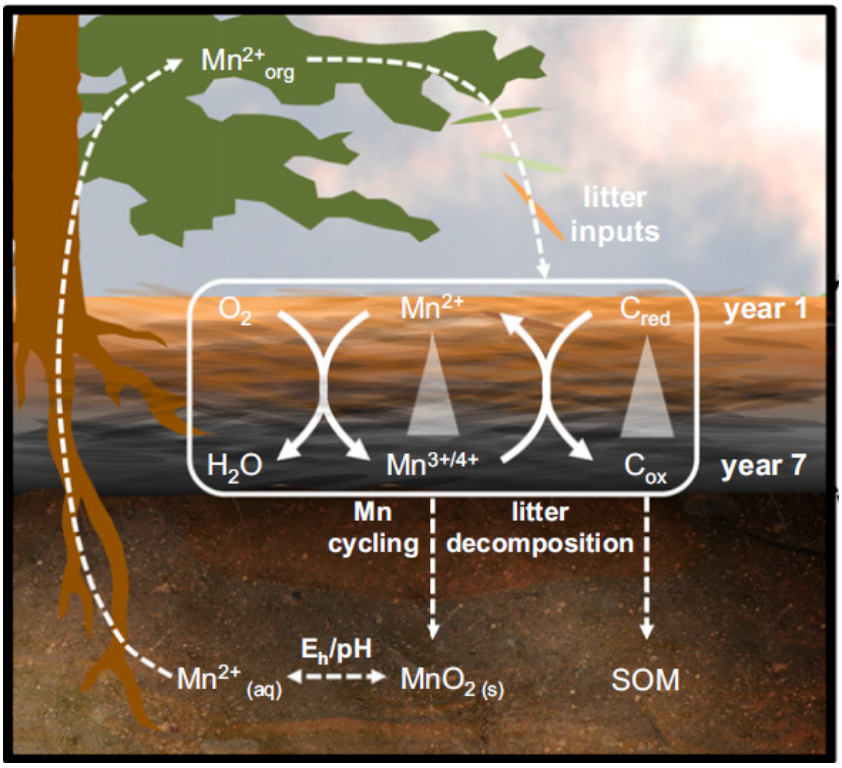


FIGURE 2.3 – Le cycle du Mn dans l'ensemble du système plante-sol et son lien avec la décomposition de la litière et la formation de la matière organique du sol (SOM ; d'après Keiluweit et al., 2015).

L'absorption de Mn par la végétation est un flux dominant dans le cycle biogéochimique avec des valeurs allant de 62 à 989 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Figure 2.2). Dans une forêt de *Quercus* (États-Unis), l'absorption de Mn est de 989 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$. L'absorption est répartie en deux flux de Mn : un flux allant du sol vers le feuillage (824 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$), qui représente >85 % de l'absorption totale, et l'autre flux allant du sol vers le bois (137 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) qui stocke Mn dans les tissus ligneux (Herndon et al., 2015). Dans une forêt de *F. sylvatica* et *P. abies* (Europe), l'absorption de Mn par la végétation est de 62 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$, ce qui en fait le troisième flux annuel par ordre d'importance dans les écosystèmes forestiers derrière les pluviolessivats et les litières, avec 70 et 103 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Navrátil et al., 2007). Ceci montre l'importance de la végétation dans le recyclage de Mn dans les écosystèmes forestiers.

2.3 Influence de l'essence forestière sur le recyclage du manganèse

L'intensité des deux flux majeurs de restitution de Mn au sol (chutes de feuilles et pluviolessivats) est influencée par différents facteurs tels que les conditions climatiques, la présence de sources de pollution et également la végétation. En effet, la diversité au sein des essences

forestières mène à des différences dans la capacité à capter les dépôts atmosphériques, de taux de croissance, dans la qualité de la litière, *etc.*, qui influencent le cycle des nutriments (Lovett & Lindberg, 1984).

2.3.1 Spécificité de l'essence forestière sur les flux du manganèse par les chutes de feuilles

Le recyclage de Mn par les chutes de feuilles est dépendant des concentrations en Mn dans la litière foliaire qui est affecté par le type de végétation et par conséquent par l'essence forestière. Entre les conifères et les feuillus, les flux de métaux dans la litière peuvent être affectés par les variations de la chimie foliaire et de l'écophysiologie (Vogt et al., 1986 ; Binkley, 1986). Par rapport aux conifères, le feuillage des feuillus présente jusqu'à 60 % de plus des concentrations en éléments essentiels aux plantes (Ca, K, Mg, Mn, Zn) au sein de huit paires de peuplements forestiers de conifères et de feuillus dans le nord de la Nouvelle-Angleterre (États-Unis ; Richardson et Friedland, 2016). Des variables morphologiques (*e.g.* structure de la canopée, architecture des branches) peuvent également influencer l'accumulation des métaux dans la biomasse aérienne (Prescott, 2002). De plus, les espèces à feuilles caduques font part d'une biomasse foliaire totale plus importante que les conifères qui entraîne généralement des flux de métaux substantiellement plus élevés dans la litière (Carnol & Bazgir, 2013). Au niveau du sol, des différences physiques (*e.g.* la surface) et chimiques (*e.g.* C, pH) entre les litières de conifères et de feuillus entraînent des variations d'accumulation des métaux dans les horizons organiques et minéraux (Prescott, 2002). En effet, les peuplements de feuillus présentent des réservoirs de métaux essentiels aux plantes (Ca, K, Mg, Mn et Zn) 30 à 50 % plus grands dans l'horizon organique que les peuplements de conifères (Richardson & Friedland, 2016). Ces différences entre les deux types de végétation se reflètent entre autres par des flux de Mn par les chutes de feuilles plus faibles chez les conifères. De plus, Berg et al. (2015) obtiennent des différences de flux de Mn par les litières pour huit peuplements appariés de *P. sylvestris* et *P. abies*, au sein desquels la litière de *P. abies* était toujours plus riche en Mn que celle de *P. sylvestris*. Des différences entre les essences dans les flux de retour de Mn ne sont cependant pas toujours observées. Dans le cadre d'une expérience de jardin commun dans un climat similaire, Hansen et al. (2009) n'ont trouvé aucune différence dans les quantités annuelles de Mn retournées parmi trois des cinq essences étudiées (*Pseudotsuga menziesii* (sapin de Douglas), *Picea sitchensis* (épicéa de Sitka) et *P. abies*).

2.3.2 Spécificité de l'essence forestière sur les flux du manganèse par les pluviolessivats

Dans les écosystèmes européens, les recherches sur les flux de Mn dans les pluviolessivats sont centrées sur les peuplements de *P. abies* et *F. sylvatica* (par exemple, Heinrichs et Mayer, 1977 ; Gandois et al., 2010), ce qui limite les comparaisons entre essences (Figure 2.4 ; Tableau 2.1). Parmi ces données, Kowalska et al. (2016) trouvent un rapport d'enrichissement plus élevé dans les peuplements de *P. sylvestris* et *Quercus* sp. que dans les parcelles de *P. abies* et *F. sylvatica*.

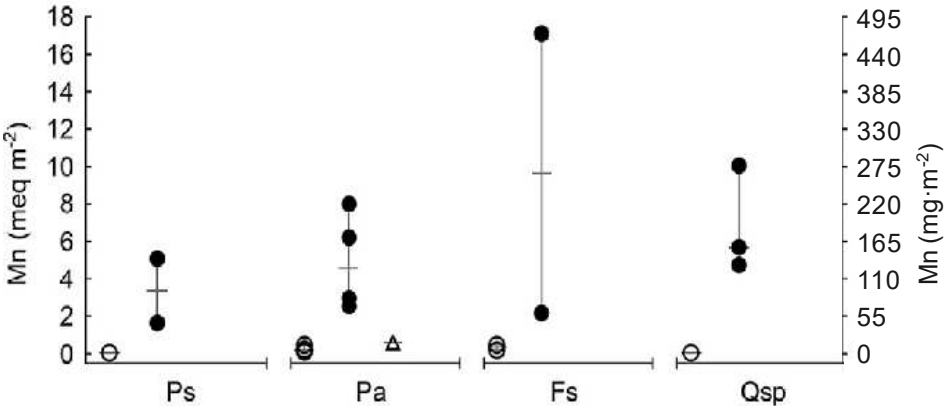


FIGURE 2.4 – Étendue (moustaches), valeurs médianes (courtes lignes horizontales) et valeurs individuelles des flux annuels de Mn dans les dépôts hors couvert (symboles creux) et dans les pluviolessivats (symboles pleins) en Europe. Ps = *P. sylvestris*, Pa = *P. abies*, Fs = *F. sylvatica*, Qsp = espèces de chênes. Les cercles représentent les concentrations dans les pays européens et les triangles les concentrations en Pologne (d'après Kowalska et al., 2016).

Ainsi, la littérature scientifique fait part de disparités entre les essences forestières pour le recyclage de Mn aussi bien par les chutes de feuilles que par les pluviolessivats. Néanmoins, il est difficile de tirer des conclusions sur l'influence des essences sur ce recyclage sur base du peu de données de flux de Mn par ces flux et du peu d'essences étudiées. Cette étude est donc réaliser afin d'enrichir les connaissances actuelles sur le recyclage de Mn dans les forêts européennes.

Chapitre 3 : Objectifs

Dans le but d'évaluer l'évolution du stockage potentiel de C dans les sols forestiers d'Europe lors d'un changement des essences, en lien avec l'évolution du climat ou de la gestion forestière, cette étude se porte sur le recyclage de Mn, élément qui influence la décomposition des litières et donc la dynamique de C. L'objectif général de ce mémoire est donc d'évaluer l'influence spécifique des essences forestières sur les flux de Mn *via* les chutes de feuilles et les pluviolessivats tout en considérant les variables environnementales telles que le climat et le type de sol. Pour ce faire, la base de données ICP Forests, contenant un large jeu de données sur l'écologie et la géochimie des forêts d'Europe, est utilisée afin de déterminer les flux de Mn d'intérêt.

Cet objectif général se décline en deux sous-objectifs :

(1) Déterminer les flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats pour chaque essence dominante ;

(2) Évaluer l'influence de l'essence forestière sur le recyclage de Mn en soustrayant celle des variables environnementales.

Pour mener à bien ce mémoire, l'approche suivante est adoptée :

(i) Collecter les données de l'ICP Forests et calculer les flux de Mn ;

(ii) Collecter les données environnementales d'intérêt (*e.g.* climat, sols, topographie) pouvant influencer les flux de Mn *via* différentes bases de données ;

(iii) Identifier l'influence de l'essence en tenant compte des variables environnementales à l'aide de traitements statistiques (modèles, corrélations, *etc.*) ;

(iv) Comparer les données de l'ICP Forests avec celles collectées par un échantillonnage au bois de Lauzelle (sol et climat identiques).

Chapitre 4 : Matériels & méthodes

4.1 Bases de données

Le réseau de surveillance de l'ICP Forests contient un ensemble de données écologiques et géochimiques sur les forêts d'Europe. Cette base de données inclue entre autres les concentrations en Mn dans les litières et dans les dépôts sous et hors couvert permettant de calculer les flux de Mn dans les chutes de feuilles et les pluviolessivats. De plus, chaque station de l'ICP Forests est associée à une essence forestière dominante de la même tranche d'âge, ce qui permet d'étudier le recyclage de Mn d'une même essence dans différentes conditions environnementales.

La base de données de l'ICP Forests nécessite d'être complétée avec des variables environnementales (sol, climat, topographie ; Tableau 4.1) afin d'identifier l'influence réelle de l'essence de l'environnement sur les flux de Mn. Les variables pédologiques proviennent des bases de données LUCAS et European Soil Databases (ESDB). Cette dernière se compose de deux bases de données : Soil Geographical Database of Eurasia (SGDBE) et Pedotransfer Rules Database (PTRDB). En parallèle, les variables (bio)climatiques proviennent de WorldClim et de la classification des climats de Köppen-Geiger. Quant aux données d'altitude, elles sont reprises par Eurostat. Les différentes bases de données sont détaillées dans les sections suivantes. Le Tableau A.1 (Annexe A) reprend les principales variables contenues dans chaque base de données.

Tableau 4.1 – Résumé des caractéristiques des bases de données utilisées.

Base de données	Types de données	Années	Zone couverte	n variables	n sites
Conditions des forêts					
ICP Forests	Écologiques et géochimiques	1999-2017	Europe	>100	1 025
Variables environnementales					
SGDBE	Pédologiques	1980-1996	Eurasie	∼30	–
PTRDB	Pédologiques	1980-1996	Eurasie	∼40	–
LUCAS	Pédologiques	2015	Europe	12	22 631
LUCAS	Biologiques	2018	Europe	3	881
WorldClim	Climatiques	1970-2000	Monde	19	–
Köppen-Geiger	Climatiques	2007	Monde	4	–
Eurostat - MNE	Topographiques	2013	Europe	2	–

En plus de l'essence, les variables environnementales suivantes (Figure 4.1), reprises dans les bases de données ci-dessus, seront utilisées pour tester l'influence environnementale sur les flux de Mn par les pluviolessivats et les chutes de feuilles.

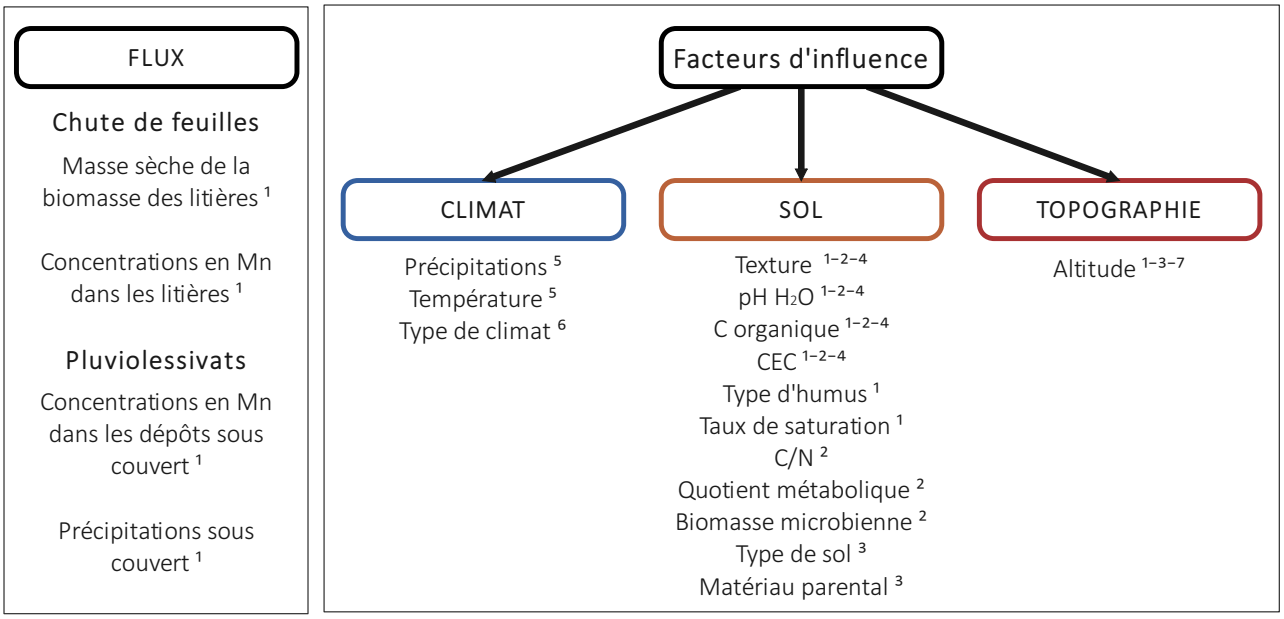


FIGURE 4.1 – Description des données nécessaires au calcul des flux et des facteurs d'influence environnementaux testés (n = 15).

Les différentes bases de données sont traitées sur le logiciel SIG [1] ArcGis® Pro 2.7.0 (Redlands, 2011). Elles sont projetées dans le système de projection spatiale de référence européen : le Lambert Azimuthal de zone égale (ETRS89-LAEA). Les stations ICP Forests sont associées aux variables sous format raster *via* l'outil Extract Multi Values to Points (Spatial Analyst). Quant aux données en format vectoriel, elles sont intersectées avec les stations ICP Forests. Finalement, les données de flux sont associées aux variables environnementales à l'aide de jointure de tableaux.

4.1.1 Le réseau de surveillance ICP Forests

La surveillance des forêts en Europe est menée sous l'égide de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe depuis 1985 selon des méthodes et des normes harmonisées par le Programme International concerté d'évaluation et de surveillance des effets de la Pollution atmosphérique sur les forêts (ICP Forests) dans le cadre de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance. Quarante-deux pays européens et limitrophes participent à ce réseau de surveillance (Fischer & Lorenz, 2011).

L'ICP Forests surveille l'état des forêts à deux niveaux :

- La surveillance à grande résolution (niveau I) est basée sur 5 663 placettes d'observation (en 2020) dans toute l'Europe géographique, afin de fournir des aperçus périodiques de la

1. Système d'information géographique.

variation spatiale et temporelle de la santé et de la vitalité des forêts, ainsi que de l'état des sols forestiers ;

- La surveillance intensive (niveau II) est réalisée sur 1 025 placettes de surveillance forestière de niveau I et hautement équipées afin de favoriser des études intégratives sur les relations de cause à effet basées sur des séries de données temporelles cohérentes et harmonisées (Figure 4.2).

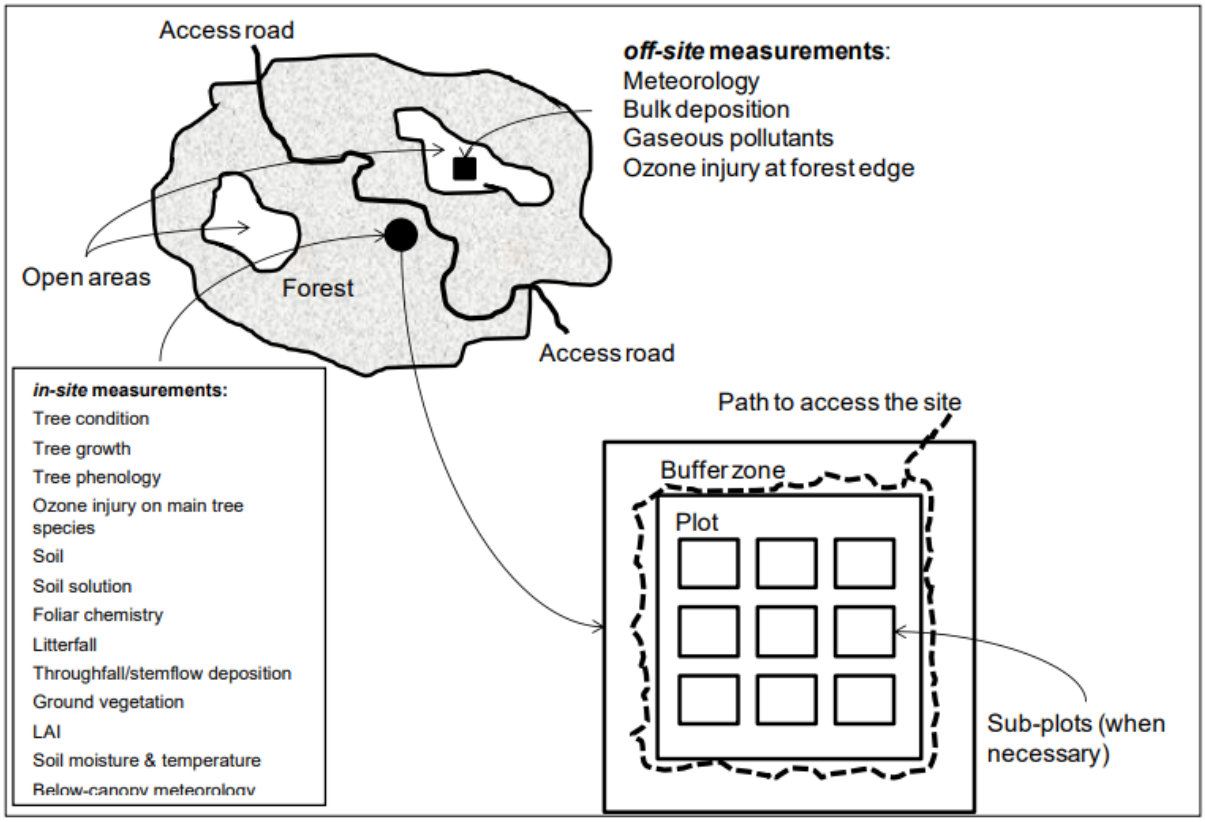


FIGURE 4.2 – Exemple de localisation d'un site de surveillance ICP Forests de niveau II et de son organisation, avec zone tampon, parcelle et sous-parcelles. Les mesures sur site sont celles qui doivent être effectuées à l'intérieur du site ; les mesures hors site sont celles qui doivent être effectuées dans une zone ouverte proche de la parcelle. Notez que différentes formes, tailles (min. 0,25 ha) et types d'organisation interne de la parcelle sont possibles (Ferretti et al., 2020).

Différents suivis thématiques (par exemple, chimie foliaire, dépôt atmosphérique, chimie du sol) sont réalisés dans le cadre du programme de surveillance intensive, associés à un nombre de parcelles respectif. Pour chaque suivi, un protocole définit les conditions à remplir pour qu'une station ICP Forests y participe. C'est pourquoi seul le réseau de surveillance de suivi intensif des forêts (niveau II) est considéré dans le cadre de cette étude car il contient les suivis d'intérêt pour ce projet, c'est-à-dire les chute des feuilles et les dépôts atmosphériques, qui ne sont pas forcément repris dans le niveau I [2]. Les données de chutes de feuilles sont obtenues par des mesures prises en continu *via* des collecteurs de feuilles dans les stations ICP Forests qui

2. Seules les 1 025 stations de niveau I qui réalisent la surveillance intensive (niveau II) contiennent les suivis d'intérêt.

effectuent cette mesure. Le réseau de niveau II comprend au total 1 025 stations, dont 800 sont encore actives en 2022, auxquelles est associée une essence dominante (Figure 4.3).

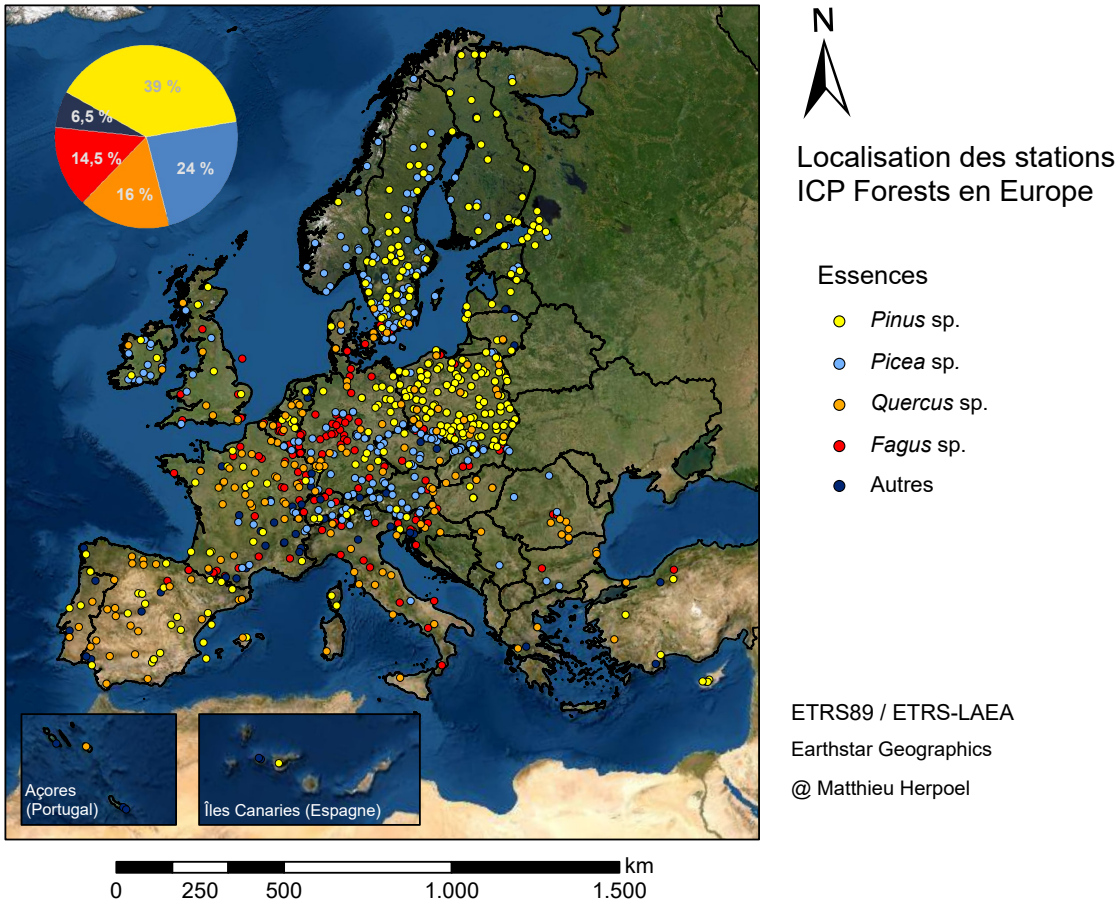


FIGURE 4.3 – Localisation des stations de niveau II de l'ICP Forests en Europe (n = 1 025). Les couleurs représentent l'essence dominante associée à chaque station. La classe "Autres" regroupe les essences les moins représentées (classées par ordre décroissant) : *Abies* sp., *Pseudotsuga* sp., *Eucalyptus* sp., *Betula* sp., *Larix* sp., *Fraxinus* sp., *Carpinus* sp., *Populus* sp., *Juniperus* sp., *Castanea* sp., *Robinia* sp., *Erica* sp. et *Alnus* sp.

4.1.2 Base de données européenne des sols

La base de données européenne des sols est composée de plusieurs bases de données contenant des données spatiales en format vectoriel. Le système de référence spatiale pour toutes les données est le système de coordonnées standard GISCO Lambert Azimut (Panagos et al., 2012).

Base de données pédo-géographiques d'Eurasie

La base de données pédo-géographiques d'Eurasie (SGDBE) est une carte pédologique européenne numérisée divisée en polygones à laquelle est attaché un certain nombre d'attributs pédologiques (par exemple, matériau parental, texture, type de sols). Il s'agit d'une représentation simplifiée de la diversité et de la variabilité spatiale de la couverture pédologique se basant sur des données datant de 1980 - 1996.

La base de données contient une liste d'unités typologiques de sols (STU [3]). Outre les noms de sols qu'elles représentent, ces unités sont décrites par des attributs spécifiant la nature et les propriétés des sols : par exemple la texture ou le régime hydrique. La représentation géographique a été choisie à une échelle correspondant au 1:1 000 000. À cette échelle, il n'est pas possible de délimiter les STU. Elles sont donc regroupées en unités de cartographie des sols (SMU [4]) afin de former des associations de sols et d'illustrer le fonctionnement des systèmes pédologiques au sein des paysages. Chaque SMU correspond à une partie du territoire cartographié et, en tant que telle, est représentée par un ou plusieurs polygones dans un jeu de données géométriques (Figure A.1).

Base de données des règles de pédotransfert

La base de données réalisées sur base de règles de pédotransfert déduit les valeurs d'un attribut de sortie, tel que la capacité d'échange cationique (CEC) du sol ou la teneur en C organique du sol, à partir d'un ensemble de valeurs provenant d'un certain nombre d'attributs d'entrée, qui proviennent de la SGDBE.

4.1.3 Base de données LUCAS

La base de données LUCAS se base sur un échantillonnage réalisé en 2015 de 23 902 échantillons sur la couche superficielle du sol (0 - 20 cm ; Jones et al., 2020). Toutefois, plusieurs pays ne sont pas couverts par ce jeu de données : Chypre, Croatie, Norvège, Suisse, *etc.* (Figure 4.4). Les propriétés du sol contenues dans le jeu de données LUCAS sont notamment la CEC, le pH_{H_2O}, la concentration en carbonates et la teneur en C organique dans le sol. Concernant la méthodologie de prélèvement, un échantillon composite d'environ 500 g a été prélevé à partir de cinq sous-échantillons collectés avec une bêche, soit à 20 cm de profondeur, à chaque point LUCAS. Le premier sous-échantillon a été prélevé à l'emplacement du point géoréférencé ; les quatre autres sous-échantillons ont été prélevés à une distance de 2 m en suivant les quatre directions cardinales (Jones et al., 2020).

Ballabio et al. (2016) ont utilisé la base de données LUCAS sur les sols superficiels pour cartographier les propriétés des sols à l'échelle continentale sur l'étendue géographique de l'Europe. Lors de cette étude, plusieurs propriétés des sols ont été prédites (*e.g.* texture, densité apparente) en utilisant des approches hybrides comme le krigeage par régression. Les données utilisées sont extrapolées couvrant ainsi plus de pays d'Europe, tels que la Suisse et la Norvège.

En Europe, d'avril à décembre 2018, la biomasse et la respiration microbiennes du sol ont été mesurées à une profondeur de 20 cm sur 881 sites uniques couvrant la plupart des conditions environnementales dans le cadre de l'enquête LUCAS (Smith et al., 2021). Le quotient respiratoire (qO_2 : le rapport entre la respiration basale et la biomasse microbienne), la biomasse microbienne et la respiration basale microbienne sont prédites avec des modèles d'équations structurelles qui prennent notamment en compte l'occupation du sol. Comme tous les échan-

3. Soil typological units.
4. Soil mapping units.

tillons ont été mesurés à 20 °C, ce qui, pour la plupart des échantillons, ne correspond pas aux conditions de température sur le terrain, la respiration basale et le qO_2 représentent une activité microbienne potentielle plutôt que réelle (Xu et al., 2017). Une équation basée sur la sensibilité à la température de la respiration basale a été utilisée pour estimer le qO_2 réel, comme dans Xu et al. (2017).

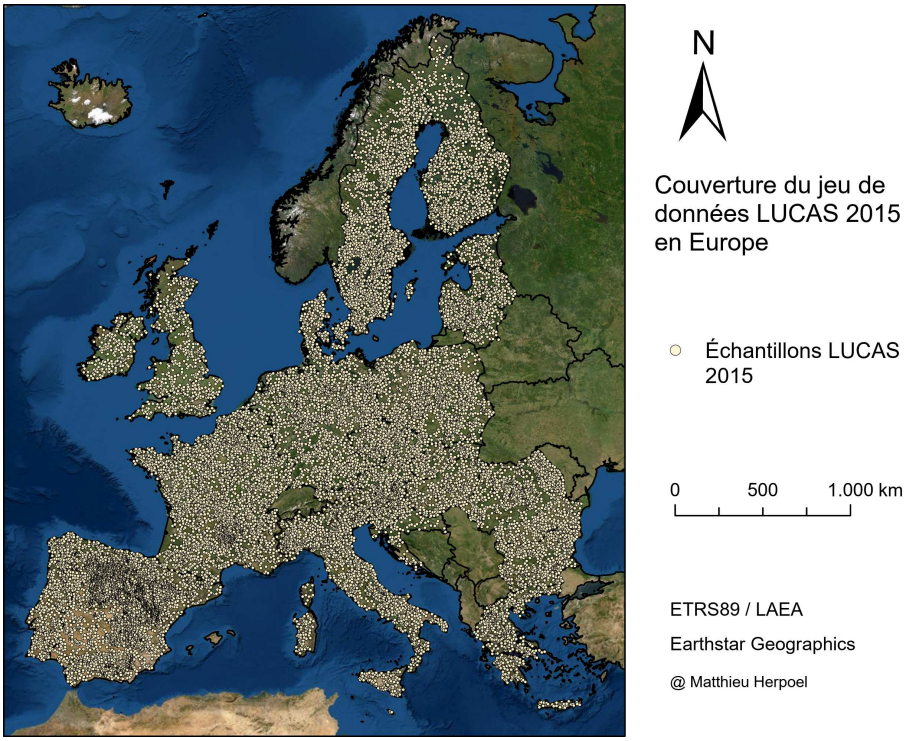


FIGURE 4.4 – Localisation des points d'échantillonnage de l'enquête LUCAS de 2015 en Europe (n = 22 631).

4.1.4 WorldClim

WorldClim est une base de données météorologiques et climatiques mondiales à haute résolution spatiale. Elle contient un ensemble de données climatiques mensuelles interpolées dans l'espace pour les zones terrestres du globe à une très haute résolution spatiale (environ 1 km^2). Elle inclut des variables bioclimatiques qui sont dérivées des valeurs mensuelles de température et des précipitations afin de générer des variables plus significatives sur le plan biologique. Les variables bioclimatiques représentent les tendances annuelles (par exemple, la température annuelle moyenne, les précipitations annuelles), la saisonnalité (par exemple, l'amplitude annuelle des températures et des précipitations) et les facteurs environnementaux extrêmes ou limitatifs (par exemple, la température du mois le plus froid et du mois le plus chaud, et les précipitations des trimestres humides et secs), agrégés sur une plage temporelle cible de 1970 - 2000, en utilisant les données de 9 000 à 60 000 stations météorologiques (Fick & Hijmans, 2017).

4.1.5 Classification climatique de Köppen-Geiger

Beck et al. (2018) présentent de nouvelles cartes mondiales de la classification climatique de Köppen-Geiger à une résolution de 1 km pour le présent (1980 - 2016) et pour les conditions

futures projetées (2071 - 2100) dans le cadre du changement climatique. La carte actuelle est dérivée d'un ensemble de quatre cartes climatiques à haute résolution, corrigées topographiquement.

4.1.6 Eurostat - MNE

L'office statistique de l'Union européenne (Eurostat) fournit des statistiques et des données de haute qualité sur l'Europe, et notamment sur l'altitude. Les données d'intérêt sont le modèle numérique d'élévation de l'Europe (MNE) et la pente.

Le MNE couvre les 39 pays membres et pays coopérants de l'Agence européenne pour l'environnement. Le jeu de données pour le MNE a été produit par le programme Copernicus. Le système de référence spatiale est de type géographique (latitude/longitude), avec, comme système de référence horizontale, l'ETRS89. L'unité verticale de ce MNS est le mètre. La validation statistique du MNE met en évidence une précision verticale globale relativement peu biaisée (-0,56 m).

4.2 Calcul des flux de manganèse

4.2.1 Chutes de feuilles

Les données brutes de litières de l'ICP Forests sont utilisées pour calculer les flux de Mn par les chutes de feuilles (Tableau 4.2). Une première sélection est réalisée sur les données brutes pour ne garder que les données de litières sur les essences qui contiennent des données de biomasse et de concentration en Mn. Les flux ($g \cdot m^{-2}$) sont calculés d'après l'équation suivante :

$$\text{Flux de Mn } = M \times C_{Mn} \tag{4.1}$$

Où M représente la masse sèche de la biomasse par unité de surface ($kg \cdot m^{-2}$) et C_{Mn} est la concentration massique de Mn contenu dans la litière ($g \cdot kg^{-1}$).
Chaque flux est associé à sa station et à une période de mesures (date de début et de fin de l'échantillonnage). Le pas de temps entre deux collectes varie entre 2 et 557 jours d'un pays à l'autre, avec une médiane de 66 jours équivalent à 5,5 périodes annuelles de collecte de litières. Il y a donc entre 0,7 et 183 données de flux associées à chaque station.

Plusieurs traitements sont réalisés afin de rassembler les flux dans chaque station :

1. Groupement des données d'une même station ayant une période de mesures identique due à l'utilisation de différents collecteurs de feuilles (groupement *via* une moyenne des flux) ;
2. Fusion des périodes continues au sein d'une même station avec une marge de ± 1 - 3 jours entre deux périodes de mesures consécutives (fusion *via* une somme des flux) ;
3. Fusion des périodes discontinues au sein d'une même station avec une marge de ± 1 mois entre deux périodes de mesures consécutives (fusion *via* une somme des flux).

Tableau 4.2 – Traitements des données de litières de l'ICP Forests.

Données de litières	**n données**	**n stations**
Données brutes	32 760	553
Données de litières pour Mn des essences dominantes	1 509	106
Données à grouper	258	19
Données groupées	77	19
Données continues à fusionner	1 328	106
Données continues fusionnées	184	106
Données discontinues à fusionner	44	21
Données discontinues fusionnées	21	21
Données traitées	159	106
Données traitées pour les cinq essences dominantes	143	94
Données traitées (≥1 an)	98	84

Afin d'obtenir des flux annuels, les périodes de mesures pour chaque flux sont transformées en nombre de jours qui est ajusté avec le nombre de jours surestimé ou sous-estimé lors de la fusion des données. Le nombre total de jours associé à un flux est converti en année, ce qui permet d'obtenir un flux annuel pour chaque donnée. À noter que même si les données de flux annuels de Mn sont utilisées, tous les flux ne sont pas équivalents en termes de robustesse. En effet, la robustesse des données de flux dépend de la durée pendant laquelle le flux a été mesurée. Par exemple, un flux mesuré sur une période de huit années (*i.e.* qui correspond à huit années de collectes de données) a plus de poids qu'un flux mesuré sur une seule année. C'est pourquoi des moyennes pondérées selon la durée de la mesure du flux sont utilisées par la suite. Une fois traités, seuls les flux supérieurs ou égaux à 1 an sont conservés. Il se peut qu'une même station possède plusieurs flux supérieurs à 1 an.
Les flux obtenus suite aux traitements des données ICP Forests sont robustes car ils reflètent au minimum une année de mesures en continu de la chute des feuilles au sein d'une station et au maximum huit années de mesures. Au final, les données de flux traitées (≥1 an) couvrent 400 années de mesures en années cumulées, soit 67 % du nombre total d'années cumulées pour les données de litières de Mn.

Afin d'éviter d'avoir des essences avec peu de données de flux, seules les cinq essences dominantes sont conservées (90 % des données traitées) : *F. sylvatica* (n = 34), *P. abies* (n = 30), *P. sylvestris* (n = 24), *Q. robur* (n = 7) et *Q. petraea* (n = 3). Les essences *Q. robur* et *petraea* sont groupées ensemble selon leur genre *Quercus* sp. (n = 10 ; Figure 4.5). Les données de flux finales sont jointes aux bases de données contenant les variables environnementales.

4.2.2 Pluviolessivats

Les flux de Mn par les pluviolessivats sont calculés sur base des concentrations de Mn dans les dépôts sous couvert ($g{\cdot}L^{-1}$) et des précipitations sous couvert ($mL{\cdot}m^{-2}$) contenues dans l'ICP Forests. Au total, 2 260 données de flux sont obtenues (Tableau 4.3). Les flux sont associés à

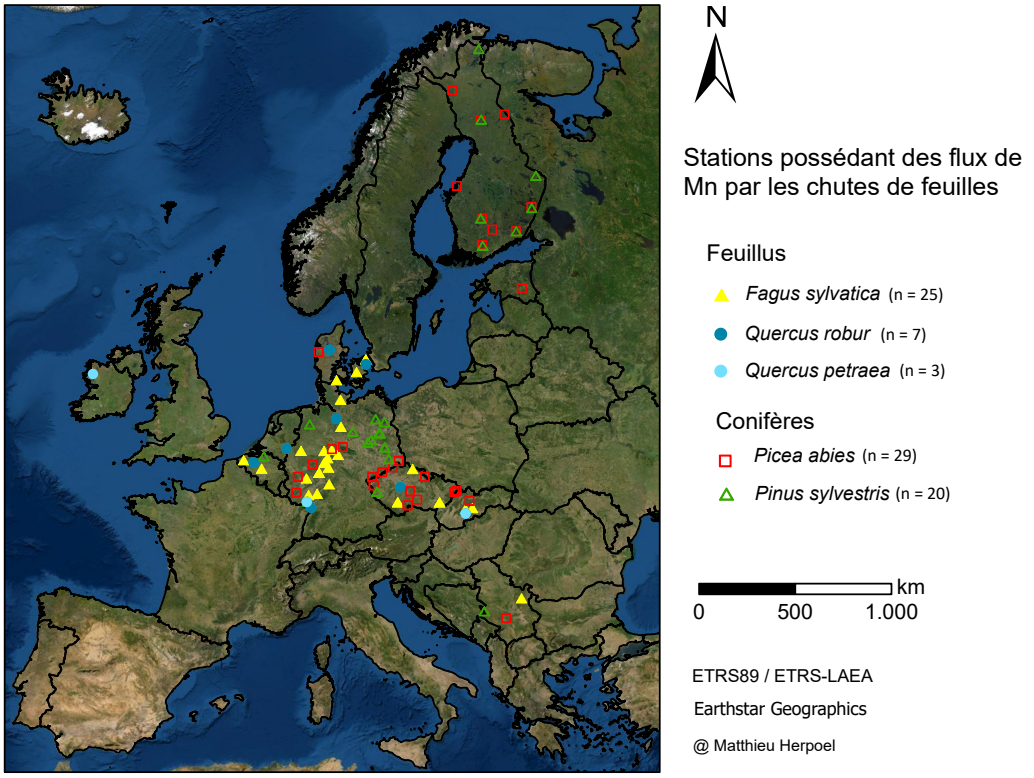


FIGURE 4.5 – Répartition des flux de Mn par les chutes de feuilles pour les quatre essences dominantes au sein de 84 stations ICP Forests en Europe.

des périodes de mesures réalisées sur l'année qui sont converties en nombre de jours. En général, les pays réalisent 12 mesures de 1 mois sur l'année (50 % des données de flux). Dans la moitié des données de flux restante, 30 % (*i.e.* 689 données de flux) sont dépourvues de période de collectes et 20 % ont entre 10 et 27 mesures hormis 12. Pour quantifier le nombre de jours associé à ces flux, un nombre de jours moyen est calculé pour chaque nombre de mesures existant par pays. Les 689 données sont associées à une période en multipliant le nombre de jours moyen par le nombre de mesures. Au final, 77 % des données dépourvues d'un nombre de jours sont récupérées. Ensuite, les données de flux ne sont conservées que lorsque le nombre de jours associés est de 365 ± 10 jours. En effet, certains pays collectent des données sur un nombre de périodes non divisible à l'année, ce qui engendre des surestimation ou sous-estimation de périodes s'il y a des débordement sur l'année suivante. Ainsi, considérer un écart de 10 jours par rapport à une année complète permet de conserver la majorité des données de flux (90 %). Pour éviter d'avoir des essences peu représentées en Europe, seules les essences dominantes sont conservées (97 % des données de flux annuels) : *P. abies* (n = 837), *P. sylvestris* (n = 476), *F. sylvatica* (n = 393), *Q. robur* (n = 146), *Q. petraea* (n = 99) et *Abies alba* (sapin blanc, n = 93 ; Figure 4.6). Les données traitées pour les essences dominantes représentent un total de 2 044 années cumulées de mesures de données de flux.

Les flux sont également moyennés par station ICP Forests et pondérés selon la durée de la mesure du flux pour éviter d'avoir plusieurs flux associés à une même station, ce qui biaiserait l'analyse des facteurs d'influence des flux.

Tableau 4.3 – Traitements des données de dépôts de l'ICP Forests.

Données de dépôts	n données	n stations
Données de flux	2 260	235
Données de flux sans période	689	136
Données de flux annuels	2 101	218
Données traitées pour les essences dominantes	2 044	208

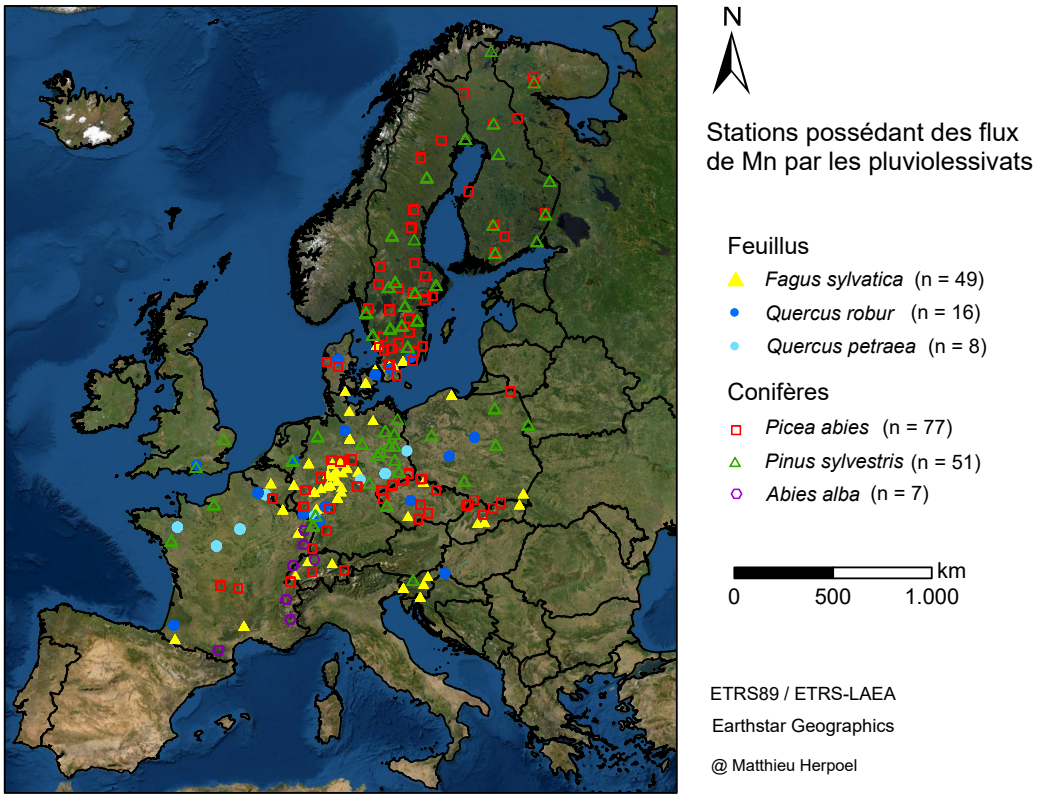


Figure 4.6 – Répartition des flux de Mn par les pluviolessivats pour les essences dominantes au sein de 208 stations ICP Forests en Europe.

4.2.3 Traitements des données

Les cartes ont été produites sur ArcGis® Pro et toutes les statistiques ont été réalisées à l'aide de R 4.1.2 (R Core Team, 2016).

Méthode de classification des flux

Sur les cartes, les flux sont classifiés selon la méthode de classification par ruptures naturelles de Jenks qui permet de déterminer la meilleure disposition des valeurs dans différentes classes (Jenks, 1967). Les seuils de classe sont créés de manière à optimiser le regroupement des valeurs similaires (en minimisant l'écart moyen de chaque classe par rapport à la moyenne de la classe) et à maximiser les différences entre les classes (en maximisant l'écart de chaque classe par rapport aux moyennes des autres groupes).

Moyennes pondérées

Les données de flux sont présentées avec leur écart type. Les moyennes des flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats sont pondérées à la durée de la mesure de la façon suivante (Eq. 4.2) :

$$\overline{\text{Flux}} = \frac{\sum(\text{Flux annuel} \times \text{durée})}{\sum \text{durée}} \tag{4.2}$$

Corrélations et différences significatives

Les corrélations ($\alpha = 0{,}05$) entre les variables continues sont déterminées par le coefficient de corrélation de Spearman (ρ) qui mesure la dépendance statistique non paramétrique entre deux variables.

Le test de Wilcoxon (également appelé test de Mann-Whitney) est utilisé pour évaluer s'il existe ou non une différence statistiquement significative entre les médianes de deux groupes indépendants (n = 2).

Pour évaluer s'il existe ou non une différence statistiquement significative entre les médianes de plusieurs groupes indépendants (n $\geq$ 3), un test de Kruskal-Wallis est utilisé. Si les résultats d'un test de Kruskal-Wallis sont statistiquement significatifs ($p < 0{,}05$), il convient alors d'effectuer le test post-hoc de Dunn à l'aide du package FSA (Ogle et al., 2022) pour déterminer exactement quels groupes sont différents. La correction du seuil de significativité lors de comparaisons multiples est réalisée par la correction de Bonferroni appliquée au test de Dunn.

Modèles linéaires généralisés

Nous avons utilisé des modèles linéaires généralisés (GLM) pour étudier l'influence de l'environnement (climats, sols et topographie) et de l'essence forestière sur les flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats. Les GLM choisis sont significatifs ($p < 0{,}05$) et ils détiennent le critère d'information d'Akaike (AIC) [5] le plus bas offrant ainsi le meilleur ajustement parmi les modèles testés (Bozdogan, 1987). Plus la p-value est faible, plus le modèle est capable de s'adapter à l'ensemble des données par rapport à un modèle comportant uniquement un terme d'interception et plus il est donc utile.

Dans le cas de variable catégorielle, le GLM se base sur une valeur comme niveau de référence. Par défaut, R choisit le premier par ordre alphabétique et les autres catégories sont comparées à ce niveau de référence. La catégorie utilisée comme référence influence les coefficients des autres catégories en fonction des écarts entre les moyennes de chaque catégorie. L'ordonnée à l'origine est l'estimation de la variable réponse lorsque toutes les autres variables sont nulles.
Il est possible d'effectuer une analyse de régression lorsque les variables sont mesurées dans des unités de mesure différentes. Néanmoins, les coefficients estimés ne sont pas comparables lorsqu'ils sont dans des unités différentes.

5. C'est une métrique utilisée pour comparer l'adéquation de différents modèles de régression qui ont un même nombre de données.

Les flux sont moyennés par stations pour les deux flux de Mn étudiés afin de ne pas accorder plus de poids aux variables associées aux stations qui ont plus de données de flux.

4.3 Mesures des concentrations en manganèse dans les litières

Afin de comparer les concentrations en Mn dans les litières d'essences différentes, une étude parallèle a été opérée au bois de Lauzelle puis les données ont été confrontées à celles de l'ICP Forests.

4.3.1 Description du site et plan d'échantillonnage

Le bois de Lauzelle est une forêt privée appartenant à l'UCLouvain, situé en Wallonie, dans la périphérie nord de l'agglomération d'Ottignies-Louvain-la-Neuve (Figure 4.7). D'une superficie de 198 hectares, le bois de Lauzelle est une forêt périurbaine multifonctionnelle alliant la conservation de la nature, la sylviculture, l'étude scientifique ainsi que l'accueil au public.

En Belgique, le climat est tempéré océanique, ce qui se caractérise par des hivers doux et pluvieux et des étés humides et frais dus à la grande inertie thermique de la mer. Les pluies sont réparties de façon assez homogène sur toute l'année et les variations thermiques sont faibles en raison de la proximité de la mer (De Troch, 2020).

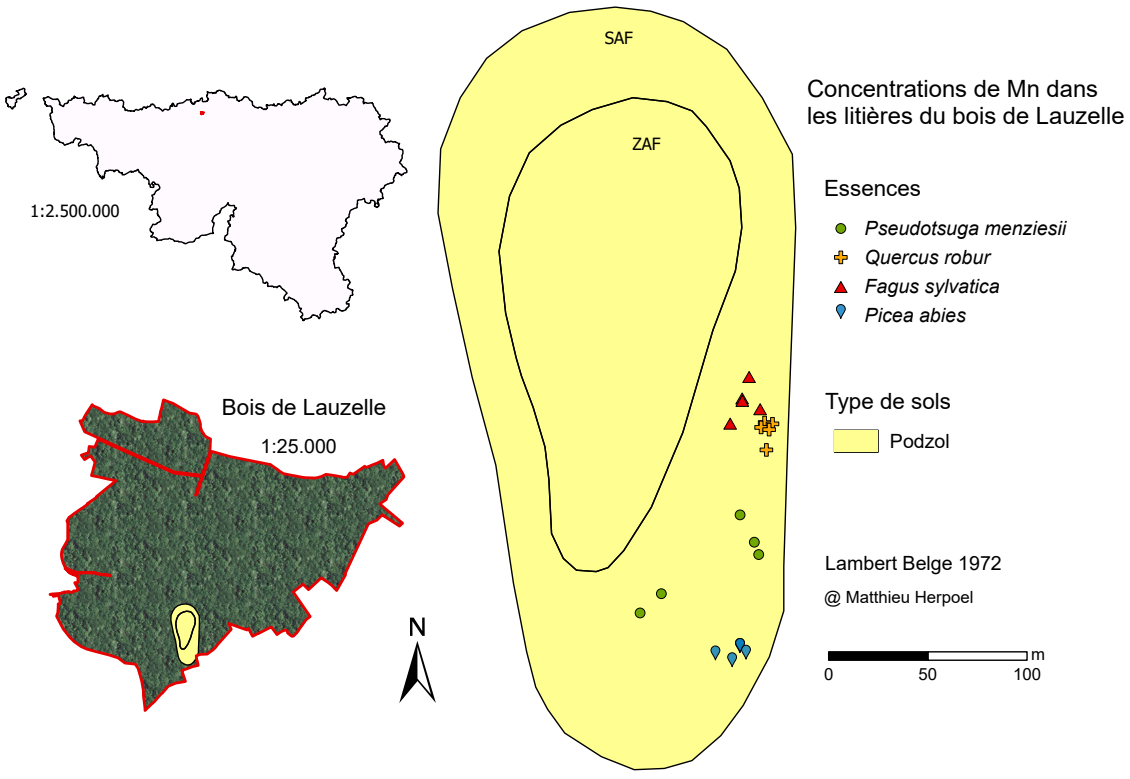


Figure 4.7 – Localisation des 20 échantillons de litières pour les quatre essences forestières prélevés au bois de Lauzelle sur un Podzol.

La collecte est réalisée le 31 janvier 2022 sur la zone d'étude au bois de Lauzelle (50°40′18″ N, 4°35′44″ E) localisée sur un Podzol (Figure 4.7). Cinq échantillons de litières sont prélevés pour quatre essences : *P. menziesii*, *Q. robur*, *F. sylvatica* et *P. abies*. Les essences choisies concordent avec les principales essences contenues dans la base de données de l'ICP Forests. Des échantillons d'environ 5 g sont collectés dans des sacs plastiques. Les feuilles mortes sont ramassées au sol ou sur les branches des arbres alors que les aiguilles mortes sont uniquement prélevées sur les branches des arbres. Seules les feuilles non décomposées et les plus récemment tombées sont récoltées au sol à proximité de l'arbre de l'essence voulue. Les feuilles prélevées ne sont pas en contact direct avec le sol pour éviter une contamination de l'échantillon.

4.3.2 Protocoles et analyses

Après l'échantillonnage, les 20 échantillons de litières sont séchés dans une étuve à 45 °C (laboratoire SOLS, UCLouvain), puis broyés (Foss™ Cyclotec 1093).

Attaques acides

Les attaques acides, réalisée en salle blanche ISO 5 (ELI, UCLouvain), permettent d'éliminer la matrice organique présente dans les échantillons pour ne garder que la matrice minérale, sous forme de solution. Deux blancs sont effectués pour évaluer le taux de contamination des échantillons. Les attaques se font sur 100 mg d'échantillon de végétaux secs disposés dans des flacons en téflon (Savillex Purillex® PFA Vial) de 7 mL. Pour évaluer la justesse de la mesure, deux échantillons de référence de végétaux (lichens IAEA-336) sont également attaqués.

Les attaques acides de végétaux se font en trois étapes. Chaque addition d'acides est suivie d'une homogénéisation aux ultrasons de 3 × 3 min.

(i) 1 mL de H_2O_2 est ajouté. Les échantillons sont dégazés pendant une demi-journée, puis évaporés à 40 °C jusqu'à séchage complet.

(ii) 1 mL d'eau régale (0,8 mL de HCl 30 % et 0,2 mL de HNO_3 65 %) est ajouté. Les échantillons sont chauffés à 90 °C pendant 1 jour sur plaque chauffante, puis évaporés à 40 °C.

(iii) 1 mL de HNO_3 65 % est ajouté. Les échantillons sont chauffés à 90 °C pendant 1 jour.

Après les attaques acides, le contenu est dilué 12× avec de l'eau Milli-Q® et conservé dans un tube en plastique de 15 mL pour l'analyse chimique. Ensuite, 1 mL de cette même solution est prélevé puis dilué (×10) avec 9 mL de HNO_3 2 % dans un second tube en plastique de 15 mL pour l'analyse en ICP–MS.

Analyses ICP-MS

La mesure de concentration de Mn est réalisée par la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, ou ICP-MS (iCAP™ Q ICP-MS).

Les données moyennes de blanc représentent moins de 0,006 % de la concentration moyenne de Mn mesurée par ICP-MS, indiquant l'absence de contamination pendant la procédure. La mesure de l'échantillon de référence (IAEA-336) indique une concentration moyenne de 57,37 mg·kg^{-1} qui se trouve dans la gamme d'acceptation des données (56,4 - 70,4 mg·kg^{-1}). Le recouvrement associé (rapport entre les concentrations mesurées dans l'échantillon de référence et la valeur certifiée) est de 90,5 %.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont calculées sur base de la moyenne et de l'écart type des blancs de l'appareil (Eq. 4.3). La LD est de 1,74 mg·kg^{-1} et la LQ vaut 2,72 mg·kg^{-1}. Toutes les concentrations sont supérieures à la limite de détection.

$$\begin{aligned} LD &= \overline{C_{\text{blanc}}} + 3 \times \sigma_{\text{blanc}} \\ LQ &= \overline{C_{\text{blanc}}} + 10 \times \sigma_{\text{blanc}} \end{aligned} \tag{4.3}$$

Chapitre 5 : Flux de manganèse par les chutes de feuilles

5.1 Données de flux obtenues *via* ICP Forests

Sur base des données de l'ICP Forests, 98 données de flux cumulés de Mn par les chutes de feuilles sont obtenues pour 84 stations associées aux quatre essences dominantes (*Fagus sylvatica*, *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Quercus* sp.[1]) dans neuf pays d'Europe (Figure 5.1). Les stations, tout comme les flux de Mn, sont géographiquement répartis de façon hétérogène sur la zone d'étude.

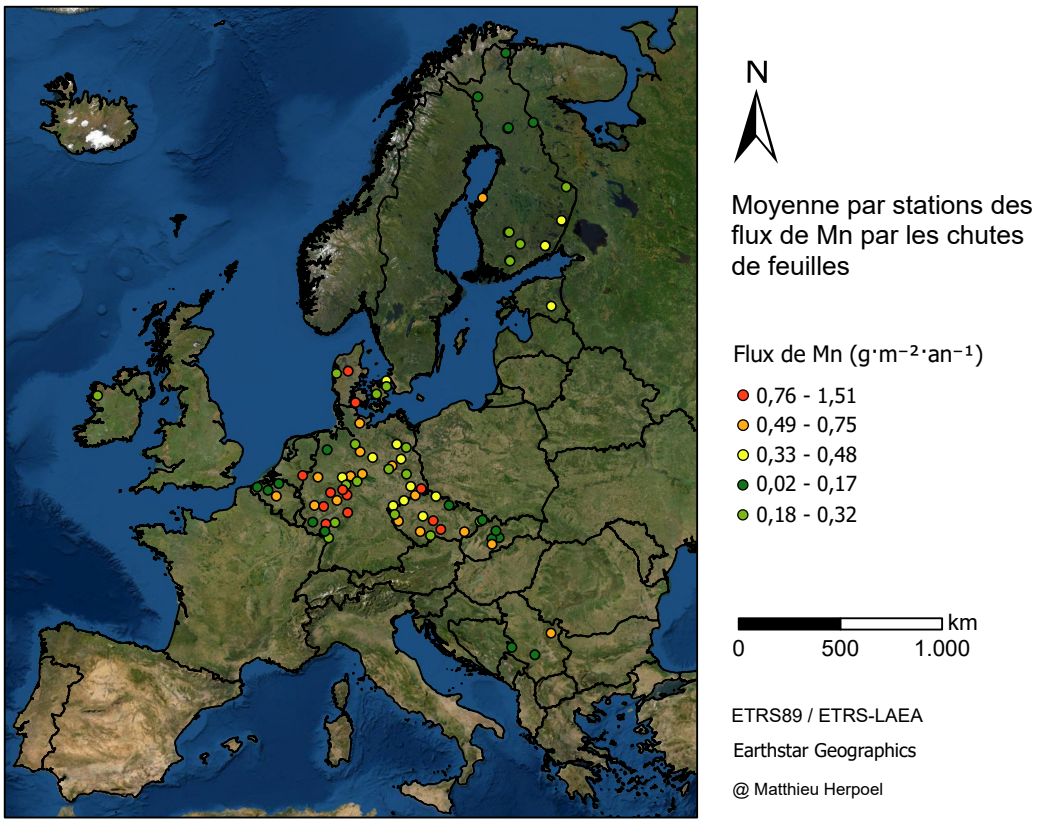


Figure 5.1 – Répartition des flux de Mn par les chutes de feuilles moyennés au sein des 84 stations ICP Forests en Europe.

Les flux annuels sont compris entre 0,02 et 1,65 $g \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ avec une moyenne pondérée[2] de 0,42 ± 0,34 $g \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ (Figure 5.2). En comparaison avec la littérature (Tableau 2.1), la

1. *Quercus petraea* et *robur*.
2. Pondéré à la durée de la mesure du flux.

moyenne des flux de Mn est très proche puisqu'elle vaut 0,37 ± 0,31 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ pour des essences semblables [3]. Pour ce qui est des extrema, les flux minimum et maximum obtenus (0,02 et 1,65 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) valent respectivement 0,25 et 1,50 fois ceux de la littérature (0,08 et 1,12 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$). Les extrema sont plus prononcés pour les flux calculés sur base de l'ICP Forests. Ceci peut s'expliquer par le peu de documentation des flux de Mn par les chutes de feuilles en comparaison avec l'ICP Forests qui cumulent un total de 2 044 années de données de flux. C'est pourquoi les données de Mn provenant d'un jeu de données plus complet, et qui intègre les variations de flux au sein d'un même site, sont plus robustes. Berg et al. (2015) arrivaient déjà à cette conclusion en observant la variabilité des concentrations de Mn total pour la litière d'aiguilles de *P. sylvestris* au sein d'un peuplement donné. Ils prennent pour exemple un peuplement du centre de la Suède qui a été suivi pendant 17 années consécutives (Johansson et al., 1995), ce qui a donné une gamme de concentrations allant de 310 à 1 550 $mg{\cdot}kg^{-1}$, avec une concentration moyenne de 1 030 $mg{\cdot}kg^{-1}$. Ainsi, ils déconseillent de se baser sur un seul prélèvement pour éviter d'obtenir des résultats trompeurs.

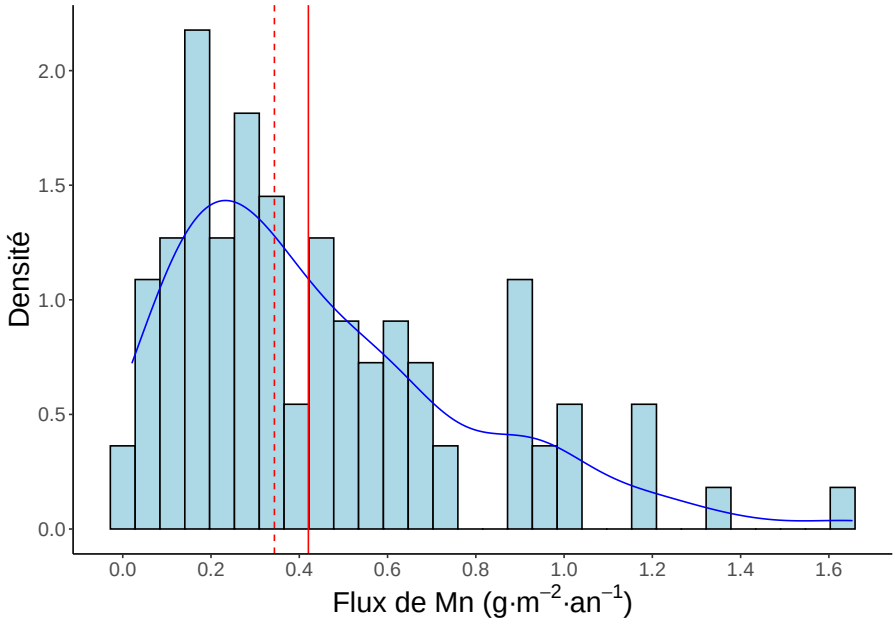


FIGURE 5.2 – Diagramme de densité du flux de Mn par les chutes de feuilles (n = 98) avec la courbe de densité en bleue. Les lignes rouges représentent la médiane (tiretée) et la moyenne (continue).

5.2 Facteurs d'influence des flux

5.2.1 Modèle linéaire généralisé

Une première approche générale est réalisée avec un GLM pour évaluer l'importance de facteurs environnementaux (*e.g.* sols, climats, essence, topographie) sur les flux de Mn par les chutes de feuilles. Cette première approche s'inscrit dans une démarche de détermination de l'influence de l'essence sur le flux de Mn indépendamment des autres facteurs environnementaux. Après avoir effectué individuellement un modèle linéaire pour chacune des variables testée (afin

3. Chaque essence dominante est représentée au moins une fois dans la littérature.

d'évaluer les effets individuels), un premier GLM global avec toutes les variables est produit. Au vu de sa p-value élevée ($p > 0{,}05$), ce premier GLM n'est pas considéré utile. Seules 3 variables sur les 14 testées sont identifiées comme significatives dans le modèle linéaire, elles sont donc reprises dans un second GLM en excluant les variables non significatives ($p < 0{,}05$; Figure C.1). L'équation 5.1 reprend la combinaison des catégories/variables qui prédit le mieux les flux de Mn.

$$\begin{aligned} \text{Flux de Mn } (\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}) = {} & -8,9 + 2 \textit{ P. sylvestris} + 14,7 \text{ climat continental} \\ & + 15,1 \text{ climat subarctique} + 1,2 \text{ TMA (°C)} \\ & - 1,7 \text{ climat continental} \times \text{ TMA (°C)} \\ & - 2 \text{ climat subarctique} \times \text{ TMA (°C)} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Où TMA représente la température moyenne annuelle.

Le GLM met en avant des variables prédictives climatiques (climat et température moyenne annuelle) et biotique (essence). Du côté du climat (utilisant le climat « océanique » comme référence), les deux climats (continental et subarctique) ont des coefficients positifs ce qui indique que leurs flux diffèrent du niveau de référence. La température est corrélée au flux de Mn et est ajustée avec des coefficients négatifs au type de climat continental et subarctique. Le GLM fait part d'un équilibre entre la température et le climat qui rend difficile la comparaison des coefficients catégorielles.
Pour les essences dominantes (utilisant « *F. sylvatica* » comme référence), seul *P. sylvestris* présente un coefficient positif qui témoigne d'une différence de flux avec *F. sylvatica*.

Le GLM montre que le climat, la température et l'essence réunis permettent d'expliquer le flux de Mn par les chutes de feuilles. Dès lors, on suspecte de fortes variations de flux au sein des variables reprises par le GLM.

En termes de prédiction, le GLM explique 33 % de la variance de la variable réponse ($R^2 = 0{,}33$; Figure 5.3). La pente de la droite de régression vaut 0,35 ce qui signifie que le flux prédit est sous-estimé. Il y a donc une certaine limite au modèle même s'il constitue une première approche concluante pour évaluer l'importance des différentes variables sur les flux de Mn.

5.2.2 Corrélation et différences significatives

Après avoir vu que certaines variables influencent plus les flux de Mn que d'autres, une nouvelle approche statistique est opérée afin de mieux cerner ces influences. Les corrélations sont effectuées entre les flux de Mn et les variables environnementales quantitatives et des tests de différences significatives sont réalisés entre le flux de Mn et les variables environnementales qualitatives.

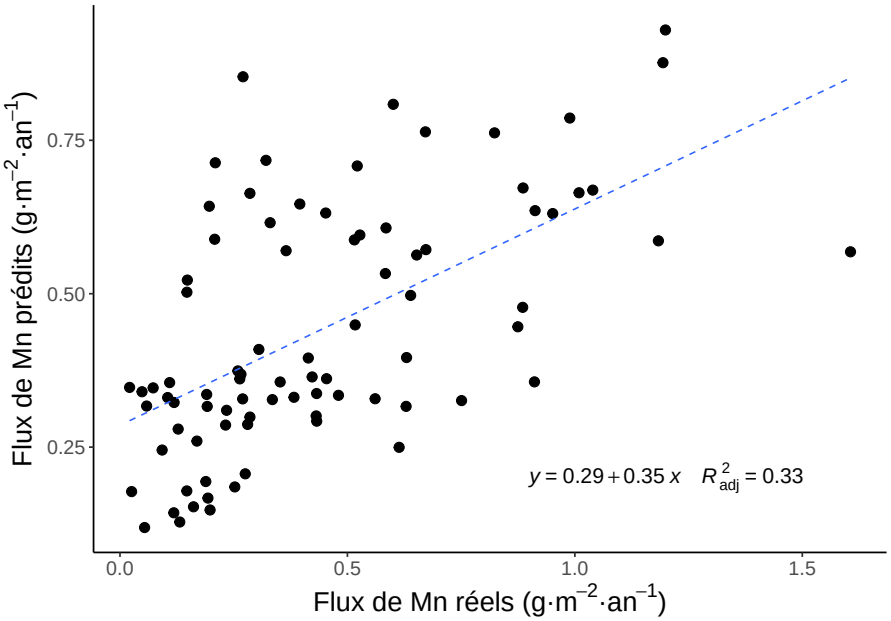


FIGURE 5.3 – Régression linéaire entre les flux de Mn par les chutes de feuilles prédits par le GLM et les flux de Mn réels obtenus sur base de l'ICP Forests.

Les corrélations (Tableau 5.1) mettent en avant deux variables pédologiques (quotient métabolique et texture) qui sont anti-corrélées avec les flux de Mn. Le test de différences significatives pour les flux par les chutes de feuilles (Tableau 5.2) est concluant pour quatre variables (matériau parental, humus, climat et l'essence).

TABLEAU 5.1 – Corrélation de Spearman entre les variables quantitatives environnementales et les flux de Mn par les chutes de feuilles.

Variables	**Unités**	$\boldsymbol{\rho}$	$\boldsymbol{n}$[a]
Climatiques			
Température moyenne annuelle	°C		
Précipitations annuelles moyennes	mm		
Pédologiques			
Biomasse microbienne moyenne	$\mu g{\cdot}C_{microbien}{\cdot}g^{-1}$		
Quotient métabolique (qO_2)	$\mu LO_2{\cdot}\mu g^{-1}{\cdot}C^{-1}_{microbien}{\cdot}h^{-1}$	$-0{,}29^{*}$	75
C organique total	$g{\cdot}kg^{-1}$		
C/N			
Texture		$-0{,}27^{*}$	83
CEC	$cmol_c{\cdot}kg^{-1}$		
Taux de saturation			
pH H_2O			
Topographiques			
Altitude	m		

[a] Nombre de flux qui possèdent la variable. $^{*}\,p < 0{,}05$ $^{**}\,p < 0{,}01$ $^{***}\,p < 0{,}001$

Tableau 5.2 – Tests de Kruskal-Wallis et de Dunn entre les variables environnementales catégorielles et les flux de Mn par les chutes de feuilles. Seules les catégories avec 10 données de flux minimum sont testées pour le test de Dunn.

Kruskal-Wallis			**Dunn**	
Variables	n^{a}	p	**Catégories différentes**	p
Type de sols	3			
Matériau parental	4	*	roches métamorphiques - roches ignées	*
			roches métamorphiques - dépôts glaciaires	*
Type d'humus	3	**	mor - mull	*
			moder - mor	*
Type de climat	3	**	subarctique - continental	**
Essences	4	**	*F. sylvatica* - *P. sylvestris*	**

[a] Nombre de catégories par variable. $^{*}p < 0{,}05$ $^{**}p < 0{,}01$ $^{***}p < 0{,}001$

5.2.3 Influence des essences

Les sections antérieures ont pointé l'essence comme un facteur d'influence des flux de Mn par les chutes de feuilles. Nous allons maintenant évaluer le sens de cette influence entre les essences dominantes testées.
Au préalable, il est important de rappeler que les quatre essences dominantes cumulent chacune un minimum de 35 années de flux qui sont répartis au sein des 84 stations ICP Forests et que la robustesse des données de flux est exprimée *via* un gradient de durée de mesure. Ainsi, un flux mesuré sur plusieurs années dispose de plus de poids qu'un flux mesurée sur une seule année. Les durées de mesures pour les quatre essences sont hétérogènes et varient entre 1 et 8 ans (Figure 5.4). Néanmoins, les conifères présentent un plus grand nombre de flux robustes, soit 25/49 (51 %) flux mesurés sur une durée supérieure à 6 ans contre 9/35 (26 %) pour l'ensemble des feuillus.

Au sein des essences dominantes (Figure 5.4), *F. sylvatica* et *Quercus* sp. possèdent les flux moyens les plus élevés (respectivement 0,60 ± 0,39 et 0,51 ± 0,37 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) alors que *P. abies* et *P. sylvestris* ont les flux moyens les plus faibles (respectivement 0,38 ± 0,27 et 0,24 ± 0,17 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$). Les essences avec la plus grande différence de flux moyens, soit *F. sylvatica* et *P. sylvestris*, sont significativement différents. En outre, les feuillus (0,57 ± 0,38 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) ont des moyennes de flux qui sont plus élevées que les conifères (0,31 ± 0,24 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$), d'où les maxima de flux supérieurs pour *Quercus* sp. et *F. sylvatica* (respectivement, 1,18 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ et 1,65 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$). Richardson et Friedland (2016) observent une tendance similaire entre les feuillus et les conifères et ils sont arrivés à la conclusion que la végétation à feuilles caduques avait jusqu'à 60 % de plus de concentrations de métaux essentiels aux plantes (Ca, K, Mg, Mn, Zn) dans leur feuillage que les conifères. La chimie du feuillage explique donc la différence entre les flux de Mn par les chutes de feuilles entre les peuplements de conifères et de feuillus (Richardson & Friedland, 2016). En comparant les litières échantillonnées dans huit peuple-

ments appariés de *P. sylvestris* et *P. abies*, Berg et al. (2015) ont obtenu des concentrations moyennes de Mn pour la litière d'aiguilles significativement différentes ($p < 0{,}01$) de respectivement 1 200 mg·kg^{-1} et 2 450 mg·kg^{-1}. La litière de *P. abies* était toujours plus concentrée en Mn que celle de *P. sylvestris*, ce qui est en accord avec nos résultats.

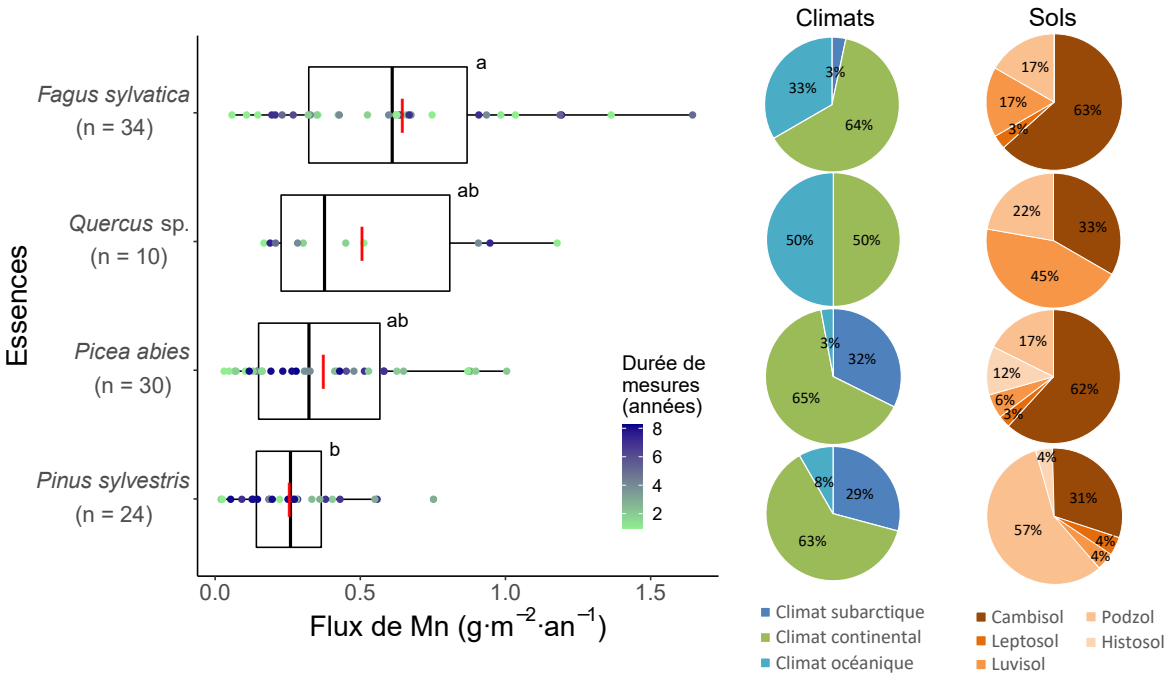


FIGURE 5.4 – Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles parmi les quatre essences dominantes et répartition des points de mesures selon le climat et le sol. La barre rouge représente la moyenne pondérée et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesures du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

Même si l'essence est suspectée d'influencer les flux de Mn, la répartition des climats et des sols au sein des essences peut également influencer les flux de Mn (Figure 5.4). Pour ce qui est des climats, les essences se retrouvent principalement sur un climat continental (50 à 65 %). En revanche, les essences avec des flux moyens plus faibles (conifères) sont situées sur un climat subarctique (30 %) là où les essences avec des flux moyens plus élevés (feuillus) sont situées sur un climat océanique (30 et 50 %). Au niveau des sols, il est difficile d'évaluer si le sol biaise la distribution des flux au vu de l'hétérogénéité de la distribution des flux sur les sols pour chaque essence. Néanmoins, *F. sylvatica* se retrouve surtout sur des Cambisols (63 %), *i.e.* sur des sols jeunes de nature très différente, alors que *P. sylvestris* a pour sol dominant le Podzol (57 %) qui est plus restreint en termes de qualité de sol. Par conséquent, d'autres facteurs en plus de l'essence affectent cette différence de flux de Mn au sein des essences.

5.2.4 Influence des variables environnementales

Pour investiguer sur les facteurs environnementaux, qui interfèrent avec l'influence de l'essence, il convient d'identifier et de quantifier l'influence de ces variables environnementales sur les flux de Mn en distinguant les variables climatiques des variables pédologiques.

Variables climatiques

Les moyennes des flux de Mn sur les différents climats (Figure 5.5) suivent l'ordre croissant suivant : climat subarctique ($0{,}23 \pm 0{,}15$ g·m^{-2}·an^{-1}), climat continental ($0{,}48 \pm 0{,}34$ g·m^{-2}·an^{-1}) et climat océanique ($0{,}55 \pm 0{,}40$ g·m^{-2}·an^{-1}). Au nord, les essences se situent sur un climat subarctique, qui est un climat continental froid caractérisé par des étés courts et frais, qui laisse place au sud à un climat continental froid à étés tempérés. À l'ouest de ce dernier, les essences occupent un climat océanique tempéré caractérisé par des hivers moins froids que les climats précédents. Les flux moyens par les chutes de feuilles augmentent selon le gradient climatique NE - SO. Sur les climats continental et océanique, ils sont plus de deux fois supérieurs (respectivement 210 % et 240 %) au climat subarctique. D'ailleurs, une différence significative est présente entre le climat continental et subarctique ($p < 0{,}01$) qui se distinguent par leurs étés.

Comme observé pour les essences, la répartition des sols et des essences au sein des climats biaise la distribution des flux. En effet, le climat subarctique est occupé à 5 % par des feuillus contre respectivement 40 % et 84 % pour le climat continental et océanique.

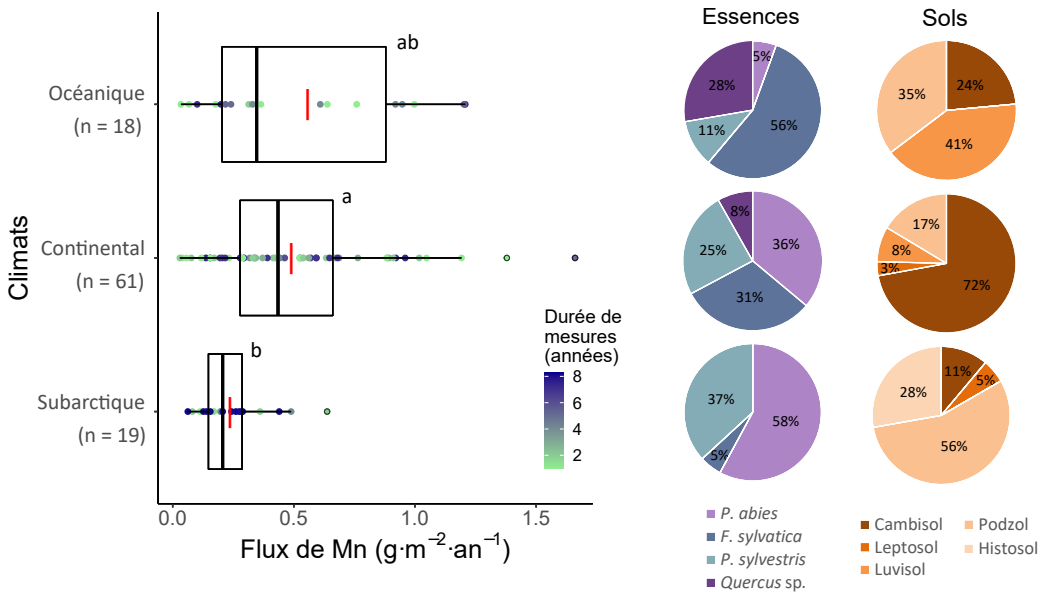
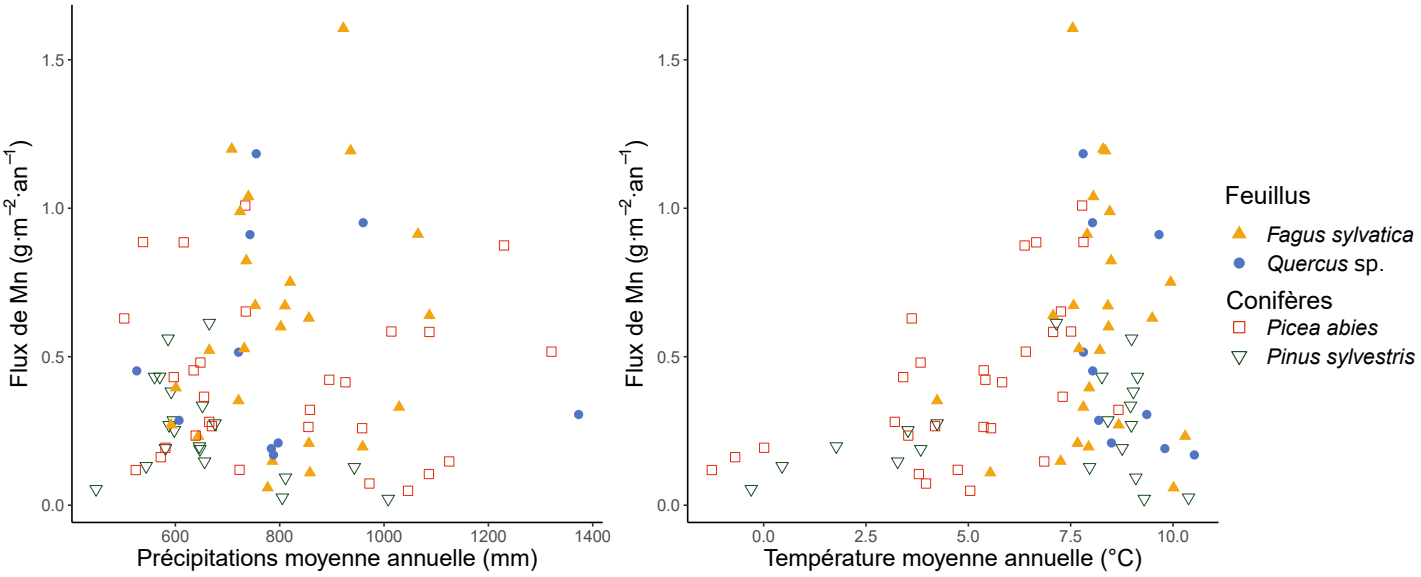


FIGURE 5.5 – Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles selon la classification climatique de Köppen-Geiger et répartition des points de mesures selon les essences et le sol. La barre rouge représente la moyenne pondérée et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesure du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

Pour aller plus loin, on s'intéresse au lien entre les flux de Mn et les variables climatiques (température et précipitations ; Figure 5.6). Les précipitations et les flux ne présentent ni de corrélation générale ni de corrélation au sein de chaque essence (Figure 5.6b).
En parallèle, la température n'a pas de corrélation générale avec les flux de Mn ($\rho = 0{,}18$, $p > 0{,}05$) mais elle est corrélée au sein de deux des essences (Figure 5.6a). *Quercus* sp. et *P. abies* ont une corrélation avec les flux de Mn, respectivement $\rho = -0{,}76$ ($p < 0{,}05$) et $\rho = 0{,}56$ ($p < 0{,}01$). Au vu du faible nombre de stations associées à *Quercus* sp. (n = 7) et de sa faible gamme de température (7,8 à 10,5 °C), il est difficile d'interpréter cette forte anti-corrélation

avec les flux de Mn. Par contre, *P. abies* couvre la gamme de températures (−0,3 à 10,3 °C) la plus large au sein des différentes essences. Sa corrélation reflète donc mieux l'influence de la température sur les flux de Mn. D'ailleurs, les maxima de flux se situent aux alentours d'une température moyenne annuelle de 8 °C pour les conifères et les feuillus. En croisant l'influence du climat avec la température, il apparaît que les zones plus froides se distinguent par des flux plus faible en Mn par les chutes de feuilles. Berg et al. (2015) n'avaient également aucune relation entre la concentration de Mn contenue dans les litières et les précipitations annuelles moyennes pour *P. sylvestris*. Néanmoins, ils obtiennent une relation négative très significative entre la concentration de Mn dans la litière de *P. sylvestris* et la température annuelle moyenne (-1,7 à 17 °C) et aucune relation pour *P. abies*, ce qui diffère de nos résultats.



(a) **(b)**

FIGURE 5.6 – Distribution des flux de Mn par les chutes de feuille (n = 84) en fonction (a) des précipitations moyennes annuelles et (b) de la température moyenne annuelle pour les quatre essences dominantes.

Variables pédologiques

La majorité de Mn présent dans les roches se présente comme une substitution mineure dans les principaux minéraux qui représentent la source primaire de la plupart du Mn dans les sols (Gilkes & McKenzie, 1988). Le manganèse étant fortement associé au fer dans les roches et les sols, il est donc plus abondant dans les sols développés à partir de roches mafiques qui sont riches en minéraux ferromagnésiens (Gilkes & McKenzie, 1988). Les concentrations en Mn dans les minéraux et les roches sont reprises en Annexe B.1. Par rapport à la moyenne de ces concentrations, il ressort que les roches ignées volcaniques, mafiques et ultramafiques ainsi que les roches métamorphiques ont des concentrations en Mn plus élevées (1 100 mg·kg^{-1}). *A contrario*, les roches ignées granitiques et sédimentaires ont des concentrations plus faibles (500 mg·kg^{-1}).

Les flux de Mn ne coïncident pas/peu avec les concentrations en Mn attendues dans les roches. En effet, les moyennes de flux de Mn sur les différents matériaux parentaux (Figure 5.7) suivent l'ordre croissant suivant : dépôts glaciaires (0,31 ± 0,24 g·m^{-2}·an^{-1}), roches ignées (0,37 ±

0,37 g·m^{-2}·an^{-1}), roches sédimentaires (0,52 ± 0,37 g·m^{-2}·an^{-1}) et roches métamorphiques (0,67 ± 0,39 g·m^{-2}·an^{-1}). Les flux de Mn sur les roches métamorphiques, qui sont en moyenne deux fois plus concentré en Mn que les roches sédimentaires, ne sont pas pour autant significativement différents des flux sur ces roches alors qu'ils sont significativement différents des flux sur les roches ignées et les dépôts glaciaires. En ce qui concerne les roches ignées, la gamme de concentrations en Mn de ces roches est large (350 - 2 000 mg·kg^{-1} ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Dès lors, il est probable que les roches ignées sur lesquelles se situent les stations ICP Forests soient dominées par des roches riches en silicates qui possèdent moins de Mn. En outre, l'altérabilité des roches et des minéraux est un autre facteur clé qui régit la disponibilité de Mn dans les sols. Une roche avec des minéraux riches en Mn mais peu altérables aura par conséquent moins de Mn disponible dans les sols. Néanmoins, l'altérabilité des minéraux dans les roches n'explique pas la variabilité entre les différentes roches (Figure B.1). Le lien entre le matériau parental et les flux de Mn ne semble pas être direct. De plus, la répartition des essences et des climats au sein des matériaux parentaux est encore une fois hétérogène, ce qui biaise la distribution des flux.

En Allemagne, pour 36 peuplements de *F. sylvatica* répartis sur neuf matériaux parentaux différents (Allemagne), Meier et al. (2005) constatent que la quantité de Mn retourné annuellement avec la litière foliaire diffère d'un facteur de 11,1 entre les matériaux parentaux. Ainsi, le retour du Mn au sol de la forêt s'est produit à des taux très différents sur les neuf types de matériaux parentaux. Dans notre cas, la distinction n'est pas faite entre les essences et pourtant la quantité de Mn retourné annuellement avec la litière foliaire diffère tout de même d'un facteur de 2,2 au sein des quatre matériaux parentaux. De plus, dans les peuplements présentant des taux de retour annuels élevés de Mn, *F. sylvatica* fonctionne comme une pompe efficace en canalisant des quantités substantielles de Mn du sol depuis le profil profond vers les couches organiques biologiquement actives, où ils sont disponibles pour l'absorption par les racines (Meier et al., 2005), ce qui pourrait expliquer les flux moyens élevés trouvés pour *F. sylvatica* (Figure 5.4).

Les moyennes des flux de Mn sur les différents types d'humus (Figure 5.8) suivent l'ordre croissant suivant : mor (0,25 ± 0,26 g·m^{-2}·an^{-1}), moder (0,49 ± 0,27 g·m^{-2}·an^{-1}) et mull (0,61 ± 0,44 g·m^{-2}·an^{-1}). Au sein des humus, le mor est significativement différent du moder et du mull. Le type d'humus forestier mor est associé aux espèces de conifères qui produisent une litière récalcitrante et pauvre en nutriments sur des sols acides, ce qui reflète un niveau d'activité biologique relativement bas (Briggs, 2004). Ainsi, avec une occupation majoritaire de conifères (80 %), ce type d'humus présente des flux de Mn plus faibles. Au contraire, le type d'humus forestier mull est associé à des systèmes fertiles avec des taux élevés de cycle des nutriments et d'activité biologique (Briggs, 2004). La décomposition est relativement rapide, ce qui libère les éléments nutritifs et empêche leur immobilisation dans les résidus organiques favorisant ainsi le recyclage des éléments tels que Mn. Le type d'humus moder est intermédiaire entre les types mor et mull décrits ci-dessus. Il a donc des flux intermédiaires aux deux autres types.

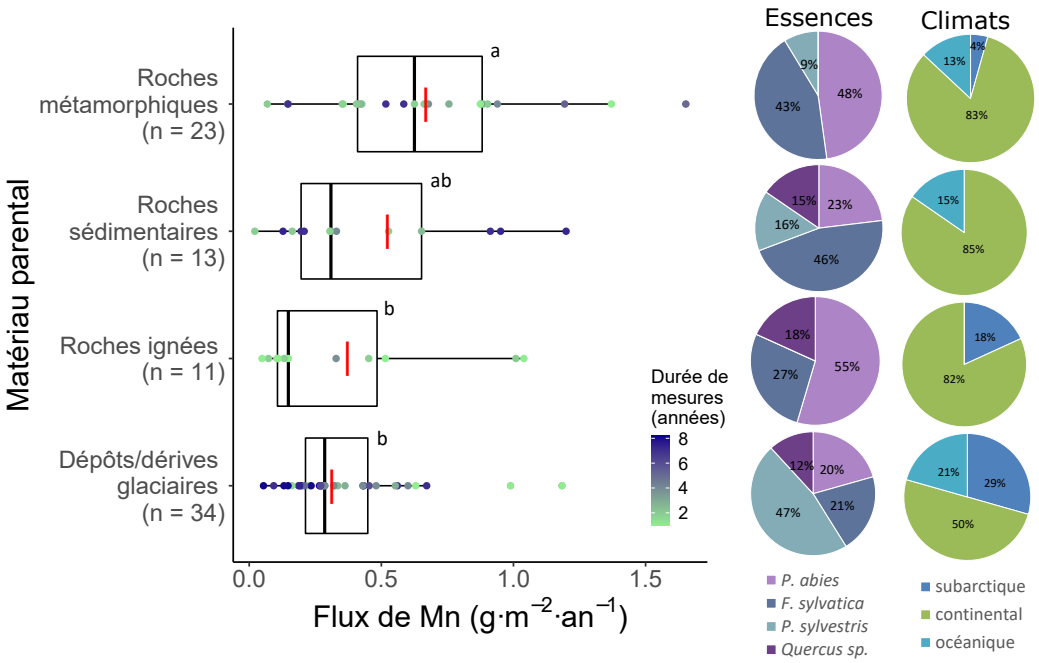


FIGURE 5.7 – Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles selon le type de matériau parental et répartition des points de mesures selon les essences et le climat. La barre rouge représente la moyenne pondérée et les couleurs expriment la durée de mesure du flux. Seuls les matériaux parentaux avec plus de dix données de flux sont représentés (n > 10). Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

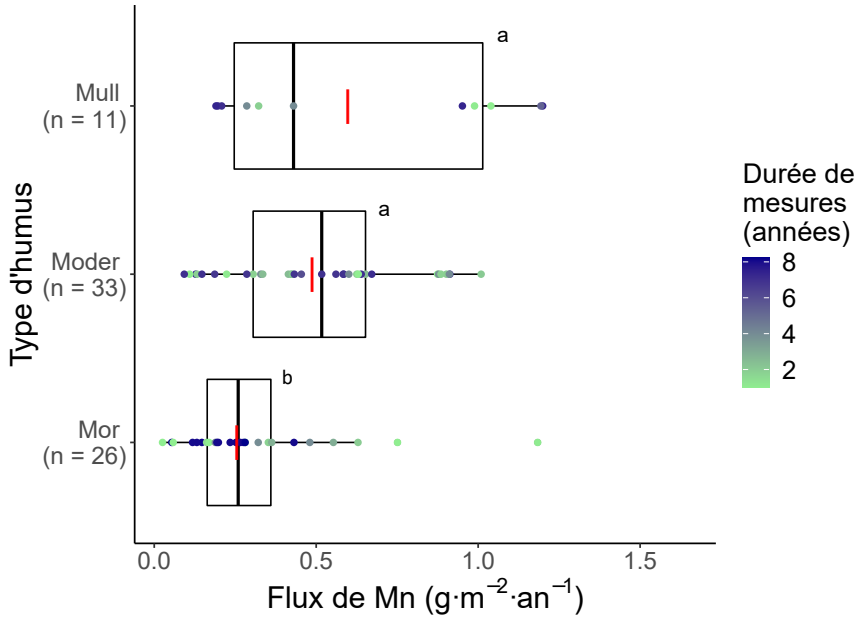
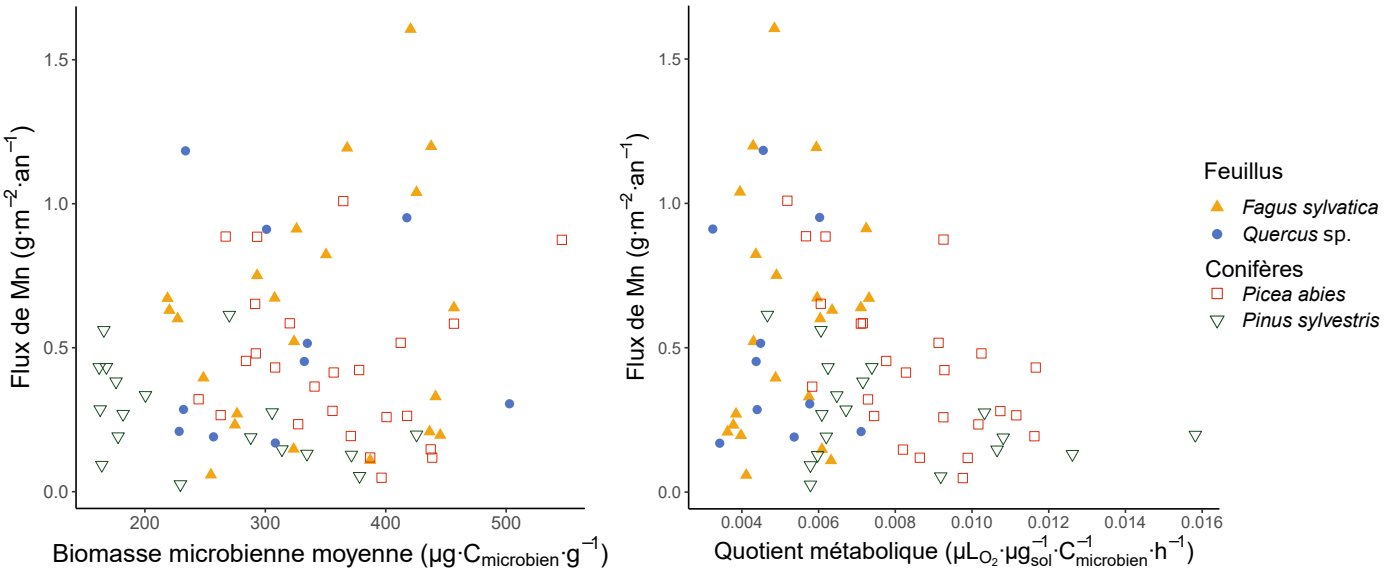


FIGURE 5.8 – Distribution des flux de Mn par les chutes feuilles selon le type d'humus. La barre rouge représente la moyenne pondérée et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesure du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

Pour corroborer l'influence du type d'humus qui présentent des différences de niveau d'activité biologique, deux indicateurs de l'activité microbienne (le quotient métabolique et la biomasse microbienne) sont étudiés (Figure 5.9). La biomasse microbienne reflète la quantité et l'activité des microorganismes présents dans le sol. Ainsi, une biomasse microbienne faible est

généralement associée à une faible activité de décomposition. Le quotient métabolique (qO_2 ; le rapport entre la respiration basale microbienne et la biomasse microbienne) reflète l'efficacité microbienne (Anderson & Domsch, 1985). C'est également un indicateur du stress de l'écosystème, c'est-à-dire des conditions non changeantes et constamment difficiles pour la végétation (*e.g.* température basse ou élevée, eau insuffisante ou excessive, salinité élevée ; Wardle et Ghani, 1995). La biomasse microbienne n'est pas corrélée avec les flux de Mn (Figure 5.9a) contrairement à qO_2 (Figure 5.9b). Pourtant, qO_2 intègre la biomasse microbienne dans son calcul. En observant les corrélations entre ces indicateurs, il ressort que qO_2 est corrélé avec la respiration basale du sol ($\rho = 0{,}73$; $p < 0{,}001$) et non avec la biomasse microbienne.

Le quotient métabolique est anti-corrélé avec les flux de Mn ($\rho = -0{,}29$; $p < 0{,}05$). Les flux importants se retrouvent lorsque qO_2 est faible, ce qui correspond à une communauté microbienne plus efficace ou moins stressée, car une biomasse microbienne se maintient par une respiration basale plus faible (Figure 5.9). À l'inverse, lorsque qO_2 est élevé, ce qui correspond à une communauté microbienne moins efficace ou plus stressée, les flux diminuent et seuls les conifères subsistent. D'ailleurs, au sein des quatre essences, seul *P. abies* présente une corrélation significative entre le flux de Mn et qO_2 ($\rho = -0{,}45$; $p < 0{,}05$). En tant qu'indicateur de l'activité microbienne, qO_2 informe sur le fonctionnement de la communauté microbienne du sol. Sa corrélation avec les flux de Mn est probablement induite par d'autres facteurs du sol qui agissent, par exemple, sur la décomposition.



(a) **(b)**

FIGURE 5.9 – Distribution des flux de Mn par les chutes de feuilles en fonction (a) de la biomasse microbienne moyenne du sol (n = 76) et (b) du quotient métabolique (n = 76) pour les quatre essences dominantes.

Sur base de la relation entre les flux de Mn et qO_2, on suppose que le recyclage du Mn est limité, dans un écosystème potentiellement en état de stress, lorsque l'activité du sol, et plus particulièrement de la communauté microbienne du sol, est faible. Cette hypothèse s'inscrit dans la continuité des interactions entre le type d'humus avec les flux de Mn. En effet, en suivant un gradient relatif à la forme d'humus (mor, moder à mull), le niveau d'activité biologique du

sol passe de faible à intense et les flux moyens de Mn croissent. D'ailleurs, le qO_2 au sein des trois types d'humus présente des différences significatives et il croît du mull au mor.

Du côté de la texture, les corrélations de Spearman avec les flux de Mn sont positives vers les argiles ($\rho = 0{,}23$; $p < 0{,}05$) et les limons ($\rho = 0{,}24$; $p < 0{,}05$) et négatives vers les sables ($\rho = -0{,}23$; $p < 0{,}05$). Or, le diagramme textural présente une distribution hétérogène des flux de Mn et des essences le long du gradient de texture sableuse vers limoneuse et argileuse (Figure 5.10). Dès lors, la texture ne semble pas être un facteur prédictif des flux de Mn.

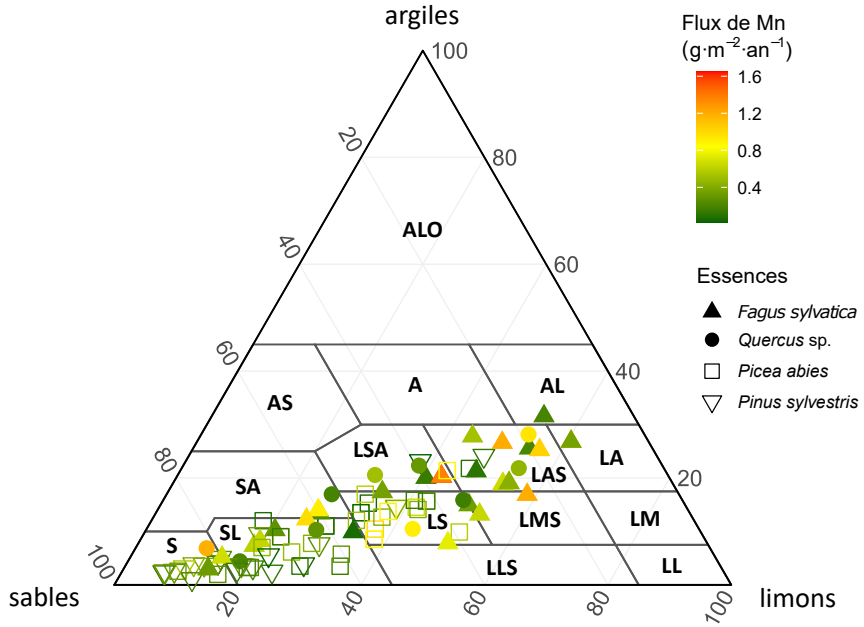


FIGURE 5.10 – Distribution des flux de Mn par les chutes de feuille (n = 97) en fonction de la texture pour les quatre essences dominantes.

5.3 Synthèse

Précédemment, nous avons vu que les flux de Mn par les chutes de feuilles diffèrent selon les essences forestières, mais aussi avec d'autres variables environnementales (*e.g.* climat, qO_2, matériau parental).

En croisant l'influence des variables climatiques (climat et température), il apparaît que les zones plus froides se distinguent par des flux en Mn plus faibles dans les chutes de feuilles. Berg et al. (2015) observent également que la concentration de Mn dans les chutes de feuilles est négativement liée à la température moyenne annuelle. En effet, la température est un facteur clé qui affecte le taux d'absorption des nutriments. Une température basse réduit l'absorption des nutriments en diminuant le taux de croissance de la plante et donc la demande en nutriments et la respiration des racines (Pregitzer & King, 2005). De plus, la température du sol a une forte influence sur la composition et l'activité de la communauté de la faune et de la microflore du sol, affectant les taux de décomposition de la matière organique et de minéralisation des nutriments (Pregitzer & King, 2005).

Du côté pédologique, le lien entre les flux de Mn et l'activité biologique des sols est mis en avant par le type d'humus et qO_2. En effet, les flux de Mn par les chutes de feuilles croissent lorsque le niveau d'activité biologique du sol est élevé (*i.e.* quand qO_2 est faible et que c'est un humus de type mull). Pour ce qui est des matériaux parentaux, ni le contenu en Mn des roches ni l'altérabilité des minéraux de ces roches n'expliquent les variations de flux moyens de Mn entre chaque matériau parental.

Le concept d'autécologie, défini comme l'étude des relations entre une espèce et son milieu (Masson, 2005), permet de comprendre ces dissimilitudes interspécifiques observées antérieurement. Une essence est caractérisée par une aire de distribution selon les précipitations et les températures (Figure 5.11). Les conifères (*P. abies* et *P. sylvestris*) couvrent toute la gamme des précipitations et une large gamme de température retrouvées en Europe. Quant aux feuillus (*F. sylvatica* et *Quercus* sp.), ils occupent la zone centrale qui se caractérise par des températures et des précipitations moyennes et non extrêmes. Les quatre essences dominantes ne sont pas réparties de façon représentatives par rapport à la couverture de l'essence en Europe (European Commission et Joint Research Centre, 2022). Toutefois, parmi les quatre essences, *P. abies* est le mieux distribué selon les gradients de précipitation (500 - 1320 mm) et de température (−1,3 - 8,7 °C). Cette plus grande aire de distribution peut expliquer les corrélations souvent associées au *P. abies*. *P. sylvestris* est aussi distribué le long d'un large gradient de température (−0,3 - 10,4 °C). De plus, certaines zones telles que les régions à températures moyennes annuelles élevées (>15 °C) ne sont pas ou peu couvertes par les essences choisies. Les différentes essences forestières n'ont pas les mêmes relations avec leur environnement et elles ne sont pas forcément sensibles aux mêmes facteurs. Cela se reflète dans la distribution des essences au sein des climats et des sols.

Pour évaluer l'influence d'une même essence sur les flux de Mn, il est nécessaire de prendre en compte les facteurs d'influence identifiés précédemment. Pour ce faire, les flux de Mn pour les essences dominantes sont comparés selon deux facteurs d'influence dominants (qO_2 et la température moyenne ; Figure 6.11). Les quatre essences présentent des différences de flux intraspécifiques dans des conditions de température et d'activité biologique équivalentes.
Du côté des différences entre les essences, *F. sylvatica* a en moyenne les flux de Mn les plus élevés pour des températures et des qO_2 équivalents, suivi par *Quercus* sp., *P. abies* et *P. sylvestris*. Cet ordre reste inchangé (Figure 5.4), que l'on considère ou non les facteurs d'influence des flux (*i.e.* qO_2 et température). De plus, la température et l'activité biologique expliquent particulièrement bien les flux de Mn pour *P. abies* (Figure 6.11), qui présentait des corrélations avec ces deux variables. Toutefois, au vu de l'hétérogénéité des flux de Mn retrouvée pour les feuillus, on suspecte que d'autres facteurs influencent les flux de Mn. Par la suite, il serait intéressant d'intégrer des données biomorphologiques (*e.g.* santé, âge, morphologie) propres aux essences pour évaluer si celles-ci expliquent de tel écart de flux au sein de la même essence.
Cette comparaison reste une première approche exploratoire qui permet d'observer la présence de différences de flux de Mn intraspécifiques.

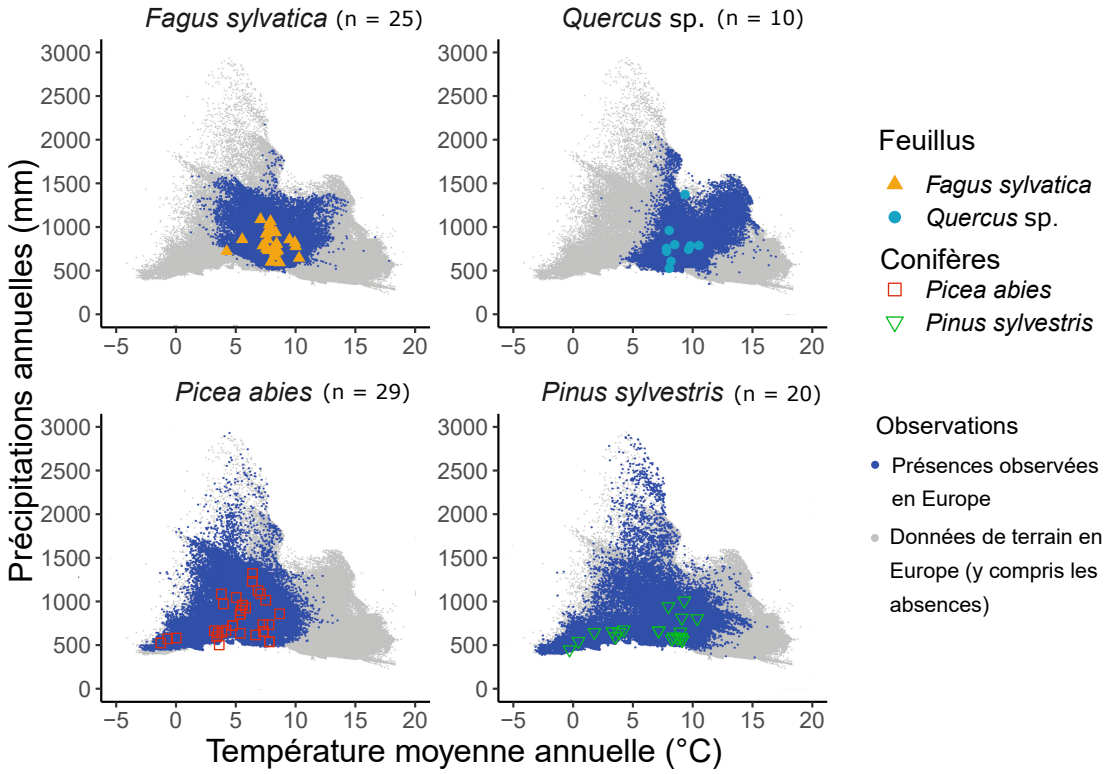


FIGURE 5.11 – Diagrammes d'autécologie basés sur des observations de terrain sur des parcelles forestières pour les quatre essences en Europe (Durrant et al., 2016a ; Eaton et al., 2016 ; Caudullo et al., 2016 ; Durrant et al., 2016b) [4].

5.4 Comparaison des concentrations de manganèse du bois de Lauzelle et de l'ICP Forests

Un échantillonnage a été mené dans le bois de Lauzelle pour comparer les concentrations de Mn dans les litières de différentes essences forestières (*F. sylvatica*, *P. sylvestris*, *P. menziesii* et *Q. robur*). Les concentrations de Mn obtenues sont également comparées avec les concentrations moyennes de l'ICP Forests, puis sur sol et sous climat identique.

Du côté du bois de Lauzelle, les concentrations moyennes pour *P. sylvestris* (1 460 mg·kg^{-1}), *F. sylvatica* (1 602 mg·kg^{-1}), *P. menziesii* (2 370 mg·kg^{-1}) et *Q. robur* (2 689 mg·kg^{-1}) correspondent aux gammes de concentrations trouvées dans la littérature (Tableau 5.3). C'est également le cas pour les concentrations moyennes de Mn (totales et identiques) de l'ICP Forests.

Les concentrations obtenues dans les litières du bois de Lauzelle ne présentent pas de différences significatives entre les essences ($p > 0{,}05$). Le faible nombre d'échantillons par essence (n = 5) et l'hétérogénéité des concentrations obtenues au sein d'une même essence, surtout marquée pour *P. menziesii* (RSD = 1 521 mg·kg^{-1}), explique l'absence de différences significatives entre essences. Pour l'ICP Forests, les concentrations sont très variables au sein d'une

4. Diagramme d'autécologie de *Q. robur* présenté pour *Quercus* sp. car il est majoritaire (n = 7). La zone couverte par *Q. robur* est plus large que *Q. petraea*.

même essence au vu des écarts-types élevés (Tableau 5.3).

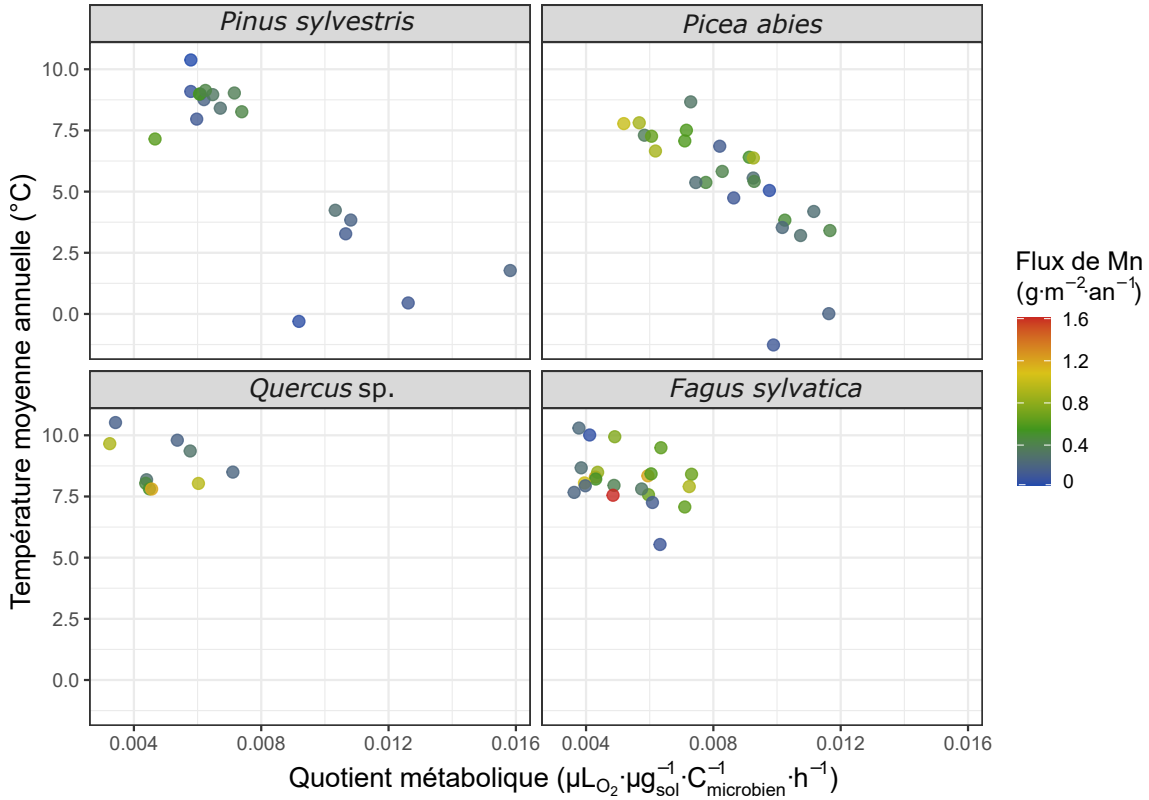


FIGURE 5.12 – Distribution des flux de Mn par les chutes de feuilles au sein des quatre essences dominantes selon la température moyenne annuelle et le quotient métabolique du sol.

Lorsque l'on compare les concentrations en Mn obtenues en laboratoire avec celles de l'ICP Forests (toutes les données), on obtient des différences significatives pour *F. sylvatica* ($p < 0{,}001$), *P. sylvestris* ($p < 0{,}001$) et *Q. robur* ($p < 0{,}01$), soit pour l'ensemble des essences. Lorsqu'on se focalise sur les données ICP Forests qui se trouvent dans des conditions identiques au bois de Lauzelle (*i.e.* sur un climat océanique tempéré et un Podzol), les concentrations sont également différentes. Cela témoigne d'une grande hétérogénéité des concentrations en Mn dans les litières en Europe pour ces trois essences.

Il ressort de cette étude de terrain que les trois essences comparées ont une hétérogénéité au niveau de leur concentration en Mn même lorsque certains facteurs d'influence sont pris en compte. Donc, le climat et le sol ne permettent pas d'expliquer les fluctuations de concentrations en Mn au sein d'une même essence.

À l'avenir, il serait judicieux d'effectuer un échantillonnage plus important sur un type de sol plus représenté dans l'ICP Forests ou sur d'autres facteurs d'influence (*e.g.* matériau parental) afin d'obtenir une comparaison plus significative et robuste. Cette étude de terrain montre également qu'il est nécessaire de travailler avec des bases de données couvrant des périodes pluriannuelles et de grandes surfaces pour évaluer les facteurs d'influence, dû au fait que c'est plus difficilement interprétable sur une échelle locale.

Tableau 5.3 – Données de concentrations moyennes de Mn obtenues dans les litières du bois de Lauzelle et mesurées par l'ICP Forests pour toutes les données (n = 98) et pour les données sur un climat et un sol identique au bois de Lauzelle (n = 5). Les gammes de concentrations retrouvées dans la littérature sont mentionnées.

	Mn ($mg \cdot kg^{-1}$)					
		Données ICP Forests				
Essence	**bois de Lauzelle**	**Totales**	n	**Identiques**	n	**Littérature**
Feuillus						
Quercus robur	2 689 ± 384	1 760 ± 1 103	(7)	1 737	(1)	360 - 3100[a]
Fagus sylvatica	1 602 ± 420	2 328 ± 1 220	(34)	1 115 ± 1 326	(2)	
Conifères						
Pinus sylvestris	1 460 ± 408	1 272 ± 601	(24)	557 ± 263	(2)	260 - 3 670[b]
Pseudotsuga menziesii	2 370 ± 1 521	2 343	(1)			

[a] Davey et al., 2007 [b] Johansson et al., 1995

Chapitre 6 : Flux de manganèse par les pluviolessivats

6.1 Données de flux obtenues *via* ICP Forests

Sur base des données de l'ICP Forests, 2 044 données de flux annuels de Mn par les pluviolessivats sont obtenues pour 208 stations (Figure 6.1) associées aux six essences dominantes (*Abies alba*, *Fagus sylvatica*, *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Quercus petraea*, *Quercus robur*) sur 13 pays européens. Les flux sont géographiquement répartis de façon hétérogène sur la zone d'étude, qui présente une meilleure résolution par rapport aux chutes de feuilles.

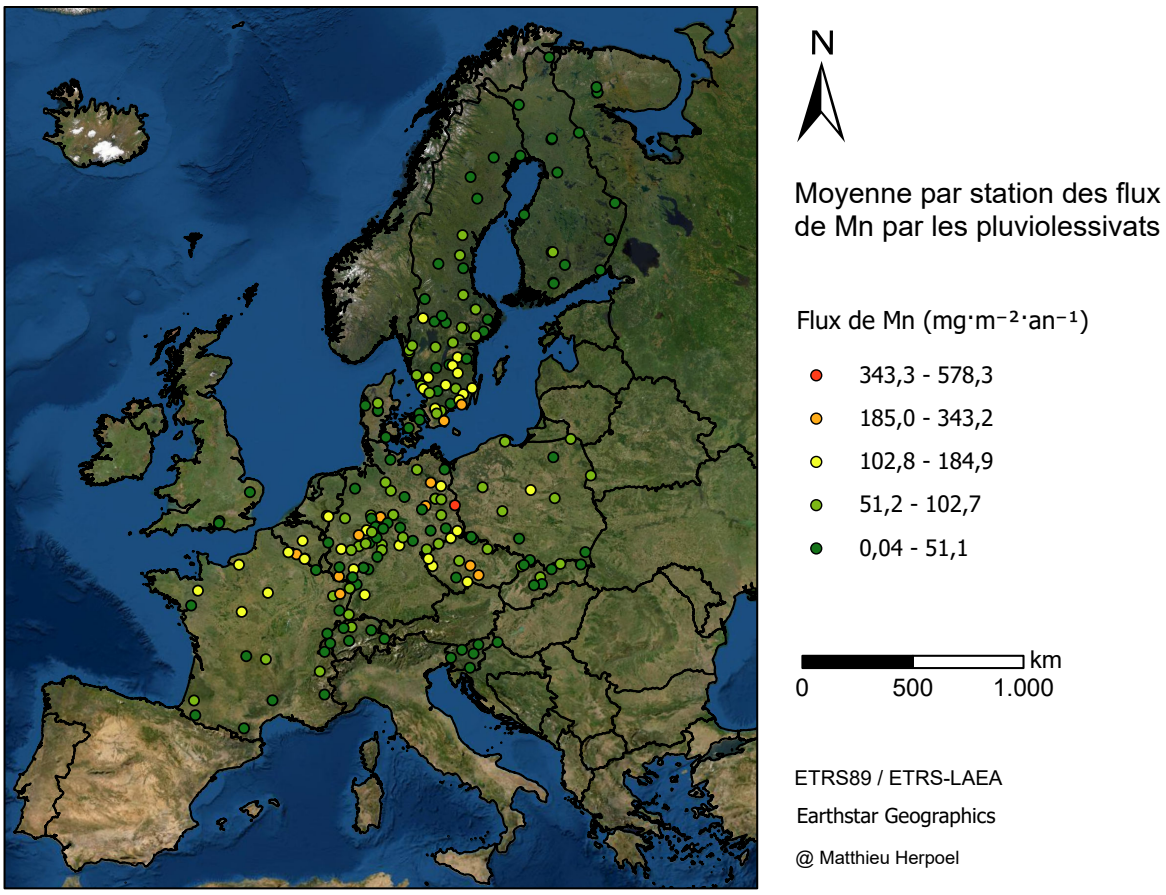


Figure 6.1 – Répartition des flux de Mn par les pluviolessivats moyennés au sein des 208 stations ICP Forests en Europe.

Les flux annuels sont compris entre 0,03 et 796 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ avec une moyenne de 80 $\pm$ 69 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$ (Figure 6.2). En comparaison, la moyenne obtenue est environ deux fois plus

faible que celle dans la littérature (147 ± 171 mg·m^{-2}·an^{-1} ; Tableau 2.1). Le flux maximum reste dans le même ordre de grandeur que le maximum des flux dans la littérature (690 mg·m^{-2}·an^{-1}). Cependant, le minimum obtenu est 200 fois plus faible que le minimum des flux dans la littérature (8,2 mg·m^{-2}·an^{-1}). Les données de flux de Mn provenant de la littérature sont surestimées par rapport aux flux obtenus *via* l'ICP Forests. Ceci peut s'expliquer par un jeu de données de flux qui est plus complet (n = 2 044) que dans la littérature (n ≈ 20). Les flux obtenus *via* ICP Forests couvrent une plus large gamme, ce qui explique pourquoi ils ont une plus grande variabilité, et l'écart type plus faible témoigne d'un regroupement des flux plus important autour de la moyenne. Les données utilisées sont donc plus robustes et plus représentatives de la variabilité des flux au sein de l'Europe, ce qui justifie le fait de travailler avec des bases de données comme l'ICP Forests qui ont une grande couverture spatiale.

La moyenne des flux par les pluviolessivats est cinq fois inférieure à la moyenne des flux par les chutes de feuilles (420 ± 340 mg·m^{-2}·an^{-1}). C'est cohérent avec le cycle biogéochimique de Mn (Figure 2.2) dans lequel les flux par les chutes de feuilles sont supérieures aux pluviolessivats (Navrátil et al., 2007 ; Herndon et al., 2015). Les moyennes de flux calculés *via* l'ICP Forests apportent d'avantage de précision quant à la différence entre les deux flux (5×) par rapport aux gammes de données de flux retrouvées pour ces deux flux dans la littérature.

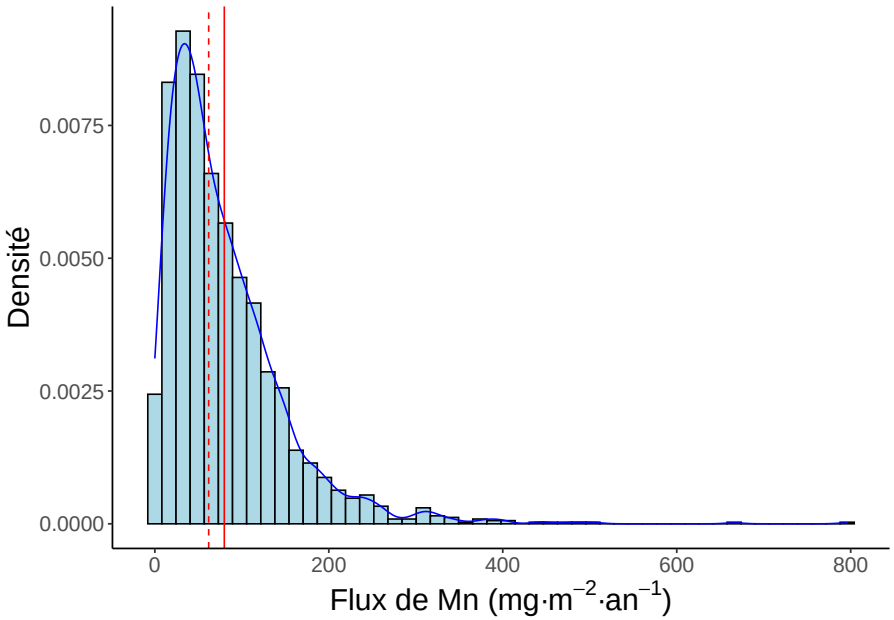


FIGURE 6.2 – Diagramme de densité du flux annuel de Mn par les pluviolessivats (n = 2044) avec la courbe de densité en bleue. Les lignes rouges représentent la médiane (tiretée) et la moyenne (continue).

Par la suite, les flux sont moyennés par station ICP Forests et pondérés selon la durée de la mesure du flux. Cela permet d'éviter d'avoir plusieurs flux associés à une même station, et par conséquent à des variables environnementales identiques, qui biaiseraient l'analyse des facteurs d'influence des flux.

6.2 Facteurs d'influence des flux

6.2.1 Modèle linéaire généralisé

La même approche générale que pour les chutes de feuilles est réalisée. Un GLM est donc réalisé pour évaluer l'importance de facteurs environnementaux (*e.g.* sols, climats, essence, topographie) sur les flux de Mn par les pluviolessivats. Après avoir effectué individuellement un modèle linéaire pour chacune des variables testée (afin d'évaluer les effets individuels), un premier GLM global avec toutes les variables est produit. Au vu de sa p-value élevée ($p > 0{,}05$), ce premier GLM n'est pas considéré utile. Seules 6 variables sur les 14 testées sont identifiées comme significatives dans le modèle linéaire, elles sont donc reprises dans un second GLM ($p < 0{,}05$; Figure D.1) en excluant les variables non significatives. L'équation 6.1 reprend la combinaison des catégories/variables qui prédit le mieux les flux de Mn. Au total, 84 % des flux sont utilisés pour construire le GLM car les 33 flux restants ont des variables manquantes (*e.g.* CEC, pH) dues à leur localisation [1].

$$\begin{aligned}\text{Flux de Mn } (\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}) = {} & 12,3\ \textit{F. sylvatica} + 9,5 \text{ climat subarctique} \\ & - 24,4 \text{ dépôts non-consolidés} - 23,4 \text{ roches ignées} \\ & - 24,2 \text{ roches métamorphiques} - 19,8 \text{ roches sédimentaires} \\ & - 25 \text{ Leptosol} - 23,5 \text{ Luvisol} \\ & - 22,1 \text{ Podzol} - 22,9 \text{ Regosol} \\ & + 0,5 \text{ pH } H_2O \times \text{ CEC } (\text{cmol}_c\cdot\text{kg}^{-1})\end{aligned} \tag{6.1}$$

Premièrement, le GLM met en avant des variables prédictives climatiques (climat), biotique (essence) et surtout pédologiques (matériau parental, sol, pH et CEC). Du côté des variables pédologiques (utilisant la catégorie « Cambisol » comme référence), les quatre sols (Leptosol, Luvisol, Podzol et Régosol) ont des coefficients négatifs ce qui indique que les flux de Mn sont généralement inférieurs à ceux mesurés sur Cambisol. Le matériau parental (utilisant les « dépôts éoliens » comme référence) présente également des coefficients négatifs, ce qui témoigne de flux plus élevés pour la catégorie de référence. Quant aux propriétés chimiques du sol, le GLM met en avant la CEC et le pH H_2O qui influencent positivement les flux de Mn : un pH et/ou une CEC élevés vont de pair avec des flux de Mn importants.
Ensuite, pour le climat (utilisant le climat « océanique » comme référence), seul le climat subarctique est intégré avec un coefficient positif qui exprime qu'il a des flux supérieurs aux autres climats. Le climat continental n'est donc pas significativement différent du climat océanique.
Pour les essences dominantes (utilisant « *A. alba* » comme référence), seul *F. sylvatica* présente un coefficient positif qui indique qu'il a des flux supérieurs à *A. alba*.

En comparant les coefficients associés aux différentes variables catégorielles, il ressort que

1. La base de données LUCAS ne couvre pas toute l'Europe.

les roches et les sols sont d'importants prédicteurs des flux, suivi par les essences puis le climat. Le GLM montre que la pédologie, le climat et l'essence réunis permettent d'expliquer le flux de Mn. Dès lors, on suspecte de fortes variations de flux au sein des variables reprises par le GLM.

En termes de prédiction, le GLM explique 50 % de la variance de la variable réponse (R^2 = 0,5 ; Figure 6.3). La pente de la droite de régression vaut 0,56 ce qui signifie que le flux prédit est en moyenne deux fois plus petit que le flux réel, indiquant que celui-ci est sous-estimé. Il y a donc une certaine limite au modèle même s'il constitue une première approche concluante pour évaluer l'importance des différentes variables sur les flux de Mn.

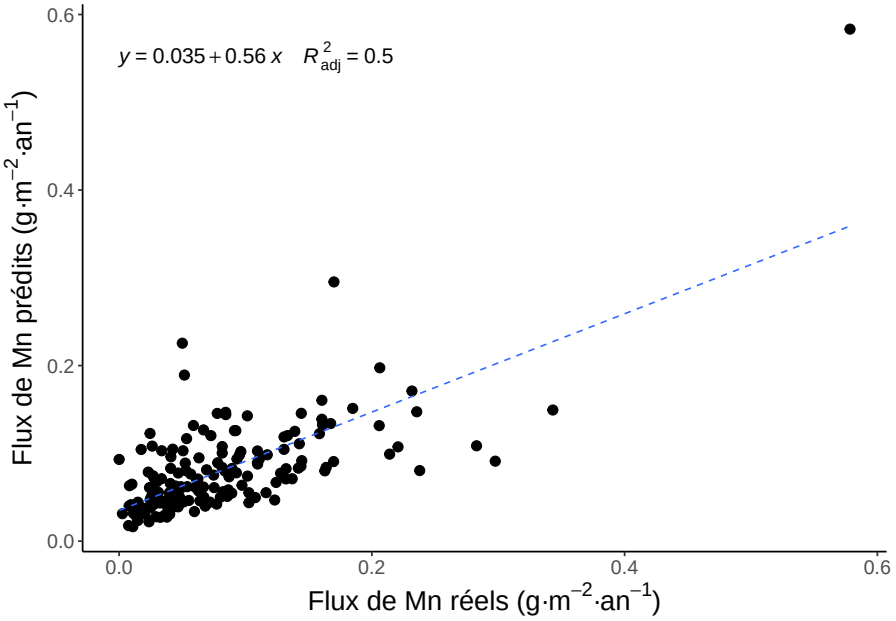


FIGURE 6.3 – Régression linéaire entre les flux prédits par le GLM et les flux de Mn réels obtenus sur base de l'ICP Forests.

6.2.2 Corrélation avec les variables d'intérêt

Après avoir vu que que certaines variables influencent plus les flux de Mn que d'autres, une nouvelle approche statistique est opérée afin de mieux cerner ces influences. Les corrélations sont effectuées entre les flux de Mn et les variables environnementales quantitatives et des tests de différences significatives sont réalisés entre le flux de Mn et les variables environnementales qualitatives.

Les corrélations avec les flux (Tableau 6.1) mettent en avant quatre variables, trois pédologiques (CEC, pH H_2O et taux de saturation) et une climatique (température). Les trois variables pédologiques sont anti-corrélées avec le flux de Mn tandis que la température est corrélée.

Par rapport au flux par par les chutes de feuilles, le test de différences significatives pour les flux par les pluviolessivats (Tableau 6.2) est concluant pour les quatre mêmes variables (matériau parental, humus, climat et l'essence).

Tableau 6.1 – Corrélation de Spearman entre les variables quantitatives environnementales et les flux de Mn par les pluviolessivats.

Variables	**Unités**	ρ	n[a]
Climatiques			
Température moyenne annuelle	°C	$0{,}18^{**}$	208
Précipitations annuelles moyennes	mm		
Pédologiques			
Biomasse microbienne moyenne	$\mu g \cdot C_{microbien} \cdot g^{-1}$		
Quotient métabolique (qO_2)	$\mu LO_2 \cdot \mu g^{-1} \cdot C^{-1}_{microbien} \cdot h^{-1}$		
C organique total	$g \cdot kg^{-1}$		
C/N			
Texture			
CEC	$cmol_c \cdot kg^{-1}$	$-0{,}18^{*}$	193
Taux de saturation		$-0{,}37^{***}$	168
pH H_2O		$-0{,}33^{***}$	193
Topographiques			
Altitude	m		

[a] Nombre de flux qui possèdent la variable. $^{*}p < 0{,}05$ $^{**}p < 0{,}01$ $^{***}p < 0{,}001$

Tableau 6.2 – Tests de Kruskal-Wallis et de Dunn entre les variables environne-mentales catégorielles et les flux de Mn par les pluviolessivats. Seules les catégories avec minimum 90 années de données cumulées de flux sont testées pour le test de Dunn.

Kruskal-Wallis			**Dunn**	
Variables	n[a]	p	**Catégories différentes**	p
Type de sols	5			
Matériau parental	5	*	roches métamorphiques - roches sédimentaires	0,051
Type d'humus	3	***	Moder - Mor	*
			moder - mull	***
Type de climats	3	***	subarctique - océanique	**
			subarctique - continental	***
Essences	6	***	*P. abies - P. sylvestris*	*
			Q. petraea - P. sylvestris	**
			Q. petraea - F. sylvatica	**
			P. abies - F. sylvatica	**

[a] n = nombre de catégories par variable. $^{*}p < 0{,}05$ $^{**}p < 0{,}01$ $^{***}p < 0{,}001$

6.2.3 Influence de l'essence

Les sections antérieures ont pointé l'essence comme un facteur d'influence des flux de Mn par les pluviolessivats. Nous allons maintenant évaluer le sens de cette influence entre les essences dominantes testées.

Au préalable, il est important de rappeler que les six essences dominantes cumulent chacune un minimum de 90 années de flux cumulées qui sont répartis au sein des 208 stations ICP Forests et que, au même titre que les flux par les chutes de feuilles, la robustesse des données de flux est exprimée *via* un gradient de durée de mesure.

Au sein des essences dominantes (Figure 6.4), *Q. petraea* et *P. abies* possèdent les flux moyens les plus élevés (respectivement 148,8 ± 167,8 et 95,7 ± 64,1 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$). Ils présentent des différences significatives de flux avec *P. sylvestris* et *F. sylvatica* qui ont les flux moyens les plus faibles (respectivement 58 ± 60,9 et 53,1 ± 33,2 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$). De plus, la répartition des flux entre les conifères et les feuillus est hétérogène. Par conséquent, les flux par les pluviolessivats ne sont pas liés au feuillage des arbres (pour les essences étudiées) contrairement au flux par les chutes de feuilles.

Les essences dominantes sont réparties différemment sur les climats et les sols (Figure 6.4). Au vu de l'hétérogénéité de la distribution des flux sur les climats et les sols pour chaque essence, il est difficile d'évaluer si le climat et le sol biaisent la distribution des flux.

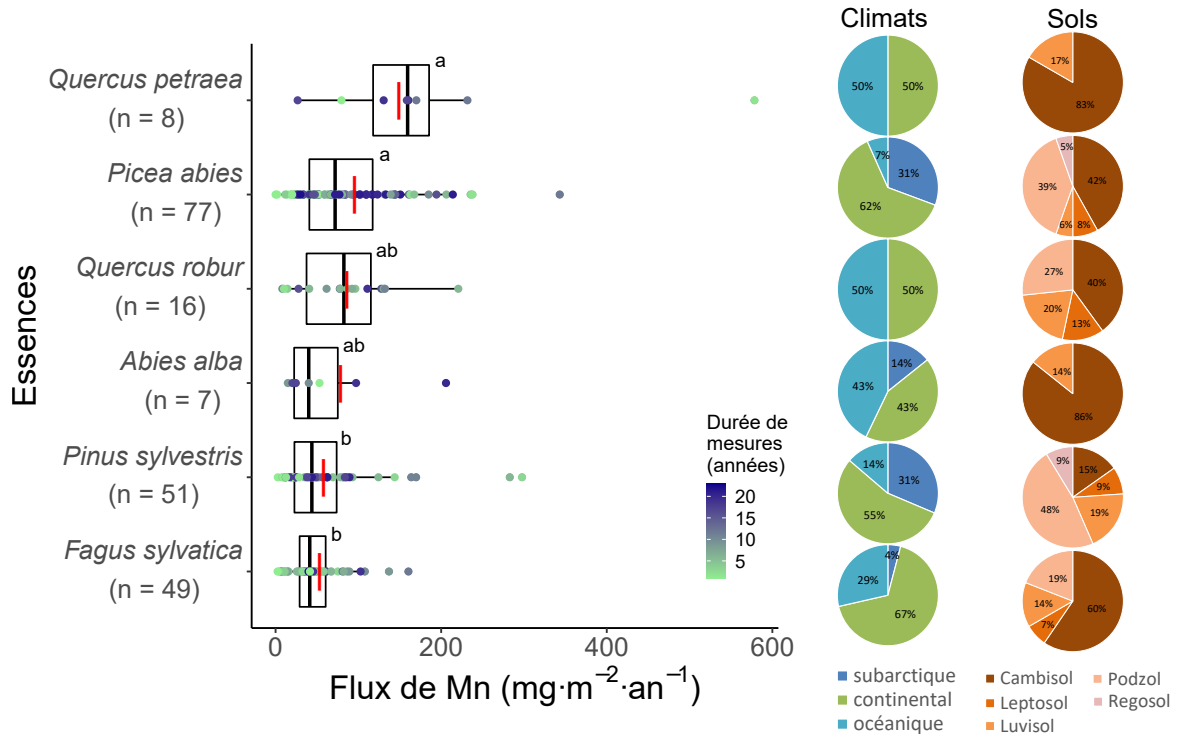


FIGURE 6.4 – Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats parmi les six essences dominantes et répartition des stations selon le climat et le sol. La barre rouge représente la moyenne pondérée par la durée et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesures du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

La comparaison avec la littérature est difficile étant donné le peu de flux recensés (Tableau 2.1). Toutefois, cinq des six essences étudiées ont au moins une valeur de flux associés à une étude. Les flux de Mn pour *A. alba* ne sont pas/peu étudiés dans la littérature. Pour les autres essences, la comparaison des flux a peu d'intérêt au vu du faible nombre de flux associés à chaque essence. Par exemple, pour *F. sylvatica*, les flux trouvés dans la littérature sont très variables

(32, 48, 185 et 210 mg·m^{-2}·an^{-1}). Ils reflètent des mesures de flux souvent ponctuels tandis que la moyenne obtenue pour cette même essence sur base des données de l'ICP Forests (53,1 ± 33,2 mg·m^{-2}·an^{-1}) inclut 393 mesures annuels de flux distribuées sur 49 stations européennes.

6.2.4 Influence des variables environnementales

Outre les essences, d'autres variables environnementales influencent les flux de Mn mesurés sur un site. Il convient ici de les identifier et de les quantifier en distinguant les variables climatiques des variables pédologiques.

Variables climatiques

Les moyennes des flux de Mn sur les différents climats (Figure 6.5) suivent l'ordre croissant suivant : climat subarctique (49 ± 28 mg·m^{-2}·an^{-1}), climat continental (85 ± 77 mg·m^{-2}·an^{-1}) et climat océanique (90 ± 63 mg·m^{-2}·an^{-1}). Les flux par les pluviolessivats augmentent selon le gradient climatique NE - SO. Les flux moyens dans les climats continental et océanique sont près de deux fois (respectivement 173 % et 184 %) plus élevés que le climat subarctique. Avec une telle différence de flux moyens, le climat subarctique est significativement différents des deux autres climats.

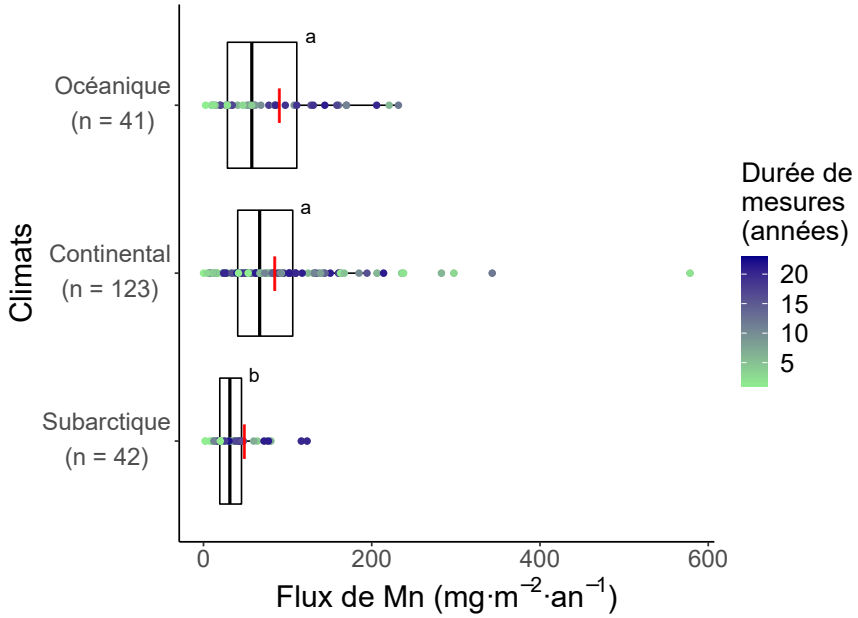


FIGURE 6.5 – Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats selon la classification climatique de Köppen-Geiger. La barre rouge représente la moyenne pondérée par la durée et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesures du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

Pour aller plus loin, on s'intéresse au potentiel lien entre les flux de Mn et les variables climatiques (température et précipitations). Les précipitations et les flux ne présentent ni de corrélation générale ni de corrélation au sein de chaque essence (Figure 6.6a).
Au contraire, la température a une corrélation générale avec les flux de Mn ($\rho = 0{,}18$, $p < 0{,}01$)

et au sein de deux des essences (Figure 6.6b). *P. abies* et *P. sylvestris* sont positivement corrélés avec les flux, respectivement $\rho = 0{,}39$ ($p < 0{,}001$) et $\rho = 0{,}52$ ($p < 0{,}01$). Les deux corrélations sont marquées par les gammes de températures les plus larges au sein des différentes essences : -1 à 10 °C pour *P. abies* et -1 à 12 °C pour *P. sylvestris*. À court terme, la température du sol influence l'absorption des nutriments par les plantes par le biais de ses effets sur l'eau du sol, les taux de réactions chimiques et le transport des nutriments (Pregitzer & King, 2005). Par exemple, la viscosité de l'eau est inversement liée à sa température de façon presque linéaire (R^2=0,94) sur la gamme de températures rencontrées dans le sol des écosystèmes du monde entier (0 à 70 °C ; Brown et Lemay, 1981). L'augmentation de la viscosité à basse température est connue pour diminuer les taux d'absorption d'eau par les racines et le transport à l'intérieur de la plante (Kramer & Boyer, 1995), et réduit donc le taux de transport des nutriments vers les racines en flux de masse. La température influence en partie les flux de Mn en agissant sur l'absorption racinaire.

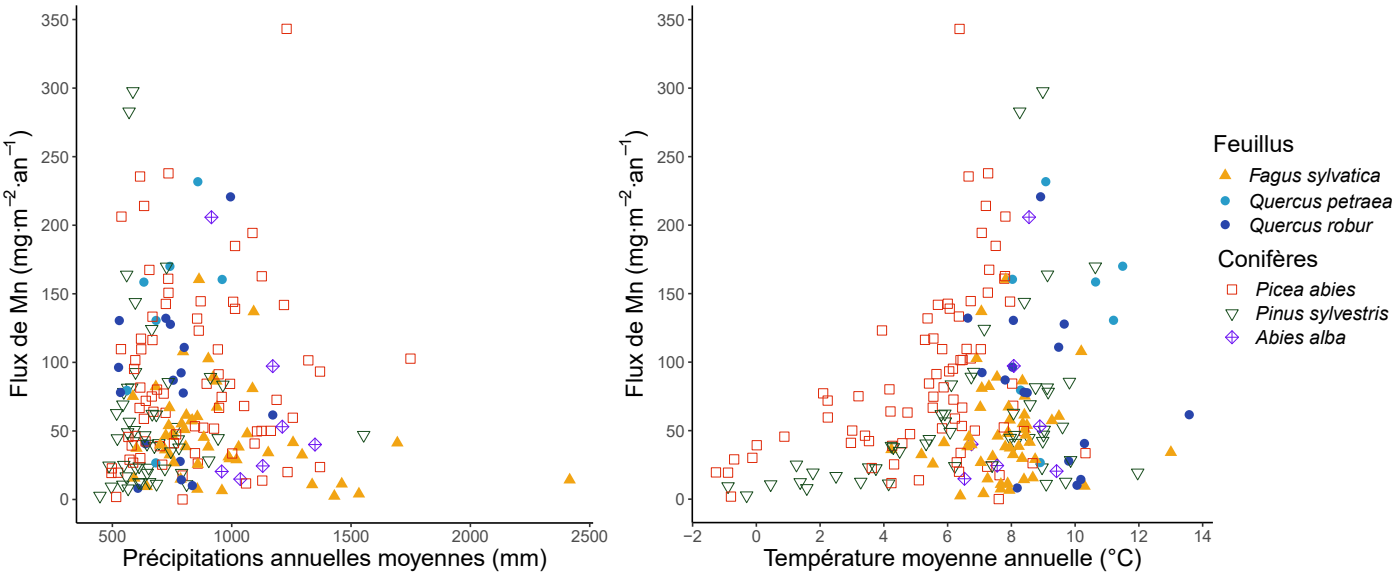
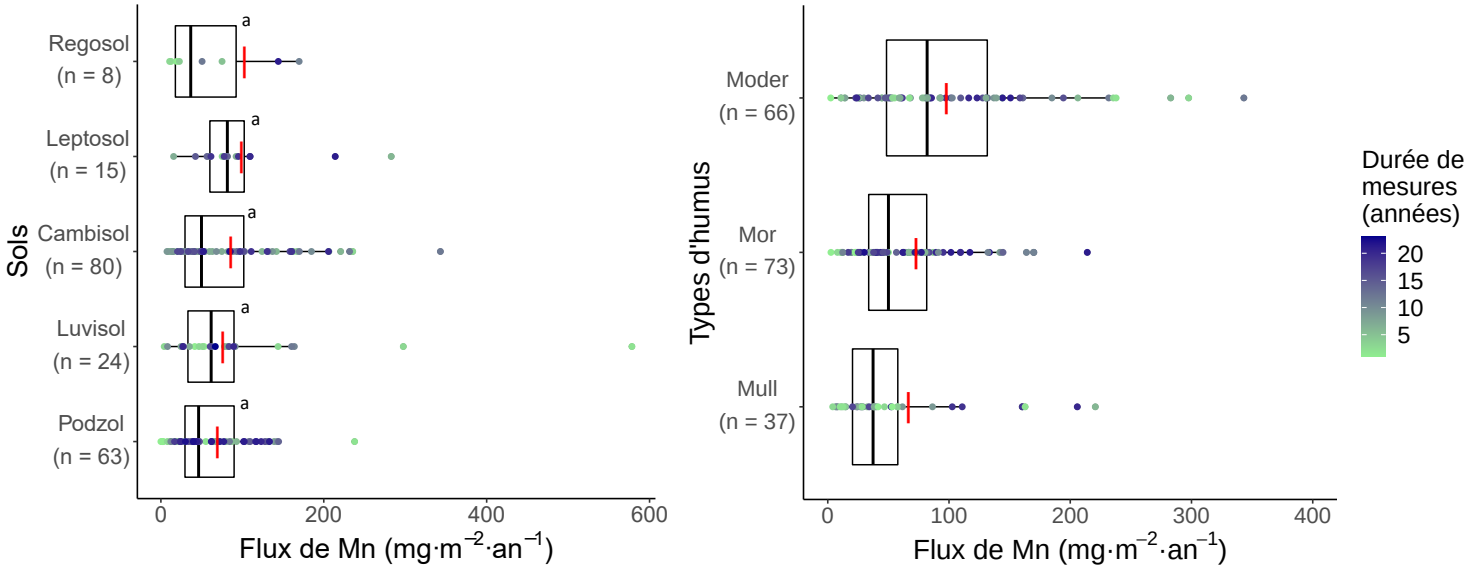


FIGURE 6.6 – Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction (a) des précipitations annuelles moyennes et (b) de la température moyenne annuelle pour les six essences dominantes.

Variables pédologiques

Les moyennes des flux de Mn sur les différents sols (Figure 6.7a) suivent l'ordre croissant suivant : Podzol (70 ± 47 mg·m^{-2}·an^{-1}), Luvisol (76 ± 121 mg·m^{-2}·an^{-1}), Cambisol (86 ± 67 mg·m^{-2}·an^{-1}), Leptosol (99 ± 68 mg·m^{-2}·an^{-1}) et Régosol (102 ± 62 mg·m^{-2}·an^{-1}). Aucune différence significative n'est observée au sein des sols. Pourtant, à l'échelle mondiale, la gamme des teneurs moyennes en Mn des unités pédologiques varie de 270 (Podzols) à 525 mg·kg^{-1} (Cambisols) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). La typologie des sols inclut de nombreuses propriétés (*e.g.* texture, pH, CEC, C organique) et de ce fait ne suffit pas à expliquer une influence directe sur les flux de Mn.

Les moyennes des flux de Mn sur les différents types d'humus (Figure 6.7b) suivent l'ordre croissant suivant : mull (67 ± 57 mg·m^{-2}·an^{-1}), mor (73 ± 45 mg·m^{-2}·an^{-1}) et moder (98 ± 74 mg·m^{-2}·an^{-1}). Au sein des humus, le moder est significativement différent du mor et du mull. En comparaison avec les flux par les chutes de feuilles, une tendance inverse se produit pour le mull. De ce fait, il est difficile d'identifier si c'est le type d'humus ou d'autres propriétés du sol qui influence les flux.



(a) **(b)**

FIGURE 6.7 – Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats selon les types (a) de sols (n = 190) et (b) d'humus (n = 176). La barre rouge représente la moyenne et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesures du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

Rappelons que les roches ignées volcaniques, mafiques et ultramafiques ainsi que les roches métamorphiques ont des concentrations en Mn élevées (1100 mg·kg^{-1}) tandis que les roches ignées granitiques et sédimentaires ont des concentrations plus faibles (500 mg·kg^{-1} ; (Annexe B.1). Les flux de Mn coïncident en grande partie avec les concentrations en Mn dans les roches. Les moyennes des flux de Mn sur les différents matériaux parentaux (Figure 6.8) suivent l'ordre croissant suivant : roches ignées (72 ± 46 mg·m^{-2}·an^{-1}), dépôts glaciaires (73 ± 76 mg·m^{-2}·an^{-1}), roches sédimentaires (78 ± 56 mg·m^{-2}·an^{-1}) dépôts non-consolidés (83 ± 62 mg·m^{-2}·an^{-1}), roches métamorphiques (107 ± 82 mg·m^{-2}·an^{-1}) et dépôts éoliens (112 ± 57 mg·m^{-2}·an^{-1}). Au sein des matériaux parentaux, seuls les flux mesurés sur des roches métamorphiques et sédimentaires font part d'une différence significative de flux de Mn. Cette différence significative s'explique par la différence de concentrations entre les deux roches concernées. En revanche, les flux de Mn sont faibles sur les roches ignées. Deux hypothèses permettent d'expliquer la faible moyenne de flux retrouvée sur les roches ignées. D'une part, les roches ignées ne sont pas uniquement composées de roches (ultra)mafiques mais également de roches granitiques riche en silicates. D'après Kabata-Pendias et Pendias (2001), la gamme de concentrations en Mn de ces roches est large (350 - 2000 mg·kg^{-1}). Dès lors, il est probable que les roches ignées sur lesquelles se situent les stations ICP Forests soient dominées par des roches

riches en silicates qui possèdent moins de Mn. D'autre part, l'altérabilité des roches et des minéraux est un autre facteur clé qui régit la disponibilité de Mn dans les sols. Une roche avec des minéraux riches en Mn mais peu altérables aura par conséquent des flux de Mn plus faibles. Cette seconde hypothèse ne semble pas d'application dans le cas présent car les roches ignées (volcaniques et (ultra)mafiques) sont composées de minéraux riches en Mn peu stables et donc plus sujets à l'altération tels que l'olivine et le pyroxène (Annexe B.1). Par contre, c'est en accord avec la première hypothèse car les roches granitiques contiennent des minéraux pauvres en Mn et relativement stables tels que les feldspaths potassiques et le quartz, ce qui les rend moins altérables (Goldich, 1938).

Les dépôts ont des compositions plus variables et moins représentatives à l'inverse des grands types de roches. On suppose qu'ils vont également influencer les flux en fonction de leur teneur en Mn.

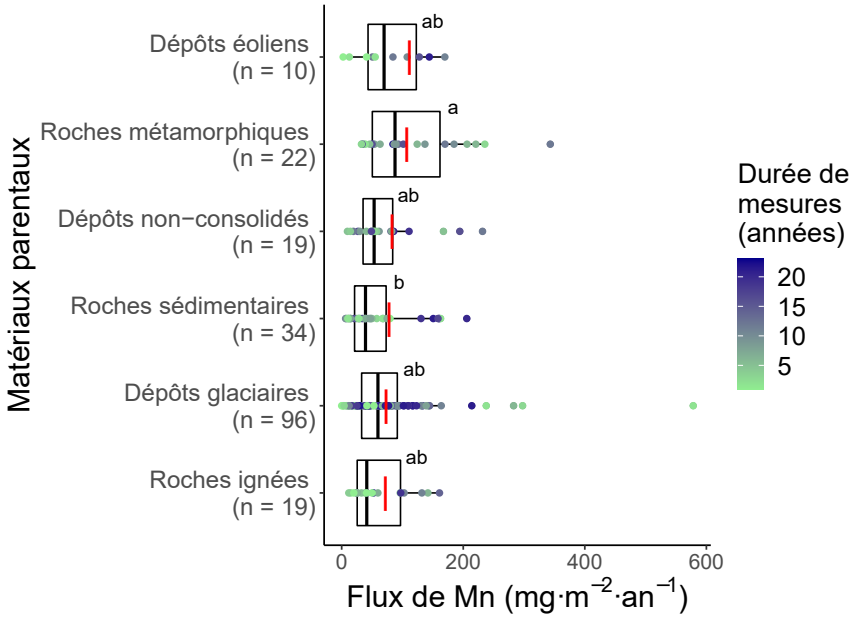


FIGURE 6.8 – Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats selon le type de matériau parental. La barre rouge représente la moyenne et le gradient de vert-bleu exprime la durée de mesures du flux. Les lettres correspondent à des différences significatives par les tests de Kruskal-Wallis et de Dunn.

Les variables pédologiques anti-corrélées avec les flux de Mn sont le pH, la CEC et le taux de saturation en base du sol (Tableau 6.1). Au sein des essences, les flux de Mn sont anti-corrélés avec la CEC (Figure 6.9a) pour *F. sylvatica* ($\rho = -0{,}42$; $p < 0{,}01$) et *P. sylvestris* ($\rho = -0{,}29$; $p < 0{,}05$). Celle-ci reflète la capacité du sol à retenir les ions chargés positivement. Dans le cas de Mn^{2+}, il est retenu mais en quantité limité par rapport aux principaux cations échangeables dans les sols (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} ; Rayment et Higginson, 1992). Cependant, la CEC est dépendante du pH (corrélation de 0,27, $p < 0{,}001$, entre ces deux variables car la CEC augmente avec le pH). De ce fait, il est probable que le pH ($\rho = -0{,}33$) influence davantage les flux de Mn que la CEC ($\rho = -0{,}18$).

Le taux de saturation en base étant directement lié à la CEC ($\rho = -0{,}25$; $p < 0{,}01$), il présente une tendance similaire. Les flux de Mn sont anti-corrélés avec le taux de saturation (Figure 6.9b) pour *A. alba* ($\rho = -0{,}94$; $p < 0{,}05$) et *P. abies* ($\rho = -0{,}27$; $p < 0{,}05$). La forte anti-corrélation trouvée avec *A. alba* s'explique en partie par le faible nombre de station pour cette essence (n = 6). Un taux de saturation élevé indique un sol avec une couverture en cations plus importante et donc susceptible de voir ses éléments entraînés par lixiviation. Ici, le pH n'est pas corrélé avec le taux de saturation même si on sait que le taux de saturation en base diminue avec une diminution du pH du sol (Hillel et al., 2005). De plus, dans un sol saturé en cation, Mn^{2+} entre en compétition d'échange avec d'autres cations (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). C'est pourquoi les 10 % des flux au-delà d'un taux de saturation de 75 % ont une moyenne des flux (36 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$) 2,4 fois inférieure à la moyenne générale des 144 stations avec une mesure du taux de saturation (85 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$). À noter que le nombre de stations qui contiennent la mesure de taux de saturation (n = 144) est inférieure à celui de la CEC et du pH (n = 193), ce qui biaise la comparaison entre les corrélations obtenues entre les trois variables.

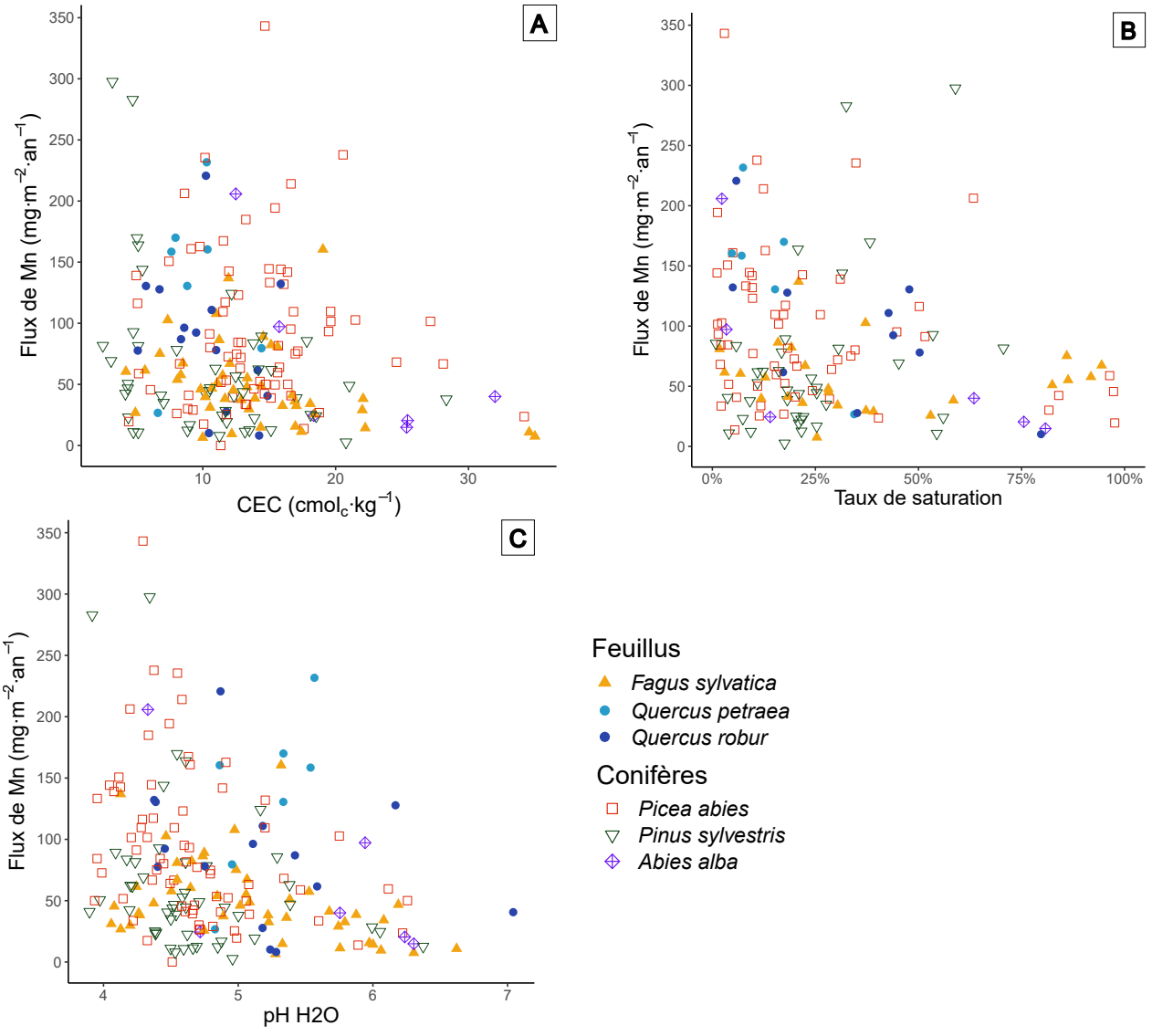


FIGURE 6.9 – Distribution des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction (a) de la CEC (n = 193), (b) du taux de saturation (n = 144) et (c) du pH (n = 193) pour les six essences dominantes.

Les flux de Mn sont anti-corrélés avec le pH (Figure 6.9c) pour *F. sylvatica* ($\rho = -0{,}44$; $p < 0{,}01$), *P. abies* ($\rho = -0{,}42$; $p < 0{,}001$) et *P. sylvestris* ($\rho = -0{,}32$; $p < 0{,}05$), soit les trois essences les plus représentées (85 % des stations ICP Forests). Le pH est, avec le potentiel rédox, un des paramètres du sol qui contrôle la solubilité de Mn, et donc sa mobilité. En général, la solubilité de Mn croît à pH faible due à la réduction des oxydes de Mn insolubles et diminue lorsque le pH est supérieur à 6 car Mn se lie avec notamment la matière organique et les silicates avec au détriment de sa mobilité (McBride, 1994). Dans les sols à pH acide, les ions Mn sont plus mobiles et donc plus facilement assimilables par les arbres.

Dans une étude sur les processus de dépôt et d'échange de la canopée en Allemagne centrale, Talkner et al. (2010) arrivent à la conclusion que les propriétés du sol qui influencent les processus d'échange de la canopée sont le pH, la capacité d'échange cationique et la saturation en bases, ce qui est en accord avec nos résultats.

Soulignons tout de même le fait que les corrélations sont certes significatives mais qu'elles ne permettent pas d'expliquer entièrement la relation entre les flux de Mn et les sols, d'où les faibles corrélations générales ($\rho < 0{,}4$) avec les trois variables pédologiques. Une majorité de flux de Mn (76 %) est inférieure à 100 $\mathrm{mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}}$ et se situent à des pH, CEC et taux de saturation faibles. C'est donc bien une minorité des flux qui mène à de telle corrélation générale. En revanche, lorsqu'on intègre une autre variable d'influence (ici, l'essence) des précisions se font par rapport aux corrélations générales. Ainsi, il convient de croiser les différentes influences sur les flux de Mn pour évaluer celle de l'essence indépendamment des autres.

6.3 Synthèse

Les climats océanique et continental favorisent les flux de Mn par les pluviolessivats contrairement au climat subarctique. Les trois climats sont humides (*i.e.* qu'ils ont des précipitations tous les mois de l'année) mais ils se distinguent par des écarts de températures moyennes le long du gradient climatique NE - SO : subarctique (2,7 °C), continental (7,2 °C) et océanique (9,5 °C). Or, la température est un facteur clé qui affecte le taux d'absorption des nutriments. Une température basse réduit l'absorption des nutriments en diminuant le taux de croissance de la plante et donc la demande en nutriments et la respiration des racines (Pregitzer & King, 2005). De plus, la température du sol a une forte influence sur la composition et l'activité de la communauté de la faune et de la microflore du sol, affectant les taux de décomposition de la matière organique et de minéralisation des nutriments (Pregitzer & King, 2005).

Ensuite, les flux de Mn ne sont pas directement influencés par la typologie du sol, qui inclut de nombreuses propriétés, mais plutôt par certaines d'entre elles telles que la CEC, le taux de saturation en bases et le pH. Ces trois propriétés sont anti-corrélées avec les flux de Mn et corrélés (CEC - pH) ou anti-corrélées (CEC - taux de saturation) entre elles. Le pH contrôle avec le potentiel rédox la solubilité de Mn dans les sols. À pH > 6, les ions Mn^{2+} se lient principalement avec la matière organique et les silicates les rendant moins disponibles à l'absorption racinaire (McBride, 1994). Inversement, dans les sols à pH acide, les ions Mn

sont plus solubles et donc plus facilement assimilables par les arbres. La CEC et le taux de saturation informent sur la disponibilité en nutriments dans les sols. Ces deux propriétés du sol sont influencées par le pH. En effet, un taux de saturation du sol et une CEC élevés se retrouvent principalement sur des sols à pH élevé. Il est probable que le pH soit la propriété qui influence en majorité les flux de Mn en intervenant sur la mobilité des ions Mn dans le sol. Pour ce qui est des matériaux parentaux, des niveaux plus élevés de Mn sont souvent rapportés pour les sols sur roches mafiques, pour les sols riches en Fe et/ou en matière organique, et pour les sols des régions arides ou semi-arides (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Les roches influencent les flux de Mn d'après leur contenu en Mn. Une roche métamorphique, qui est en moyenne plus riche qu'une roche sédimentaire, présentent des flux de Mn supérieurs. En revanche, les roches ignées sont divisées d'un côté par les roches (ultra)mafiques, riches en minéraux ferromagnésiens et par conséquent en Mn, et d'un autre côté par les roches granitiques riches en silicates. Au vu des faibles flux associés à ces roches, il est probable que les roches granitiques dominent dans les stations associées à ce matériau parental.

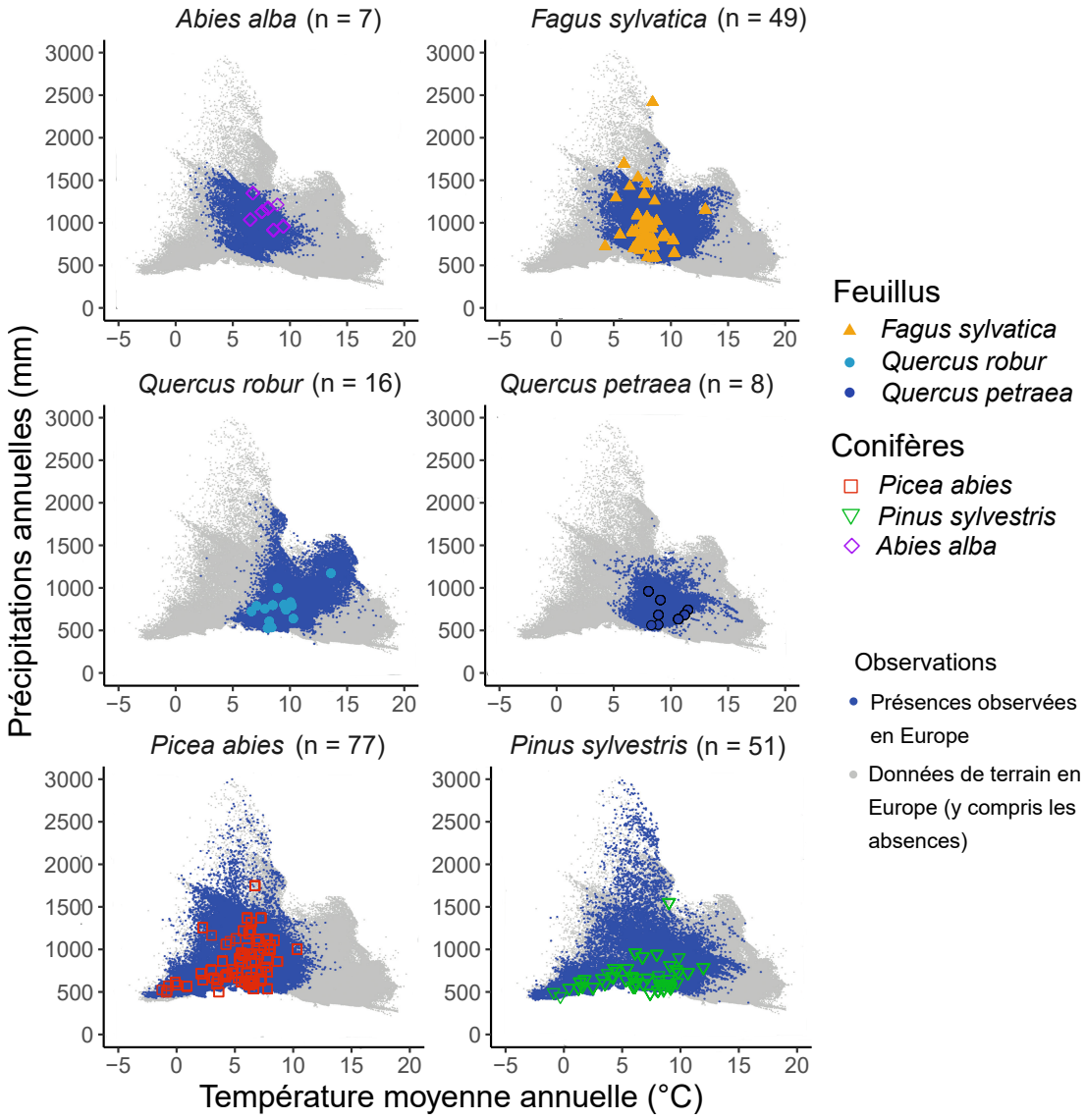


FIGURE 6.10 – Diagrammes d'autoécologie basés sur des observations de terrain sur des parcelles forestières pour six essences en Europe (Durrant et al., 2016a ; Eaton et al., 2016 ; Caudullo et al., 2016 ; Durrant et al., 2016b).

Par rapport aux flux par les chutes de feuilles, le nombre de stations contenant des flux de Mn par les pluviolessivats est plus élevé. De ce fait, toutes les essences dominantes sont mieux distribuées selon les gammes de précipitations et de température (Figure 6.10). Comme vu précédemment, les différentes essences forestières n'ont pas les mêmes relations avec leur environnement et elles ne sont pas forcément sensibles aux mêmes facteurs, ce qui se reflète dans leur distribution au sein des climats et des sols.

Pour évaluer l'influence intraspécifique sur les flux de Mn, il est nécessaire de prendre en compte les facteurs d'influence identifiés précédemment. Le pH et la température sont les facteurs d'influence dominants respectivement pour les sols et le climat. Ainsi, l'influence des trois essences les plus représentées dans l'ICP Forests (*F. sylvatica*, *P. abies*, *P. sylvestris*[2]) sur les flux de Mn est comparée en fonction du pH et de la température moyenne annuelle (Figure 6.11). Le matériau parental n'est pas inclus dans cette comparaison mais son influence est testée pour le matériau parental principal (n = 81), les dépôts glaciaires (Figure D.2). Le fait d'être sur le même matériau parental n'influence pas/peu la différence des flux intraspécifique.

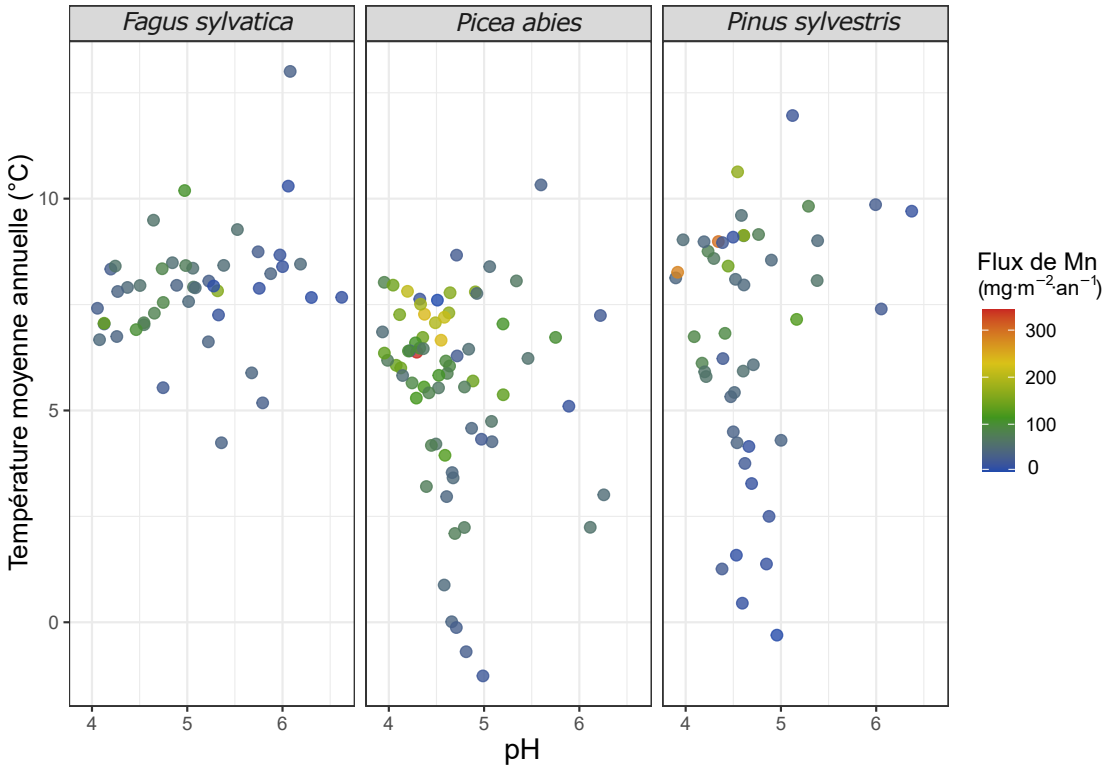


FIGURE 6.11 – Influence de *F. sylvatica* (n = 45), *P. abies* (n = 71) et *P. sylvestris* (n = 49) sur les flux de Mn par les pluviolessivats en fonction de la température et du pH.

Les trois essences présentent des différences de flux entre elles. Parmi les trois essences, *P. abies* a en moyenne les flux de Mn les plus élevés pour des pH et des températures équivalentes, suivi par *P. sylvestris* et *F. sylvatica*. L'ordre d'importance de flux observées précédemment (Figure 6.4) reste inchangée même lorsque l'on considère certains facteurs d'influence des flux de Mn (*e.g.* pH, température). Pour ce qui est des différences de flux au sein d'une même

2. La comparaison entre les trois essences dominantes restantes est moins consistante (Figure D.3).

essence, les trois essences font part de variations de flux pour des pH et des températures équivalentes. Toutefois, les variations de flux sont plus marquées pour *P. sylvestris* et *P. abies*. Ainsi, le lessivage foliaire, responsable de l'enrichissement des flux de Mn par les pluviolessivats, est influencé différemment par les essences. Tout comme pour les flux de Mn par les chutes de feuilles, cette comparaison reste une première approche exploratoire qui permet d'observer la présence de différences de flux de Mn intraspécifiques.

Chapitre 7 : Discussion générale

7.1 Influence environnementale sur le recyclage de Mn

Les principaux facteurs d'influence des flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats ont été identifiés parmi les 15 variables testées (Figure 7.1). Les facteurs communs aux deux flux, tels que la température (climat), agissent principalement sur la disponibilité de Mn dans les sols qui se reflètent entre autre par des variations du taux d'absorption de Mn.

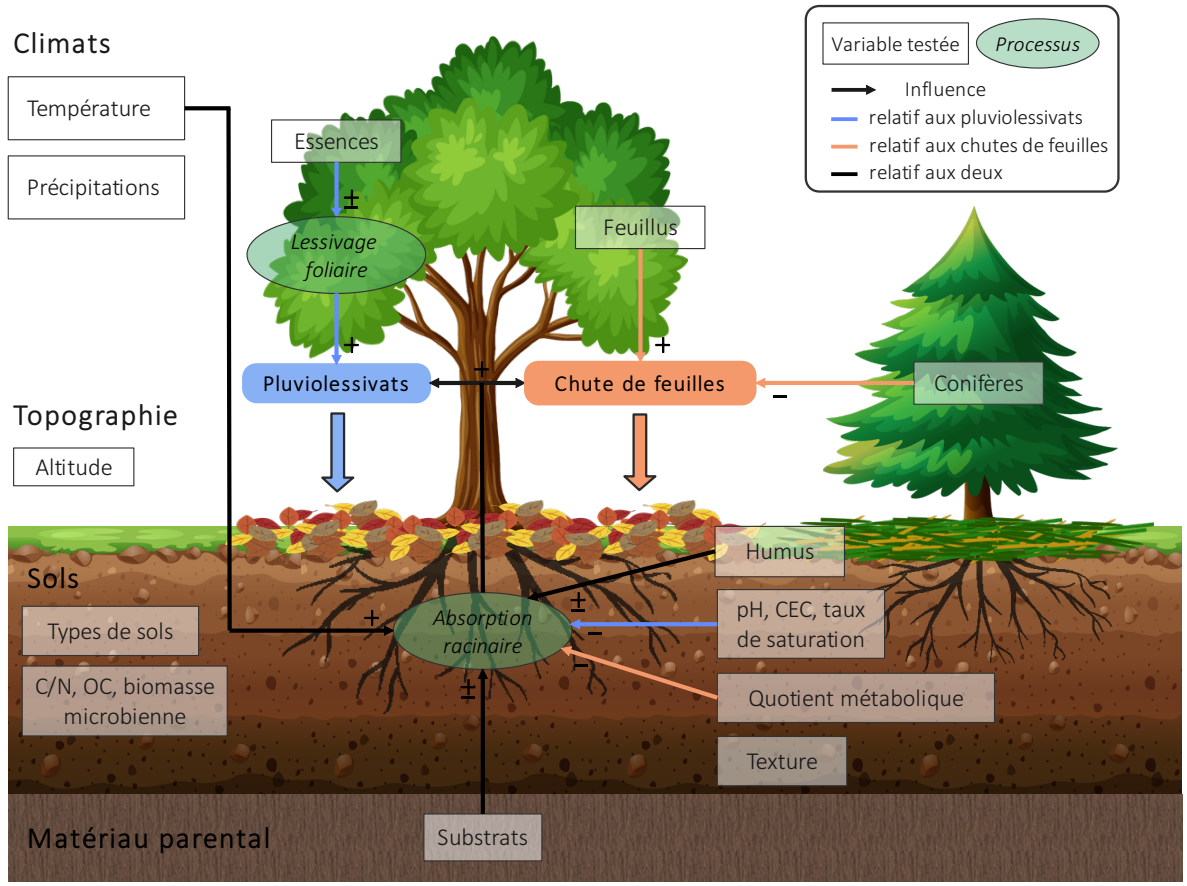


Figure 7.1 – Schéma récapitulatif des facteurs d'influence des flux de Mn par les pluviolessivats et les chutes de feuilles.

Pour ce qui est des facteurs d'influence spécifiques aux flux de Mn par les chutes de feuilles, l'activité biologique du sol (représentée par qO_2 et l'humus) est un indicateur de la quantité de Mn retournée par la litière foliaire puisqu'une faible activité biologique présente de plus faibles flux de Mn par les chutes de feuilles, et inversement. Une distinction de flux de Mn

entre conifères et feuillus est également observable uniquement pour les flux de Mn par les chutes de feuilles. Dès lors, on suppose que le type d'essence (feuillus ou conifères) conditionne le recyclage de Mn par les chutes de feuilles et que l'activité biologique du sol est un indicateur du type de végétation, et par conséquent du recyclage de Mn.

Du côté des facteurs d'influence spécifiques aux flux de Mn par les pluviolessivats, la chimie du sol (pH, CEC et taux de saturation en base), indicateur de la disponibilité de Mn dans les sols, prédit le mieux les flux de Mn. Le recyclage de Mn par pluviolessivats dépend intégralement du lessivage foliaire et par conséquent de la concentration en Mn disponible dans la végétation, qui est sujette à la disponibilité de Mn dans les sols.

7.2 Comparaison des flux de manganèse par les pluviolessivats et les chutes de feuilles

Les chutes de feuilles restituent plus de Mn que les pluviolessivats pour les quatre essences étudiées au sein de cinq pays européens [1] (Tableau 7.1). Soixante-neuf stations ont des flux par les chutes de feuilles et les pluviolessivats pour un total de quatre essences (Figure 7.2). Les rapports des flux moyens de Mn des chutes de feuilles sur les pluviolessivats montrent des différences interspécifiques. Les feuillus, *Quercus* sp. [2] (9,7) et *F. sylvatica* (11,3), ont des rapports supérieurs aux conifères, *P. abies* (4) et *P. sylvestris* (4,1). En effet, le feuillage des feuillus est plus riches en métaux (Ca, K, Mg, Mn, Zn) que les conifères (Richardson & Friedland, 2016), ce qui tire leur rapport vers le haut, en faveur des chutes de feuilles. Pour les pluviolessivats, on constate une hétérogénéité des flux de Mn entre les conifères et les feuillus.

Tableau 7.1 – Moyennes pondérées (± *RSD*) des flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats.

Essences	**Flux de Mn ($g \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$)**			
	Chutes de feuilles	**Années**[a]	**Pluviolessivats**	**Années**[a]
Feuillus				
Fagus sylvatica	0,597 ± 0,390	(86)	0,053 ± 0,033	(393)
Quercus petraea	0,509 ± 0,370	(35)	0,149 ± 0,168	(99)
Quercus robur			0,086 ± 0,056	(146)
Conifères				
Abies alba			0,079 ± 0,064	(93)
Picea abies	0,380 ± 0,270	(113)	0,096 ± 0,064	(837)
Pinus sylvestris	0,241 ± 0,170	(117)	0,058 ± 0,061	(476)

[a] Nombre d'années cumulées de données de flux de Mn.

1. Allemagne, Danemark, Finlande, République tchèque et Slovaquie.
2. Les flux de Mn par les pluviolessivats sont pondérés à l'essence (*Quercus petraea* et *robur*).

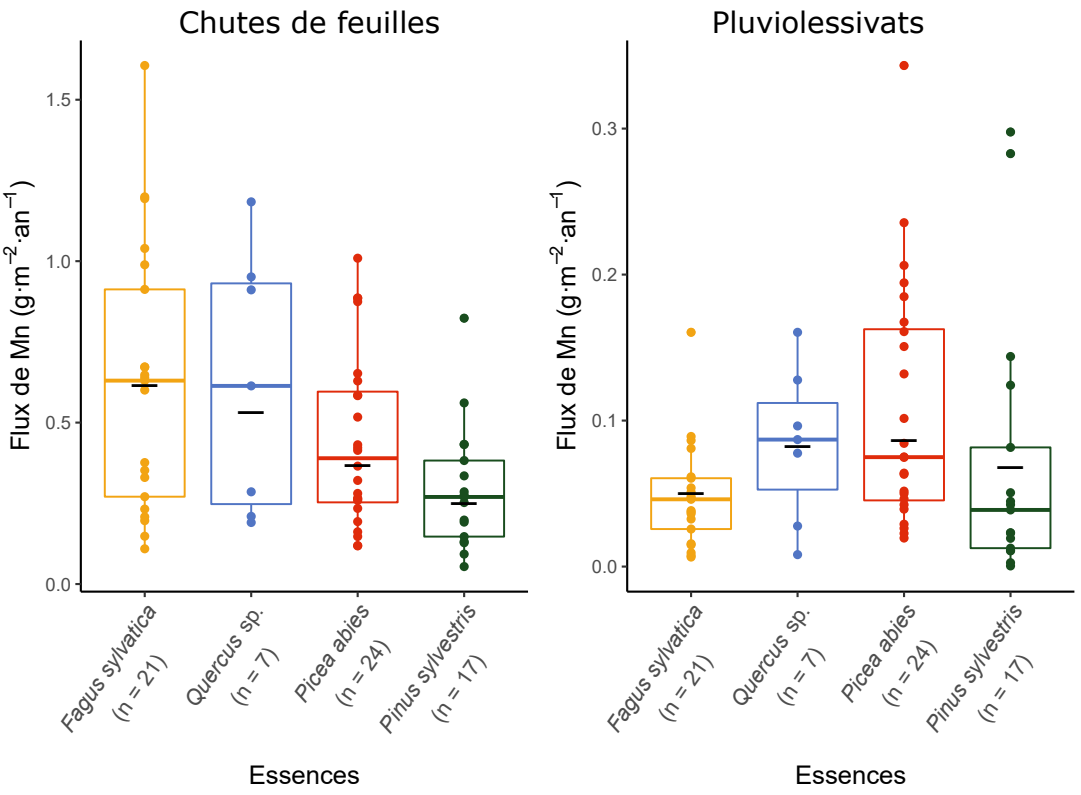


FIGURE 7.2 – Distribution des flux moyens de Mn par les chutes de feuille et les pluviolessivats selon les essences communes aux deux flux (n = 69). La barre noire représente la moyenne pondérée.

Une corrélation de 0,6 ($p < 0{,}001$) est obtenue entre les deux flux (Figure 7.3). Lorsqu'un des deux flux est élevé l'autre l'est généralement aussi, indiquant que le recyclage de Mn par ces deux flux est favorisé par les mêmes conditions. Le facteur d'influence commun aux deux flux de Mn n'est autre que le climat. Le recyclage semble facilité sur des climats océanique et continental et, à l'inverse, il est limité sur un climat subarctique (Figure E.1). En approfondissant cette corrélation au sein de chaque essence, on obtient l'ordre croissant de corrélation suivant : *P. abies* ($\rho = 0{,}64$; $p < 0{,}001$), *Quercus* sp. ($\rho = 0{,}68$; $p > 0{,}05$), *F. sylvatica* ($\rho = 0{,}80$; $p < 0{,}001$) et *P. sylvestris* ($\rho = 0{,}81$; $p < 0{,}001$). Les flux de Mn sont influencés différemment comme en témoignent les pentes des droites de régressions associées à chaque essence (Figure 7.3). La pente fait part de la relation existante entre les flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats. Plus une pente est élevée, plus les pluviolessivats s'enrichissent lorsque la restitution de Mn par les chutes de feuilles augmente, et inversément. Les conifères, *P. abies* ($m = 0{,}24$) et *P. sylvestris* ($m = 0{,}25$), ont des pentes plus fortes que les feuillus, *F. sylvatica* ($m = 0{,}07$) et *Quercus* sp. ($m = 0{,}12$). Les pentes suivent un ordre semblable lorsque le passage par l'origine n'est pas imposé à la régression linéaire (Figure E.2). Par conséquent, les pluviolessivats influence davantage la restitution de Mn chez les conifères comparés aux feuillus.

Pour les essences avec des flux moyens par les chutes de feuilles et les pluviolessivats, l'ordre croissant de restitution de Mn par les deux flux est le suivant : *P. sylvestris* ($0{,}300\ \mathrm{g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}}$) < *P. abies* ($0{,}476\ \mathrm{g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}}$) < *Quercus* sp. ($0{,}614\ \mathrm{g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}}$) < *F. sylvatica* ($0{,}650\ \mathrm{g{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}}$; Tableau 7.1).

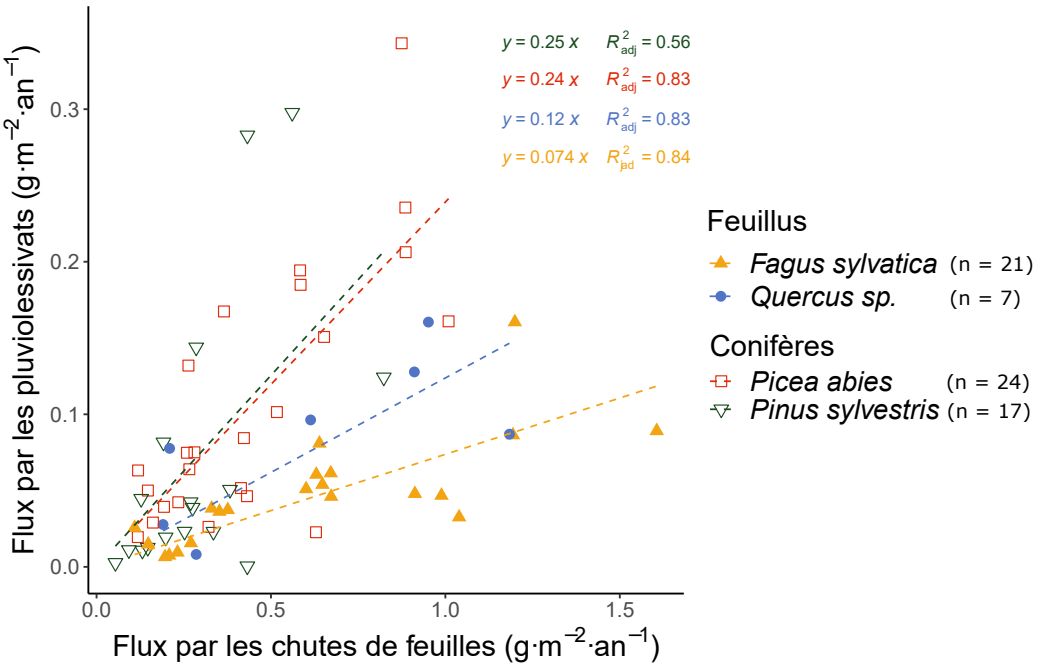


FIGURE 7.3 – Régressions linéaires passant par l'origine des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des flux de Mn par les chutes de feuilles pour les quatre essences communes aux deux flux.

7.3 Influence des essences sur le recyclage de Mn

Les essences forestières influencent différemment le recyclage de Mn, et plus particulièrement les deux flux majeurs de restitution de Mn au sol : les chutes de feuilles et les pluviolessivats. Le recyclage par les chutes de feuilles est la voie principale de restitution de Mn au sol pour les conifères et les feuillus. En revanche, l'intensité de la restitution de Mn dépend de l'essence. Le feuillage des feuillus est plus riche en métaux par rapport aux conifères, ce qui se caractérise par des flux en Mn plus élevés. L'ordre croissant de flux de Mn suivant est obtenu au sein des quatre essences étudiées pour les chutes de feuilles : *P. sylvestris* < *P. abies* < *Quercus* sp. < *F. sylvatica*.

Pour ce qui est des pluviolessivats, leur intensité de restitution de Mn dépend du lessivage foliaire de Mn. On suspecte que le lessivage foliaire est favorisé par les arbres lorsque leur teneur en Mn est élevée. Or, Mn est facilement absorbé par les plantes lorsqu'il se trouve sous des formes solubles, et donc disponibles, dans les sols. Kabata-Pendias et Pendias (2001) précise même que la teneur en Mn des plantes devrait être une fonction directe du pool de Mn soluble dans les sols. Les différences interspécifiques entre les conifères et les feuillus sont moins, voire pas du tout, prononcées. Pourtant, dans une forêt tempérée (États-Unis), les peuplements de conifères présentaient des réservoirs de métaux essentiels aux plantes (Ca, K, Mg, Mn et Zn) 30 à 50 % plus petits dans l'horizon organique que les peuplements de feuillus (Herndon et al., 2015). D'autres facteurs d'influence de la disponibilité de Mn dans les sols, tels que le matériau parental, peuvent expliquer cette hétérogénéité entre les conifères et les feuillus. L'ordre croissant de flux de Mn suivant est obtenu au sein des six essences étudiées pour les pluviolessivats : *F. sylvatica* < *P. sylvestris* < *A. alba* < *Q. robur* < *P. abies* < *Q. petraea*. Sur base de la corrélation entre les deux flux de Mn (ρ = 0,6), et au vu des flux plus élevés

par les chutes de feuilles chez les feuillus, on peut estimer l'ordre que prendrait les essences qui n'ont pas de données de flux par les chutes de feuilles. L'ordre croissant de flux de Mn pour les chutes de feuilles serait le suivant : *P. sylvestris* < *P. abies* < *A. alba* < *Q. robur* < *Q. petraea* < *F. sylvatica*. Cet ordre met en avant les essences qui recyclent activement Mn (feuillus) et celles qui ont un recyclage plus faible (conifères).

Dans une démarche d'adaptation face aux changements climatiques, le recyclage de Mn peut avoir à son échelle une influence sur les stocks de C dans le sol. Richardson et Friedland (2016) suspecte le recyclage de Mn par les plantes de contrôler la rétention du Mn dans les forêts. Herndon et al. (2015) précise que l'absorption de Mn par les plantes contribue à la rétention à long terme de Mn dans les forêts. Ainsi, nous suggérons d'adopter des essences qui minimisent le recyclage de Mn (*e.g. P. sylvestris*) car elles contribuent moins à la rétention de Mn dans les forêts, ce qui rend la décomposition des litières plus lentes. De cette façon, le contenu en lignine de la litière est moins décomposé et C est conservé dans les sols et non libéré dans l'atmosphère sous forme de CO_2.

Dans cette étude, l'influence des dépôts atmosphériques hors couverts sur les pluviolessivats n'est pas prise en compte. En effet, celle-ci est négligeable par rapport à l'enrichissement en Mn dans les pluviolessivats. Par exemple, Grosch et Schmitt (1985) rapportent que les ions Mn^{2+} dans les pluviolessivats sont enrichis de 24 à 70 fois par rapport au dépôt hors couvert pour *P. abies*. Toutefois, il existe des sources ponctuelles de pollution en Mn et celles-ci peuvent expliquer les flux de Mn particulièrement élevées dans les pluviolessivats (>600 $mg{\cdot}m^{-2}{\cdot}an^{-1}$; Figure 6.2). Ensuite, les GLM et les corrélations sont également biaisés puisqu'ils ne sont pas pondérés à la durée de mesures des flux de Mn. On retient quand même que le GLM reste une méthode d'approche intéressante et différente des corrélations même s'ils sont basés sur les corrélations à proprement dites lors de leur conception. La méthodologie de conception du GLM est également limitée car tout le jeu de données est utilisé pour concevoir le modèle, ce qui ne permet pas par la suite de tester la performance de prédiction sur le reste des données. Une éventuelle piste future serait de tester les données de flux sur des périodes identiques (par exemple, 1 mois, 6 mois, 1 an) pour parer le biais induit par le regroupement des données de flux de Mn qui ne sont pas pondérés dans les GLM.

Chapitre 8 : Conclusion et perspectives

Dans le but d'évaluer l'évolution du stockage potentiel de C dans les sols forestiers d'Europe lors d'une modification des essences, cette étude porte sur le recyclage de Mn, élément qui influence la décomposition des litières et donc la dynamique de C. L'objectif de ce mémoire est d'évaluer l'influence spécifique des essences forestières sur le recyclage de Mn *via* les flux de Mn par les chutes de feuilles et les pluviolessivats tout en considérant les variables environnementales telles que le climat et le type de sol. Pour ce faire, la base de données ICP Forests, contenant un large jeu de données sur l'écologie et la géochimie des forêts d'Europe, est utilisée afin de déterminer les flux de Mn d'intérêt. Six essences sont étudiées dont trois feuillus (*Fagus sylvatica*, *Quercus petraea* et *Quercus robur*) et trois conifères (*Abies alba*, *Picea abies* et *Pinus sylvestris*).

Nous constatons que les essences forestières influencent différemment le recyclage de Mn *via* les chutes de feuilles et les pluviolessivats. La quantité de Mn restituée par la litière foliaire au sein des essences, dépendant du type d'essence (feuillus et conifères) et du climat, suit l'ordre décroissant suivant : *F. sylvatica* > *Quercus* sp. > *P. abies* > *P. sylvestris*. Pour la restitution de Mn par les pluviolessivats, ce sont les paramètres chimiques du sol, indicateur de la disponibilité de Mn dans les sols, couplée au climat et au matériau parental, qui expliquent les variations de flux au sein des essences. L'ordre décroissant de flux de Mn suivant est ainsi obtenu au sein des six essences étudiées pour les pluviolessivats : *Q. petraea* > *P. abies* > *Q. robur* > *A. alba* > *P. sylvestris* > *F. sylvatica*. Pour les quatre essences qui possèdent des données pour les deux flux (*F. sylvatica*, *Quercus* sp., *P. abies* et *P. sylvestris*), la restitution de Mn par les essences forestières prédomine dans les chutes de feuilles. Entre ces essences, la quantité annuelle de Mn retournée au sol par le recyclage de Mn est supérieure pour les feuillus qui présentent des flux moyens de Mn par les chutes de feuilles près de deux fois supérieurs aux conifères. Ainsi, le recyclage de Mn au sein des essences suit l'ordre décroissant suivant : *F. sylvatica* > *Quercus* sp. > *P. abies* > *P. sylvestris*. De plus, les deux flux de Mn sont globalement corrélés, ainsi qu'au sein de trois des quatre essences qui possèdent les deux flux, indiquant que le recyclage de Mn par ces deux flux est favorisé par les mêmes conditions (*i.e.* sur des climats océanique et continental). Cette étude évalue les différences de recyclage de Mn entre les différentes essences et au sein d'une même essence en Europe, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de l'influence de l'essence forestière sur le cycle biogéochimique de Mn dans les écosystèmes forestiers.

Toutefois, quelques contraintes et limites dans l'étude nous poussent à rester critique face à certains points. Certes, le regroupement des flux de Mn par les pluviolessivats et les chutes de

feuilles rend les flux plus fiables au détriment de la robustesse des traitements statistiques (par exemple, les boxplots et les tests de différences significatives) qui ne considèrent pas la durée mais le nombre de flux, lequel est par conséquent bien plus faible.
À l'avenir, il serait judicieux de prendre en compte d'autres facteurs d'influence des flux de Mn, tels que des variables biomorphologiques (*e.g.* santé, âge, état de la couronne des arbres, *etc.* : données disponibles dans l'ICP Forests) propres aux essences pour évaluer si celles-ci expliquent de tels écarts de flux au sein de la même essence. Pour ce qui est des variations de flux de Mn interspécifiques, il serait intéressant d'intégrer une dimension spécifique à la chimie des sols centrée notamment sur les interactions avec d'autres éléments (Cu, Fe, Zn) qui agissent sur la disponibilité de Mn dans les sols. Il est également recommandé de prendre en considération les dépôts hors couverts dans le calcul des flux de Mn par les pluviolessivats pour évaluer la présence potentielle de pollution atmosphérique qui induirait une surestimation des flux. Une autre piste potentielle serait d'étudier l'influence de la composition chimique des dépôts (*e.g.* pH, concentrations en autres éléments) sur les concentrations de Mn dans les pluviolessivats au sein des différentes essences forestières.

Bibliographie

Alejandro, S., S. Höller, B. Meier et E. Peiter (2020). « Manganese in Plants : From Acquisition to Subcellular Allocation ». *Frontiers in Plant Science* 11. DOI : 10.3389/fpls.2020.00300.

Alloway, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Springer Science & Business Media. 368 p.

Alvera, B. (1976). « Contribution to the study of the interception of atmospheric precipitation in the pine-wood of San Juan de la Pena ». *Publicaciones del Centro Pirenaico de Biologia Experimental* 7, p. 95-100.

Anderson, R. C., O. L. Loucks et A. M. Swain (1969). « Herbaceous Response to Canopy Cover, Light Intensity, and Throughfall Precipitation in Coniferous Forests ». *Ecology* 50.2, p. 255-263. DOI : 10.2307/1934853.

Anderson, T.-H. et K. H. Domsch (1985). « Determination of ecophysiological maintenance carbon requirements of soil microorganisms in a dormant state ». *Biology and Fertility of Soils* 1.2, p. 81-89. DOI : 10.1007/BF00255134.

Aponte, C., L. V. García et T. Marañón (2012). « Tree Species Effect on Litter Decomposition and Nutrient Release in Mediterranean Oak Forests Changes Over Time ». *Ecosystems* 15.7, p. 1204-1218. DOI : 10.1007/s10021-012-9577-4.

Avila, A. et A. Rodrigo (2004). « Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment ». *Atmospheric Environment* 38.2, p. 171-180. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2003.09.067.

Ballabio, C., P. Panagos et L. Monatanarella (2016). « Mapping topsoil physical properties at European scale using the LUCAS database ». *Geoderma* 261, p. 110-123. DOI : 10.1016/j.geoderma.2015.07.006.

Barbati, A., P. Corona et M. Marchetti (2007). « A forest typology for monitoring sustainable forest management : The case of European Forest Types ». *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology* 141.1, p. 93-103. DOI : 10.1080/11263500601153842.

Beck, H. E., N. E. Zimmermann, T. R. McVicar, N. Vergopolan, A. Berg et E. F. Wood (2018). « Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution ». *Scientific Data* 5.1, p. 180214. DOI : 10.1038/sdata.2018.214.

Berg, B., M. P. Davey, A. De Marco, B. Emmett, M. Faituri, S. E. Hobbie, M.-B. Johansson, C. Liu, C. McClaugherty, L. Norell, F. A. Rutigliano, L. Vesterdal et A. Virzo De Santo (2010). « Factors influencing limit values for pine needle litter decomposition : a synthesis for boreal and temperate pine forest systems ». *Biogeochemistry* 100.1, p. 57-73. DOI : 10.1007/s10533-009-9404-y.

Berg, B., K. T. Steffen et C. McClaugherty (2007). « Litter decomposition rate is dependent on litter Mn concentrations ». *Biogeochemistry* 82.1, p. 29-39. DOI : 10.1007/s10533-006-9050-6.

Berg, B. et G. Ekbohm (1991). « Litter mass-loss rates and decomposition patterns in some needle and leaf litter types. Long-term decomposition in a Scots pine forest. VII ». *Canadian Journal of Botany* 69.7, p. 1449-1456. DOI : 10.1139/b91-187.

Berg, B., B. Erhagen, M.-B. Johansson, M. Nilsson, J. Stendahl, F. Trum et L. Vesterdal (2015). « Manganese in the litter fall-forest floor continuum of boreal and temperate pine and spruce forest ecosystems – A review ». *Forest Ecology and Management* 358, p. 248-260. DOI : 10.1016/j.foreco.2015.09.021.

Berg, T., O. Røyset et E. Steinnes (1994). « Trace elements in atmospheric precipitation at Norweigan background stations (1989–1990) measured by ICP-MS ». *Atmospheric Environment* 28.21, p. 3519-3536. DOI : 10.1016/1352-2310(94)90009-4.

Bertrand, R., J. Lenoir, C. Piedallu, G. Riofrío-Dillon, P. de Ruffray, C. Vidal, J.-C. Pierrat et J.-C. Gégout (2011). « Changes in plant community composition lag behind climate warming in lowland forests ». *Nature* 479.7374, p. 517-520. DOI : 10.1038/nature10548.

Binkley, D. (1986). *Forest Nutrition Management*. John Wiley & Sons. 308 p.

Bozdogan, H. (1987). « Model selection and Akaike's Information Criterion (AIC) : The general theory and its analytical extensions ». *Psychometrika* 52.3, p. 345-370. DOI : 10.1007/BF02294361.

Briggs, R. D. (2004). « The Forest Floor ». *Encyclopedia of Forest Sciences*. Oxford : Elsevier, p. 1223-1227. DOI : 10.1016/B0-12-145160-7/00241-6.

Brown, T. L. et H. Lemay (1981). *Chemistry : the central science*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall. 655 p.

Bryant, M. L., S. Bhat et J. M. Jacobs (2005). « Measurements and modeling of throughfall variability for five forest communities in the southeastern US ». *Journal of Hydrology* 312.1, p. 95-108. DOI : 10.1016/j.jhydrol.2005.02.012.

Burnell, J. N. (1988). « The Biochemistry of Manganese in Plants ». *Manganese in Soils and Plants*. Sous la dir. de R. D. Graham, R. J. Hannam et N. C. Uren. Dordrecht : Springer Netherlands, p. 125-137. DOI : 10.1007/978-94-009-2817-6_10.

Carnol, M. et M. Bazgir (2013). « Nutrient return to the forest floor through litter and throughfall under 7 forest species after conversion from Norway spruce ». *Forest Ecology and Management* 309, p. 66-75.

Caudullo, G., W. Tinner et D. de Rigo (2016). « Picea abies in Europe : distribution, habitat, usage and threats ». *European Atlas of Forest Tree Species*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, pp. e012300+.

Choat, B., S. Jansen, T. J. Brodribb, H. Cochard, S. Delzon, R. Bhaskar, S. J. Bucci, T. S. Feild, S. M. Gleason, U. G. Hacke, A. L. Jacobsen, F. Lens, H. Maherali, J. Martínez-Vilalta, S. Mayr, M. Mencuccini, P. J. Mitchell, A. Nardini, J. Pittermann, R. B. Pratt, J. S. Sperry, M. Westoby, I. J. Wright et A. E. Zanne (2012). « Global convergence in the vulnerability of forests to drought ». *Nature* 491.7426, p. 752-755. DOI : 10.1038/nature11688.

Clarkson, D. T. (1988). « The Uptake and Translocation of Manganese by Plant Roots ». *Manganese in Soils and Plants*. Sous la dir. de R. D. Graham, R. J. Hannam et N. C. Uren. T. 33. Developments in Plant and Soil Sciences. Dordrecht : Springer, p. 101-111. DOI : 10.1007/978-94-009-2817-6_8.

Conyers, M. K., N. C. Uren, K. R. Helyar, G. J. Poile et B. R. Cullis (1997). « Temporal variation in soil acidity ». *Soil Research* 35.5, p. 1115-1130. DOI : 10.1071/s97022.

Davey, M. P., B. Berg, B. A. Emmett et P. Rowland (2007). « Decomposition of oak leaf litter is related to initial litter Mn concentrations ». *Canadian Journal of Botany* 85.1, p. 16-24. DOI : 10.1139/b06-150.

Davidson, C. I. et Y.-L. Wu (1990). « Dry Deposition of Particles and Vapors ». *Acidic Precipitation : Sources, Deposition, and Canopy Interactions*. Sous la dir. de S. E. Lindberg, A. L. Page et S. A. Norton. T. 3. Advances in Environmental Science. New York, NY : Springer, p. 103-216. DOI : 10.1007/978-1-4612-4454-7_5.

De Marco, A., R. Spaccini, P. Vittozzi, F. Esposito, B. Berg et A. Virzo De Santo (2012). « Decomposition of black locust and black pine leaf litter in two coeval forest stands on Mount Vesuvius and dynamics of organic components assessed through proximate analysis and NMR spectroscopy ». *Soil Biology and Biochemistry* 51, p. 1-15. DOI : 10.1016/j.soilbio.2012.03.025.

De Schrijver, A., L. Nachtergale, J. Staelens, S. Luyssaert et L. De Keersmaeker (2004). « Comparison of throughfall and soil solution chemistry between a high-density Corsican pine stand and a naturally regenerated silver birch stand ». *Environmental Pollution* 131.1, p. 93-105. DOI : 10.1016/j.envpol.2004.01.019.

De Troch, R. (2020). *Rapport climatique 2020 : De l'information aux services climatiques*. Bruxelles : IRM - Institut Royal Météorologique, p. 89.

Dou, C.-M., X.-P. Fu, X.-C. Chen, J.-Y. Shi et Y.-X. Chen (2009). « Accumulation and detoxification of manganese in hyperaccumulator Phytolacca americana ». *Plant Biology (Stuttgart, Germany)* 11.5, p. 664-670. DOI : 10.1111/j.1438-8677.2008.00163.x.

Draaijers, G. P. J., R. van Ek et R. Meijers (1992). « Research on the impact of forest stand structure on atmospheric deposition ». *Environmental Pollution*. Physical and Chemical Processes in Acidic Deposition 2 Networks, Models and Mechanisms 75.2, p. 243-249. DOI : 10.1016/0269-7491(92)90046-D.

Durrant, T. H., D. De Rigo et G. Caudullo (2016a). « Fagus sylvatica in Europe : distribution, habitat, usage and threats ». *European Atlas of Forest Tree Species*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, pp. e012b90+.

Durrant, T. H., D. De Rigo et G. Caudullo (2016b). « Pinus sylvestris in Europe : distribution, habitat, usage and threats ». *European Atlas of Forest Tree Species*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, pp. e016b94+.

Eaton, E., G. Caudullo, S. Oliveira et D. de Rigo (2016). « Quercus robur and Quercus petraea in Europe : distribution, habitat, usage and threats ». *European Atlas of Forest Tree Species*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, pp. e01c6df+.

European Commission et Joint Research Centre (2022). *European atlas of forest tree species*. Sous la dir. de G. Caudullo, J. San-Miguel-Ayanz, D. De Rigo, A. Mauri et T. Houston Durrant. DOI : doi/10.2760/776635.

Fernando, D. R., E. J. Bakkaus, N. Perrier, A. J. M. Baker, I. E. Woodrow, G. N. Batianoff et R. N. Collins (2006). « Manganese accumulation in the leaf mesophyll of four tree species : a PIXE/EDAX localization study ». *New Phytologist* 171.4, p. 751-758. DOI : 10.1111/j.1469-8137.2006.01783.x.

Fernando, D. R. et J. P. Lynch (2015). « Manganese phytotoxicity : new light on an old problem ». *Annals of Botany* 116.3, p. 313-319. DOI : 10.1093/aob/mcv111.

Ferretti, M., R. Fisher, V. Mues, O. Granke, M. Lorenz, W. Seidling et M. Nicolas (2020). *Part II : Basic Design Principles for the ICP Forests Monitoring Networks*. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Eberswalde (Germany) : Thünen Institute of Forest Ecosystems, p. 33.

Fick, S. E. et R. J. Hijmans (2017). « WorldClim 2 : new 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas ». *International Journal of Climatology* 37.12, p. 4302-4315. DOI : 10.1002/joc.5086.

Forest condition in Europe (2011). *Forest condition in Europe : 2011 technical report of ICP Forests and FutMon*. Work report of the Institute for World Forestry 2011/1. Hamburg : Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry et Fisheries.

Führs, H., C. Behrens, S. Gallien, D. Heintz, A. Van Dorsselaer, H.-P. Braun et W. J. Horst (2010). « Physiological and proteomic characterization of manganese sensitivity and tolerance in rice (Oryza sativa) in comparison with barley (Hordeum vulgare) ». *Annals of Botany* 105.7, p. 1129-1140. DOI : 10.1093/aob/mcq046.

Gandois, L., E. Tipping, C. Dumat et A. Probst (2010). « Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems : Speciation in throughfall ». *Atmospheric Environment* 44.6, p. 824-833. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2009.11.028.

Ghanem, I., M. M. El-Gabaly, M. N. Hassan et V. Tadros (1971). « Effect of organic materials addition on transformation of added manganese dioxide to alkali calcareous soils ». *Plant and Soil* 34.1, p. 653-661. DOI : 10.1007/BF01372820.

Gilkes, R. J. et R. M. McKenzie (1988). « Geochemistry and Mineralogy of Manganese in Soils ». *Manganese in Soils and Plants : Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' held at the Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event*. Sous la dir. de R. D. Graham, R. J. Hannam et N. C. Uren. Dordrecht : Springer Netherlands, p. 23-35. DOI : 10.1007/978-94-009-2817-6_3.

Goldich, S. S. (1938). « A Study in Rock-Weathering ». *The Journal of Geology* 46.1, p. 17-58. DOI : 10.1086/624619.

Grosch, S. et G. Schmitt (1985). « Messungen des atmospharischen Eintrags von Spurenelementen in Waldgebieten ». *Waldschaden : Einflussfaktoren und ihre Bewertung : Kolloquium Goslar*. VDI Bericht 560, p. 313-332.

Grygo-Szymanko, E., A. Tobiasz et S. Walas (2016). « Speciation analysis and fractionation of manganese : A review ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 80, p. 112-124. DOI : 10.1016/j.trac.2015.09.010.

Hansen, K., L. Vesterdal, I. K. Schmidt, P. Gundersen, L. Sevel, A. Bastrup-Birk, L. B. Pedersen et J. Bille-Hansen (2009). « Litterfall and nutrient return in five tree species in a common garden experiment ». *Forest Ecology and Management*. Traditional forest-related knowledge in Asia 257.10, p. 2133-2144. DOI : 10.1016/j.foreco.2009.02.021.

Hättenschwiler, S., A. V. Tiunov et S. Scheu (2005). « Biodiversity and Litter Decomposition in Terrestrial Ecosystems ». *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 36.1, p. 191-218. DOI : 10.1146/annurev.ecolsys.36.112904.151932.

Heal, K. V., P. E. Kneale et A. T. McDonald (2002). « Manganese in runoff from upland catchments : temporal patterns and controls on mobilization ». *Hydrological Sciences Journal* 47.5, p. 769-780. DOI : 10.1080/02626660209492979.

Hebbern, C. A., P. Pedas, J. K. Schjoerring, L. Knudsen et S. Husted (2005). « Genotypic differences in manganese efficiency : field experiments with winter barley (Hordeum vulgare L.) » *Plant and Soil* 272.1, p. 233-244. DOI : 10.1007/s11104-004-5048-9.

Heenan, D. P. et L. C. Campbell (1980). « Transport and distribution of manganese in two cultivars of soybean (Glycine max (L.) Merr.) » *Australian Journal of Agricultural Research* 31.5, p. 943-949. DOI : 10.1071/ar9800943.

Heim, A. et B. Frey (2004). « Early stage litter decomposition rates for Swiss forests ». *Biogeochemistry* 70.3, p. 299-313. DOI : 10.1007/s10533-003-0844-5.

Heinrichs, H. et R. Mayer (1977). « Distribution and Cycling of Major and Trace Elements in Two Central European Forest Ecosystems ». *Journal of Environmental Quality* 6.4, p. 402-407. DOI : 10.2134/jeq1977.00472425000600040014x.

Heinrichs, H. et R. Mayer (1980). « The Role of Forest Vegetation in the Biogeochemical Cycle of Heavy Metals ». *Journal of Environmental Quality* 9.1, p. 111-118. DOI : 10.2134/jeq1980.00472425000900010025x.

Herndon, E. M., L. Jin, D. M. Andrews, D. M. Eissenstat et S. L. Brantley (2015). « Importance of vegetation for manganese cycling in temperate forested watersheds ». *Global Biogeochemical Cycles* 29.2, p. 160-174. DOI : 10.1002/2014GB004858.

Herndon, E. M., C. E. Martínez et S. L. Brantley (2014). « Spectroscopic (XANES/XRF) characterization of contaminant manganese cycling in a temperate watershed ». *Biogeochemistry* 121.3, p. 505-517. DOI : 10.1007/s10533-014-0018-7.

Hillel, D., J. H. Hatfield, D. S. Powlson, C. Rosenzweig, K. M. Scow, M. J. Singer et D. L. Sparks, éd. (2005). *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Amsterdam : Elsevier/Academic Press.

Hiltbrunner, E. et W. Flückiger (1996). « Manganese deficiency of silver fir trees (Abies alba) at a reforested site in the Jura mountains, Switzerland : aspects of cause and effect ». *Tree Physiology* 16.11, p. 963-975. DOI : 10.1093/treephys/16.11-12.963.

Hofrichter, M. (2002). « Review : lignin conversion by manganese peroxidase (MnP) ». *Enzyme and Microbial Technology*. Recent Advances in Lignin Biodegradation 30.4, p. 454-466. DOI : 10.1016/S0141-0229(01)00528-2.

Houtz, R. L., R. O. Nable et G. M. Cheniae (1988). « Evidence for Effects on the in Vivo Activity of Ribulose-Bisphosphate Carboxylase/Oxygenase during Development of Mn Toxicity in Tobacco 1 ». *Plant Physiology* 86.4, p. 1143-1149. DOI : 10.1104/pp.86.4.1143.

Howe, P. D., H. M. Malcolm, S. Dobson, World Health Organization et International Programme on Chemical Safety (2004). *Manganese and its compounds : environmental aspects*. 63. World Health Organization. 63 p.

Hutchinson, I. et M. C. Roberts (1981). « Vertical Variation in Stemflow Generation ». *Journal of Applied Ecology* 18.2, p. 521-527. DOI : 10.2307/2402413.

Iroumé, A. et A. Huber (2002). « Comparison of interception losses in a broadleaved native forest and a Pseudotsuga menziesii (Douglas fir) plantation in the Andes Mountains of southern Chile ». *Hydrological Processes* 16.12, p. 2347-2361. DOI : 10.1002/hyp.1007.

Jenks, G. F. (1967). « The data model concept in statistical mapping ». *International yearbook of cartography* 7, p. 186-190.

Johansson, M.-B., B. Berg et V. Meentemeyer (1995). « Litter mass-loss rates in late stages of decomposition in a climatic transect of pine forests. Long-term decomposition in a Scots pine forest. IX. » *Canadian Journal of Botany* 73.10, p. 1509-1521. DOI : 10.1139/b95-163.

Johnson, R. C. (1990). « The interception, throughfall and stemflow in a forest in Highland Scotland and the comparison with other upland forests in the U.K. » *Journal of Hydrology* 118.1, p. 281-287. DOI : 10.1016/0022-1694(90)90263-W.

Jones, A., O. Fernandez-Ugalde et S. Scarpa (2020). *LUCAS 2015 Topsoil Survey. Presentation of dataset and results*. JRC technical reports, EUR 30332 EN, JRC121325. Luxembourg : Office of the European Union. DOI : 10.2760/616084.

Jung, K., S. X. Chang et M. A. (Arshad (2011). « Effects of canopy–deposition interaction on H+ supply to soils in Pinus banksiana and Populus tremuloides ecosystems in the Athabasca oil sands region in Alberta, Canada ». *Environmental Pollution*. Adaptation of Forest Ecosystems to Air Pollution and Climate Change 159.5, p. 1327-1333. DOI : 10.1016/j.envpol.2011.01.012.

Kabata-Pendias, A. et H. Pendias (2001). *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, Fla : CRC Press. 413 p.

Keiluweit, M., P. Nico, M. E. Harmon, J. Mao, J. Pett-Ridge et M. Kleber (2015). « Long-term litter decomposition controlled by manganese redox cycling ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.38, E5253-E5260. DOI : 10.1073/pnas.1508945112.

Klotzbücher, T., K. Kaiser, G. Guggenberger, C. Gatzek et K. Kalbitz (2011). « A new conceptual model for the fate of lignin in decomposing plant litter ». *Ecology* 92.5, p. 1052-1062. DOI : 10.1890/10-1307.1.

Knulst, J. C. (2004). « Ratio between throughfall and open-field bulk precipitation used for quality control in deposition monitoring ». *Atmospheric Environment* 38.29, p. 4869-4878. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2004.05.015.

Kowalska, A., A. Astel, A. Boczoń et Ż. Polkowska (2016). « Atmospheric deposition in coniferous and deciduous tree stands in Poland ». *Atmospheric Environment* 133, p. 145-155. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2016.03.033.

Kozlowski, T. T. et S. G. Pallardy (1997). *Growth Control in Woody Plants*. Second Edition. Elsevier. 658 p.

Kramer, P. J. et J. S. Boyer (1995). *Water relations of plants and soils*. Academic press.

Levia, D. F., R. F. Keim, D. E. Carlyle-Moses et E. E. Frost (2011). « Throughfall and Stemflow in Wooded Ecosystems ». *Forest Hydrology and Biogeochemistry : Synthesis of Past Research and Future Directions*. Ecological Studies. Dordrecht : Springer Netherlands, p. 425-443. DOI : 10.1007/978-94-007-1363-5_21.

Li, C., P. Wang, N. W. Menzies, E. Lombi et P. M. Kopittke (2017). « Effects of changes in leaf properties mediated by methyl jasmonate (MeJA) on foliar absorption of Zn, Mn and Fe ». *Annals of Botany* 120.3, p. 405-415. DOI : 10.1093/aob/mcx063.

Li, J., D. d. Richter, A. Mendoza et P. Heine (2008). « Four-Decade Responses of Soil Trace Elements to an Aggrading Old-Field Forest : B, Mn, Zn, Cu, and Fe ». *Ecology* 89.10, p. 2911-2923. DOI : 10.1890/07-1381.1.

Lindberg, S. E., R. C. Harriss et R. R. Turner (1982). « Atmospheric Deposition of Metals to Forest Vegetation ». *Science* 215.4540, p. 1609-1611. DOI : 10.1126/science.215.4540.1609.

Ljungström, M. et B. Nihlgård (1995). « Effects of lime and phosphate additions on nutrient status and growth of beech (Fagus sylvatica L.) seedlings ». *Forest Ecology and Management* 74.1, p. 133-148. DOI : 10.1016/0378-1127(94)03494-H.

Longnecker, N. E., N. E. Marcar et R. D. Graham (1991). « Increased manganese content of barley seeds can increase grain yield in manganese-deficient conditions ». *Australian Journal of Agricultural Research* 42.7, p. 1065-1074. DOI : 10.1071/ar9911065.

Lovett, G. M. et S. E. Lindberg (1984). « Dry Deposition and Canopy Exchange in a Mixed Oak Forest as Determined by Analysis of Throughfall ». *Journal of Applied Ecology* 21.3, p. 1013-1027. DOI : 10.2307/2405064.

Mahendrappa, M. K. (1990). « Partitioning of rainwater and chemicals into throughfall and stemflow in different forest stands ». *Forest Ecology and Management*. Management of water and nutrient relations to increase forest growth 30.1, p. 65-72. DOI : 10.1016/0378-1127(90)90127-W.

Masson, G. (2005). *Autécologie des essences forestières : Autécologie*. Lavoisier-Tec & Doc.

McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. New York : Oxford University Press. 416 p.

Meentemeyer, V. (1978). « Macroclimate and Lignin Control of Litter Decomposition Rates ». *Ecology* 59.3, p. 465-472. DOI : 10.2307/1936576.

Meier, I. C., C. Leuschner et D. Hertel (2005). « Nutrient return with leaf litter fall in Fagus sylvatica forests across a soil fertility gradient ». *Plant Ecology* 177.1, p. 99-112. DOI : 10.1007/s11258-005-2221-z.

Molnár, A., E. Mészáros, K. Polyák, I. Borbély-Kiss, E. Koltay, G. Szabó et Z. Horváth (1995). « Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary ». *Atmospheric Environment* 29.15, p. 1821-1828. DOI : 10.1016/1352-2310(95)00064-6.

Moore, R., R. Winkler, D. Carlyle-Moses, D. Spittlehouse, T. Giles, J. Phillips, J. Leach, B. Eaton, P. Owens, E. Petticrew et al. (2008). « Watershed response to the McLure forest

fire : presentation summaries from the Fishtrap Creek workshop, March 2008 ». *Streamline Watershed Management Bulletin* 12.1, p. 1-11.

Mosello, R., M. C. Brizzio, D. Kotzias, A. Marchetto, D. Rembges et G. Tartari (2002). « The chemistry of atmospheric deposition in Italy in the framework of the National Programme for Forest Ecosystems Control (CONECOFOR) ». *Journal of Limnology* 61.1, p. 77. DOI : 10.4081/jlimnol.2002.s1.77.

Nadaska, G., J. Lesny et I. Michalik (2010). « Environmental aspects of manganese chemistry ». *Hungarian Journal of Sciences* ENV-100702-A, p. 16.

Navrátil, T., J. B. Shanley, P. Skřivan, P. Krám, M. Mihaljevič et P. Drahota (2007). « Manganese Biogeochemistry in a Central Czech Republic Catchment ». *Water, Air, and Soil Pollution* 186.1, p. 149-165. DOI : 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, and Soil Pollution* 60.3, p. 209-230. DOI : 10.1007/BF00282624.

Nriagu, J. O. (1990). « Global Metal Pollution : Poisoning the Biosphere ? » *Environment : Science and Policy for Sustainable Development* 32.7, p. 7-33. DOI : 10.1080/00139157.1990.9929037.

Ogle, D. H., J. C. Doll, P. Wheeler et A. Dinno (2022). *FSA : Fisheries Stock Analysis*.

Päivänen, J. (1974). « Nutrient removal from Scots pine canopy on drained peatland by rain ». *Acta Forestalia Fennica* 139. DOI : 10.14214/aff.7573.

Panagos, P., M. Van Liedekerke, A. Jones et L. Montanarella (2012). « European Soil Data Centre : Response to European policy support and public data requirements ». *Land Use Policy* 29.2, p. 329-338. DOI : 10.1016/j.landusepol.2011.07.003.

Parker, G. G. (1983). « Throughfall and Stemflow in the Forest Nutrient Cycle ». *Advances in Ecological Research*. T. 13. Academic Press, p. 57-133. DOI : 10.1016/S0065-2504(08)60108-7.

Petty, W. H. et S. E. Lindberg (1990). « An intensive 1-month investigation of trace metal deposition and throughfall at a mountain spruce forest ». *Water, Air, and Soil Pollution* 53.3, p. 213-226. DOI : 10.1007/BF00170738.

Pfeffer, P. E., S.-I. Tu, W. V. Gerasimowicz et J. R. Cavanaugh (1986). « In Vivo31P NMR Studies of Corn Root Tissue and Its Uptake of Toxic Metals ». *Plant Physiology* 80.1, p. 77-84. DOI : 10.1104/pp.80.1.77.

Post, J. E. (1999). « Manganese oxide minerals : crystal structures and economic and environmental significance ». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96.7, p. 3447-3454. DOI : 10.1073/pnas.96.7.3447.

Potter, C. S. (1991). « Nutrient leaching from Acerrubrum leaves by experimental acid rainfall ». *Canadian Journal of Forest Research* 21.2, p. 222-229. DOI : 10.1139/x91-027.

Pregitzer, K. et J. King (2005). « Effects of Soil Temperature on Nutrient Uptake ». *Nutrient Acquisition by Plants : An Ecological Perspective*. T. 181, p. 277-310. DOI : 10.1007/3-540-27675-0_10.

Prescott, C. E. (2002). « The influence of the forest canopy on nutrient cycling ». *Tree Physiology* 22.15, p. 1193-1200. DOI : 10.1093/treephys/22.15-16.1193.

Prescott, C. E. (2010). « Litter decomposition : what controls it and how can we alter it to sequester more carbon in forest soils ? » *Biogeochemistry* 101.1, p. 133-149. DOI : 10.1007/s10533-010-9439-0.

Price, A. G. et D. E. Carlyle-Moses (2003). « Measurement and modelling of growing-season canopy water fluxes in a mature mixed deciduous forest stand, southern Ontario, Canada ». *Agricultural and Forest Meteorology* 119.1, p. 69-85. DOI : 10.1016/S0168-1923(03)00117-5.

R Core Team (2016). *R : A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria.

Rayment, G. E. et F. R. Higginson (1992). *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*. Australian soil and land survey handbooks v. 3. Melbourne : Inkata Press. 330 p.

Redlands, C. E. S. R. I. (2011). *ArcGIS Desktop : Release 10*.

Reimer, P. S. (1999). « Environmental effects of manganese and proposed guidelines to protect freshwater life in British Columbia ». Thèse de doct. University of British Columbia. 88 p. DOI : 10.14288/1.0058589.

Richardson, J. B. et A. J. Friedland (2016). « Influence of coniferous and deciduous vegetation on major and trace metals in forests of northern New England, USA ». *Plant and Soil* 402.1, p. 363-378. DOI : 10.1007/s11104-016-2805-5.

Rowe, P. B. et T. M. Hendrix (1951). « Interception of rain and snow by second-growth ponderosa pine ». *Eos, Transactions American Geophysical Union* 32.6, p. 903-908. DOI : 10.1029/TR032i006p00903.

Shanley, J. B. (1986). « Manganese biogeochemistry in a small Adirondack forested lake watershed ». *Water Resources Research* 22.12, p. 1647-1656. DOI : 10.1029/WR022i012p01647.

Silva, I. C. et H. G. Rodríguez (2001). « Interception loss, throughfall and stemflow chemistry in pine and oak forests in northeastern Mexico ». *Tree Physiology* 21.12, p. 1009-1013. DOI : 10.1093/treephys/21.12-13.1009.

Skřivan, P., J. Rusek, D. Fottová, M. Burian et L. Minařík (1995). « Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in central Bohemia, Czech Republic ». *Water, Air, and Soil Pollution* 85.2, p. 841-846. DOI : 10.1007/BF00476934.

Smith, L. C., A. Orgiazzi, N. Eisenhauer, S. Cesarz, A. Lochner, A. Jones, F. Bastida, G. Patoine, T. Reitz, F. Buscot, M. C. Rillig, A. Heintz-Buschart, A. Lehmann et C. A. Guerra (2021). « Large-scale drivers of relationships between soil microbial properties and organic carbon across Europe ». *Global Ecology and Biogeography* 30.10, p. 2070-2083. DOI : 10.1111/geb.13371.

Sparrow, L. A. et N. C. Uren (1987). « Oxidation and reduction of Mn in acidic soils : Effect of temperature and soil pH ». *Soil Biology and Biochemistry* 19.2, p. 143-148. DOI : 10.1016/0038-0717(87)90073-3.

Stokes, P. M., P. G. C. Campbell, W. H. Schroeder, C. Trick, R. L. France, K. J. Puckett, B. Lazerte, M. Speyer, J. E. Hanna et J. Donaldson (1988). *Manganese in the Canadian*

environment. NRCC 26193. Ottawa : Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.

Talkner, U., I. Krämer, D. Hölscher et F. O. Beese (2010). « Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity ». *Plant and Soil* 336.1, p. 405-420. DOI : 10.1007/s11104-010-0491-2.

Tan, S., H. Zhao, W. Yang, B. Tan, K. Yue, Y. Zhang, F. Wu et X. Ni (2019). « Forest Canopy Can Efficiently Filter Trace Metals in Deposited Precipitation in a Subalpine Spruce Plantation ». *Forests* 10.4, p. 318. DOI : 10.3390/f10040318.

Tang, C. (1996). « Interception and Recharge Processes Beneath a Pinus Elliotii Forest ». *Hydrological Processes* 10.11, p. 1427-1434. DOI : 10.1002/(SICI)1099-1085(199611)10:11<1427::AID-HYP382>3.0.CO;2-3.

Tebo, B. M., J. R. Bargar, B. G. Clement, G. J. Dick, K. J. Murray, D. Parker, R. Verity et S. M. Webb (2004). « Biogenic manganese oxides : Properties and Mechanisms of Formation ». *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 32.1, p. 287-328. DOI : 10.1146/annurev.earth.32.101802.120213.

Turekian, K. K. et K. H. Wedepohl (1961). « Distribution of the elements in some major units of the earth's crust ». *Bulletin of the Geological Society of America* 72.2, p. 175-192.

Turner, S., P. Gallois et D. Brown (2007). « Tracheary Element Differentiation ». *Annual Review of Plant Biology* 58.1, p. 407-433. DOI : 10.1146/annurev.arplant.57.032905.105236.

Tüzen, M. (2003). « Determination of trace metals in the River Yeşilırmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure ». *Microchemical Journal* 74.1, p. 105-110. DOI : 10.1016/S0026-265X(02)00174-1.

Valente, F., J. S. David et J. H. C. Gash (1997). « Modelling interception loss for two sparse eucalypt and pine forests in central Portugal using reformulated Rutter and Gash analytical models ». *Journal of Hydrology* 190.1, p. 141-162. DOI : 10.1016/S0022-1694(96)03066-1.

Van Ek, R. et G. P. J. Draaijers (1994). « Estimates of atmospheric deposition and canopy exchange for three common tree species in the Netherlands ». *Water, Air, and Soil Pollution* 73.1, p. 61-82. DOI : 10.1007/BF00477976.

Vogt, K. A., C. C. Grier et D. J. Vogt (1986). « Production, Turnover, and Nutrient Dynamics of Above- and Belowground Detritus of World Forests ». *Advances in Ecological Research*. Sous la dir. d'A. MacFadyen et E. D. Ford. T. 15. Academic Press, p. 303-377. DOI : 10.1016/S0065-2504(08)60122-1.

Voigt, G. K. (1960). « Distribution of rainfall under forest stands ». *For. Sci.* 6.1.

Voigt, G. K. et M. J. Zwolinski (1964). « Absorption of Stemflow by Bark of Young Red and White Pines ». *Forest Science* 10.3, p. 277-282. DOI : 10.1093/forestscience/10.3.277.

Wardle, D. A. et A. Ghani (1995). « A critique of the microbial metabolic quotient (qCO2) as a bioindicator of disturbance and ecosystem development ». *Soil Biology and Biochemistry* 27.12, p. 1601-1610. DOI : 10.1016/0038-0717(95)00093-T.

Yang, B., Z. Zeng, X. Wang, X. Yin et S. Chen (2014). « Pourbaix diagrams to decipher precipitation conditions of Si-Fe-Mn-oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field ». *Acta Oceanologica Sinica* 33.12, p. 58-66. DOI : 10.1007/s13131-014-0572-9.

Annexes

Annexe A : Compléments aux bases de données

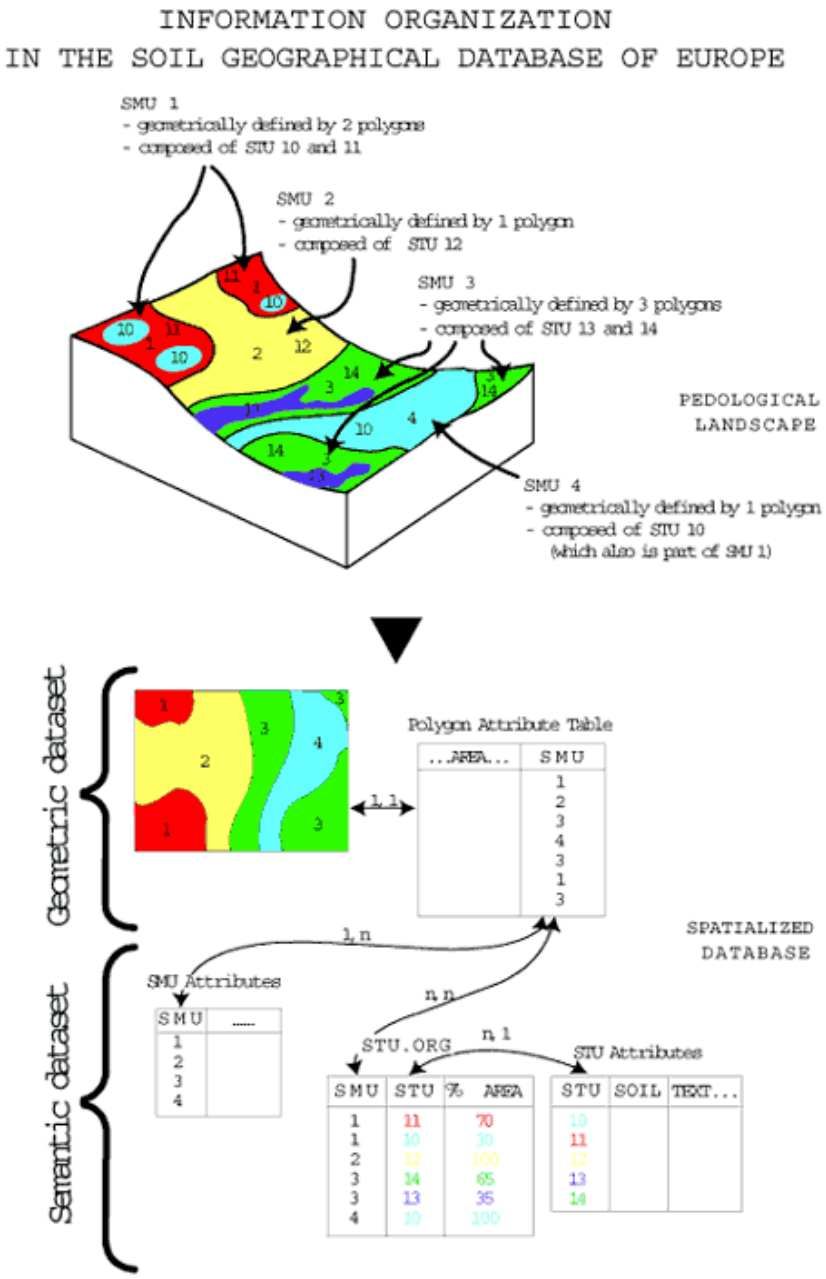


Figure A.1 – Organisation de la base de données pédo-géographiques d'Eurasie (Panagos et al., 2012).

Tableau A.1 – Principales variables reprises dans les différentes bases de données.

Variables	Unités
SGDBE	
Code complet du sol du STU provenant de la légende des sols FAO-UNESCO de 1974 (modifiée CEC 1985)	
Code complet du sol du STU selon la légende des sols FAO-UNESCO de 1990	
Code pour la présence d'une couche imperméable dans le profil pédologique de l'UTS	
Code pour le matériau parental dominant du STU	
Code pour le matériau parental secondaire du STU	
Classe de profondeur d'un obstacle aux racines dans le STU	
Classe de pente dominante du STU	%
Classe de pente secondaire du STU	%
Classe de texture de surface dominante du STU	
Classe de texture de surface secondaire du STU	
Code de l'utilisation dominante des sols du STU	
Code de l'utilisation secondaire des terres du STU	
Classe dominante de régime hydrique annuel moyen du profil pédologique du STU	
Code complet du sol du STU provenant de la base de référence mondiale (WRB) pour les ressources pédologiques	
Altitude maximale au-dessus du niveau de la mer du STU	m
Altitude minimale au-dessus du niveau de la mer du STU	m
PTRDB	
Classe de température accumulée	°C
Capacité en eau disponible du sous-sol	mm
Capacité en eau disponible de la couche superficielle	mm
Saturation en bases du sous-sol	%
Saturation en bases de la couche superficielle	%
Capacité d'échange cationique du sous-sol	$cmol_c \cdot kg^{-1}$
Capacité d'échange cationique de la couche superficielle	$cmol_c \cdot kg^{-1}$
Classe d'encroûtement du sol	
Profondeur d'un horizon gleyifié	cm
Différenciation du profil du sol	
Profondeur jusqu'à une couche imperméable	cm
Profondeur de la roche	cm
Capacité en eau facilement disponible du sous-sol	
Capacité en eau facilement disponible de la couche superficielle.	
Classe d'érodabilité du sol	
Classe hydrogéologique	
Code du matériau parental dominant tel que traduit de MAT1 par Hartwich & al.	
Minéralogie du profil	
Minéralogie du sous-sol	
Minéralogie de la couche superficielle	
Teneur en carbone organique de la couche superficielle	%
Densité de tassement du sous-sol	$g \cdot cm^{-3}$
Densité de tassement de la couche superficielle	$g \cdot cm^{-3}$
Tourbe	
Type hydrogéologique du matériau parental	
Structure du sous-sol	
Structure de la couche superficielle	
Classe de texture dominante de la surface (complétée à partir du STU dominant)	
Facteur textural de l'encroûtement du sol	
Facteur textural d'érodabilité du sol	
Volume des pierres	%
LUCAS	
pH-$CaCl_2$	
pH-H_2O	
Conductivité électrique	$mS \cdot m^{-1}$
Carbone organique	$g \cdot kg^{-1}$
Carbonates	$g \cdot kg^{-1}$
Phosphore	$mg \cdot kg^{-1}$
Azote total	$g \cdot kg^{-1}$
Potassium extractible	$mg \cdot kg^{-1}$
Capacité d'échange cationique	$cmol_c \cdot kg^{-1}$

Tableau A.1 - (Suite)

Variables	Unités
LUCAS	
Teneur en éléments grossiers (> 2 mm)	%
Teneur en sable	%
Teneur en limon	%
Teneur en argile	%
Masse volumique apparente du sol	$T \cdot m^{-3}$
Texture du sol	
Capacité en eau disponible pour la fraction de terre fine de la couche superficielle	
Biomasse microbienne moyenne	$\mu g \cdot C_{microbien} \cdot g^{-1}$ de poids sec du sol
Respiration basale potentielle moyenne à 20 °C	$\mu L\ O_2 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ de poids sec du sol
Quotient métabolique (qO_2)	$\mu L\ O_2 \cdot \mu g^{-1} \cdot C^{-1}_{microbien} \cdot h^{-1}$
WorldClim	
Température moyenne annuelle	°C
Température maximale du mois le plus chaud	°C
Température minimale du mois le plus froid	°C
Température moyenne du trimestre le plus humide	°C
Température moyenne du trimestre le plus sec	°C
Température moyenne du trimestre le plus chaud	°C
Température moyenne du trimestre le plus froid	°C
Précipitations annuelles	mm
Précipitations du mois le plus humide	mm
Précipitations du mois le plus sec	mm
Précipitations du trimestre le plus humide	mm
Précipitations du trimestre le plus sec	mm
Précipitations du trimestre le plus chaud	mm
Précipitations du trimestre le plus froid	mm
Köppen-Geiger	
Classification climatique de Köppen-Geiger actuelle (1980 - 2016)	
Niveau de confiance pour la classification de Köppen-Geiger actuelle (1980 - 2016)	
Classification climatique future (2071 - 2100) de Köppen-Geiger	
Niveau de confiance pour la classification de Köppen-Geiger futur (2071 - 2100)	
Eurostat - MNE	
Élévation (MNE)	m
Pente	

Annexe B : Données lithologiques de manganèse

Tableau B.1 – Concentrations de manganèse ($mg \cdot kg^{-1}$) dans les principaux minéraux formateurs de roches ignées et métamorphiques (Gilkes & McKenzie, 1988).

Mineral	Typical formula	Manganese concentrations ($mg\ kg^{-1}$) Range	Representative
	Ferromagnesian silicates		
Olivine (OL)	$(Mg,Fe^{2+})_2SiO_4$	100-6500	2000
Pyroxene (PY)	$(Ca,Mg,Fe^{2+})_2Si_2O_6$	600-8000	2000
Amphibole (AM)	$(Mg,Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$	400-7000	3000
Biotite (BI)	$K(MgFe^{2+})_3(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2$	100-10000	2000
Chlorite (CH)	$(Mg,Fe^{2+},Al)_8(Al,Si_3)O_{10}(OH)_8$	200-14000	2000
Serpentine (SE)	$(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$	10-1400	500
	Other silicates		
Muscovite (MV)	$K\ Al_2(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2$	80-400	200
K-feldspar (KF)	$K(Al,Si_3)O_8$	4-100	15
Ca-feldspar (CF)	$Ca(Al_2,Si_2)O_8$	10-400	60
Quartz (QZ)	SiO_2	<100	10
	Non-silicates		
Magnetite (MA)	Fe_3O_4	50-40000	4000
Ilmenite (IL)	$FeTiO_3$	1000-234000	6000
Sphene (SP)	$CaTiSiO_5$	800-2000	700
Chromite (CH)	$(Mg,Fe^{2+},Cr,Al)_3O_4$	600-1500	1000

Tableau B.2 – Concentrations de manganèse dans les principaux types de roches (Gilkes & McKenzie, 1988).

Rock type	Major and sub-ordinate minerals[a]	Representative Mn concentration (mg kg^{-1})
(a) - Igneous rocks		
	Volcanic rocks	
Basalt	CF, PY, OL, ma	1300
Andesite	CF, PY, AM, BI, kf, ma	1200
Dacite	CF, QZ, PY, AM, bi,kf	900
Rhyolite	KF, QZ, cf, py	600
Trachyte	KF, bi, am, PY, ct	1200
Phonolite	KF, nepheline, sp, am	1500
Basanite	CF, OL, PY	1400
	Ultra-mafic volcanic rocks	
Dunite	OL, py, ch	950
Pyroxenite	PY, ma	1100
Peridotite	OL, am, py, ma, il, ch	1200
Kimberlite	OL, phlogopite, melilite, py, ma, il, ch	1200
	Mafic and intermediate intrusive	
Gabbro	CF, PY, ol, ma, il	1200
Anorthosite	CF	200
Diorite	CF, AM, BI, PY, qz, kf	1400
Monzonite	CF, KF, qz, am, bi, sp, ma	1000
Alkali syenite	KF, am, bi, cf, qz, sp, ma	850
	Granitic intrusive	
Granite	KF, QZ, cf, bi, am	400
Adamellite	CF, KF, QZ, bi, am	500
Granodiorite	CF, KF, QZ, bi, am, py	550
Tonalite	QZ, CF, AM, BI, PY, kf	600
(b) - Metamorphic rocks		
	Listed in order of increasing ferromagnesian content	
Gneiss	CF, KF, QZ, BI, am, py, ma, ch, etc.	600
Granulite	CF, KF, QZ, bi, mv, am, PY, ma, ch	800
Spilites	AM, CF, qz, chlorite	1400
Amphibolites	AM, CF, ma, ch	1500
Eclogite	PY, garnet	1500
(c) - Sedimentary rocks		
	Listed in order of decreasing grain size	
Greywacke	QZ, KF, CF, PY, etc.	700
Sandstone	QZ, KF, CF, MV	170
Shale	MV, CI, QZ, KF	600
Limestone	Carbonates, MV	550
Deep sea clays	MV, CH, KF	6000

[a] A key to the abbreviated mineral names is given in Table 1. Upper case letters signify major rock-forming minerals; lower case letters indicate common accessory minerals.

Annexe C : Flux de Mn par les chutes de feuilles

```
Call:
glm(formula = flux_mn_an ~ essence + climat * wc2_0_bio_30s_01,
    family = Gamma(link = "inverse"), data = lit)

Deviance Residuals:
     Min        1Q    Median        3Q       Max
-1.92906  -0.47580  -0.03219   0.29274   1.25471

Coefficients:
                              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)                  -8.94374    4.21276  -2.123 0.037053 *
essencePicea abies           -0.13461    0.40959  -0.329 0.743350
essencePinus sylvestris       2.03572    0.59409   3.427 0.000995 ***
essenceQuercus sp.            0.07963    0.41860   0.190 0.849639
climatDfb                    14.66515    4.59925   3.189 0.002086 **
climatDfc                    15.07827    4.56068   3.306 0.001453 **
wc2_0_bio_30s_01              1.20835    0.48665   2.483 0.015263 *
climatDfb:wc2_0_bio_30s_01 -1.73308    0.53808  -3.221 0.001891 **
climatDfc:wc2_0_bio_30s_01 -1.99345    0.66561  -2.995 0.003718 **
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

(Dispersion parameter for Gamma family taken to be 0.3742439)

    Null deviance: 53.278  on 83  degrees of freedom
Residual deviance: 34.780  on 75  degrees of freedom
AIC: -0.71765

Number of Fisher Scoring iterations: 6
```

Figure C.1 – Résultats du modèle linéaire généralisé pour les flux de Mn par les chutes de feuilles.

Annexe D : Flux de Mn par les pluviolessivats

```
Call:
glm(formula = flux_mn ~ essence + climat + matpar + sols + pH_H2O_1 *
    CEC, family = Gamma(link = "inverse"), data = plu)

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-3.6841  -0.4984  -0.0919   0.2304   1.4724

Coefficients:
                                Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)                    0.0275417  0.0157862   1.745 0.083025 .
essenceFagus sylvatica         0.0123246  0.0040985   3.007 0.003078 **
essencePicea abies             0.0035276  0.0037537   0.940 0.348793
essencePinus sylvestris        0.0078843  0.0040376   1.953 0.052654 .
essenceQuercus petraea        -0.0018597  0.0040025  -0.465 0.642842
essenceQuercus robur           0.0043892  0.0041026   1.070 0.286355
climatDfb                     -0.0003049  0.0018126  -0.168 0.866630
climatDfc                      0.0094585  0.0033705   2.806 0.005655 **
matparDépôts glaciaires        0.0016872  0.0035252   0.479 0.632886
matparDépôts non-consolidés   -0.0243619  0.0065918  -3.696 0.000304 ***
matparRoches ignées           -0.0234093  0.0066748  -3.507 0.000593 ***
matparRoches métamorphiques   -0.0241805  0.0062072  -3.896 0.000145 ***
matparRoches sédimentaires    -0.0197696  0.0059428  -3.327 0.001098 **
solsLeptosol                  -0.0249888  0.0055817  -4.477 1.46e-05 ***
solsLuvisol                   -0.0235142  0.0049904  -4.712 5.42e-06 ***
solsPodzol                    -0.0221242  0.0055022  -4.021 9.03e-05 ***
solsRegosol                   -0.0228613  0.0070144  -3.259 0.001373 **
pH_H2O_1                      -0.0007085  0.0030843  -0.230 0.818619
CEC                           -0.0018362  0.0010608  -1.731 0.085452 .
pH_H2O_1:CEC                   0.0004778  0.0002297   2.080 0.039183 *
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

(Dispersion parameter for Gamma family taken to be 0.3800891)

    Null deviance: 131.343  on 174  degrees of freedom
Residual deviance:  76.229  on 155  degrees of freedom
  (33 observations deleted due to missingness)
AIC: 1805.8
```

Figure D.1 – Résultats du modèle linéaire généralisé pour les flux de Mn par les pluviolessivats.

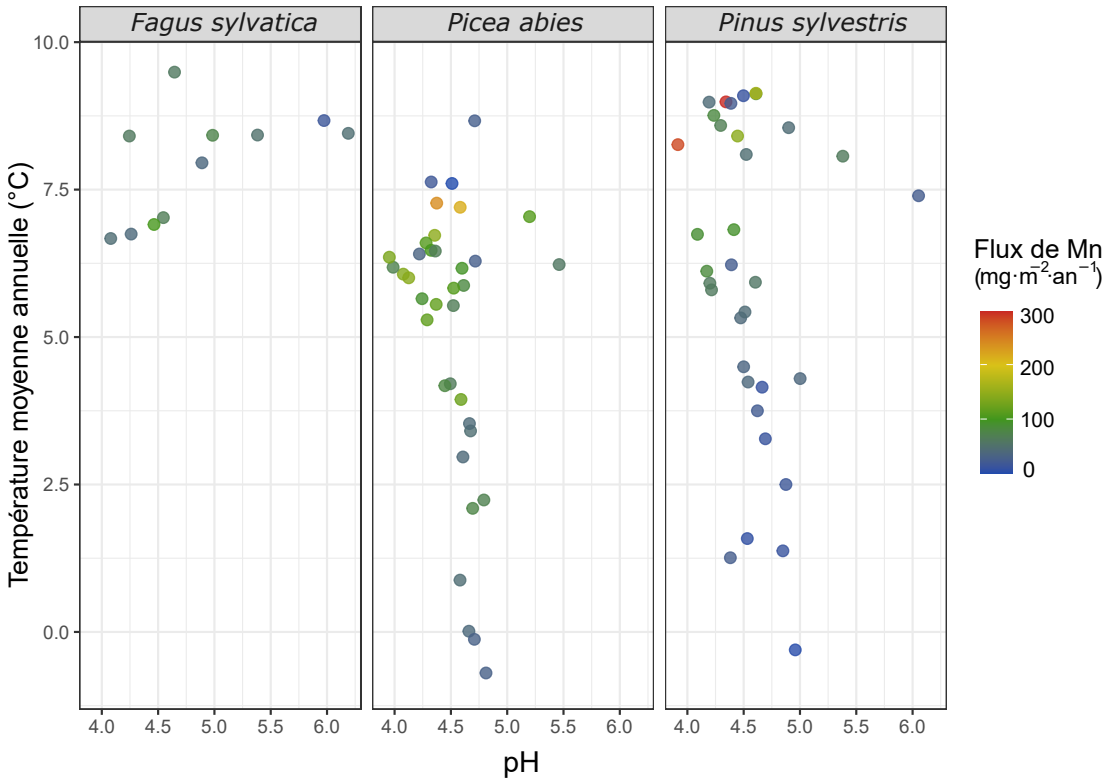


FIGURE D.2 – Influence de *F. sylvatica* (n = 11), *P. abies* (n = 36) et *P. sylvestris* (n = 34) sur les flux de Mn par les pluviolessivats en fonction de la température et du pH sur un matériau parental commun, les dépôts glaciaires.

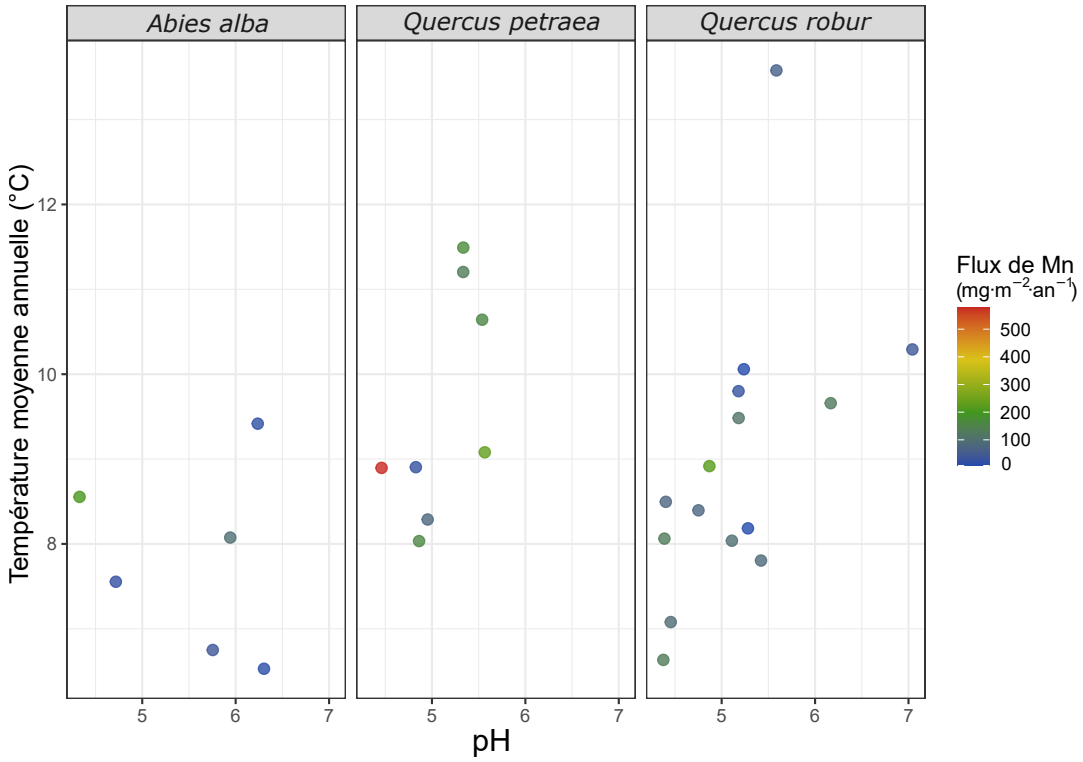


FIGURE D.3 – Influence de *A. alba* (n = 7), *Q. petraea* (n = 8) et *Q. robur* (n = 16) sur les flux de Mn par les pluviolessivats en fonction de la température et du pH.

Annexe E : Flux de Mn par les pluviolessivats et les chutes de feuilles

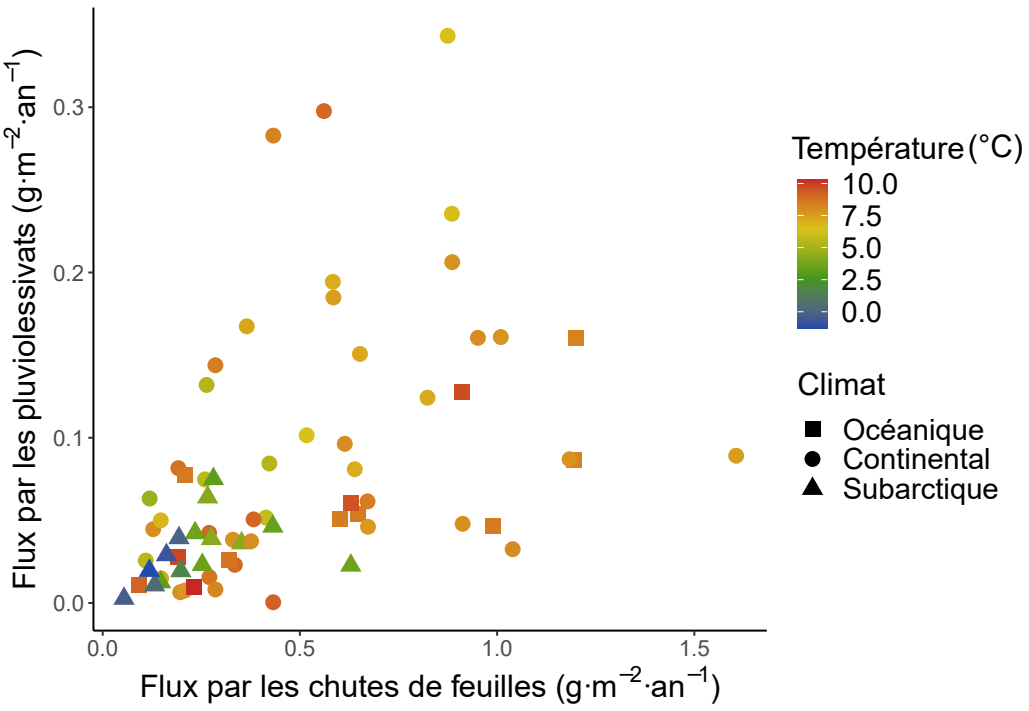


Figure E.1 – Influence du climat et de la température moyenne annuelle sur la distribution des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des flux de Mn par les chutes de feuilles.

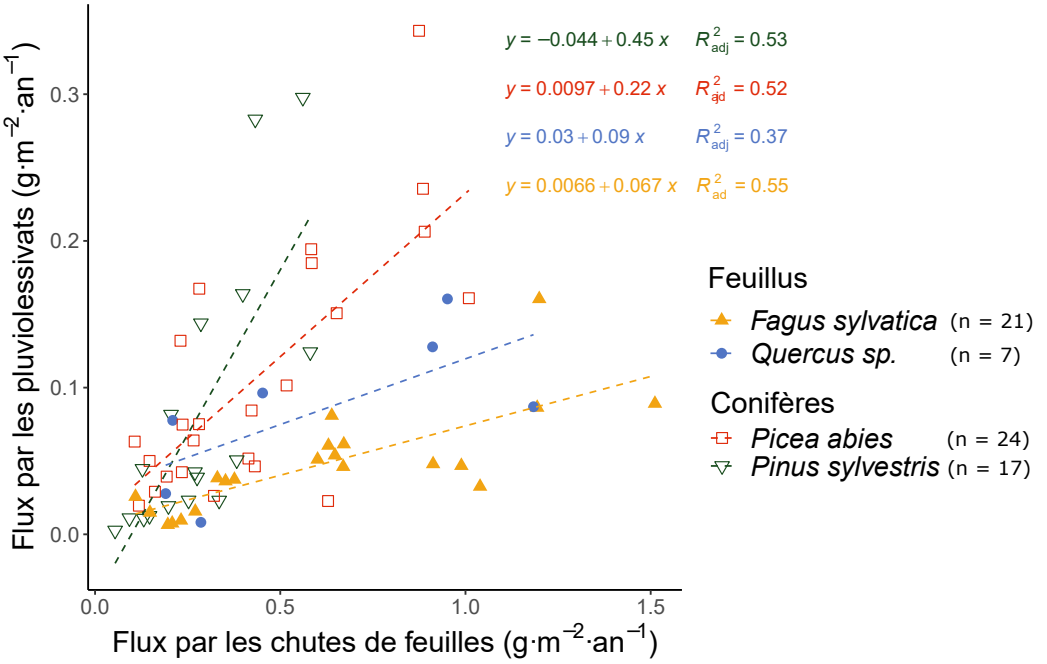


FIGURE E.2 – Régressions linéaires des flux de Mn par les pluviolessivats en fonction des flux de Mn par les chutes de feuilles pour les quatre essences communes au deux flux.

Recyclage du manganèse dans les écosystèmes forestiers européens
Influence de l'essence forestière sur les flux de manganèse par les pluviolessivats et les chutes de feuilles

Matthieu Herpoel

La concentration en manganèse (Mn) dans les litières favorise la décomposition de ces dernières, et par conséquent la perte de carbone (C) contenu dans la matière organique du sol sous forme de CO_2, influençant ainsi le climat. Dans le but d'évaluer l'évolution du stockage potentiel de C dans les sols forestiers d'Europe lors d'un changement des essences, il nécessite d'identifier si les essences contrôlent le recyclage de Mn. L'objectif est donc d'évaluer l'influence spécifique des essences forestières principalement rencontrées en Europe (*F. sylvatica*, *Q. petraea*, *Q. robur*, *A. alba*, *P. abies*, *P. sylvestris*) sur le recyclage de Mn tout en considérant les variables environnementales telles que le climat et le sol. À cette fin, la base de données ICP Forests, étudiant le fonctionnement écologique et géochimique des forêts d'Europe, est utilisée afin de quantifier les flux de Mn par les chutes de feuilles et par les pluviolessivats. Le recyclage de Mn par ces deux flux présente des différences d'une espèce à l'autre. Le recyclage de Mn par les chutes de feuilles est quatre fois supérieur au recyclage par les pluviolessivats pour les conifères, et s'élève à dix fois pour les feuillus, ce qui témoigne d'une dominance de l'importance de l'essence. Les deux flux de Mn sont néanmoins relativement corrélés indiquant que le recyclage de Mn par ces deux flux est favorisé par des conditions similaires (*i.e.* en climats océanique et continental). Au sein de chaque essence, les flux déterminés présentent une certaine variabilité du fait de l'hétérogénéité des variables environnementales (*e.g.* climat). Le modèle fait ressortir deux facteurs d'influence communs aux deux flux de Mn : le climat et l'essence, lesquels sont par conséquent amplement impliqués dans le recyclage de Mn. Comme le recyclage de Mn varie au sein de la végétation, il est probable que les essences qui recyclent moins, telles que les conifères, favorisent davantage le stockage de C dans les sols.

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

Faculté des bioingénieurs

Croix du Sud, 2bte L7.05.01, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/agro