

Université de Montréal

**Biodisponibilité des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère
du bouleau jaune et de l'érable à sucre d'un sol forestier**

Par
Corinne Fleury

Département de géographie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès Science (M.Sc.)
en géographie

Septembre 2007
© Corinne Fleury, 2007



AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Biodisponibilité des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère
du bouleau jaune et de l'érable à sucre d'un sol forestier

Présenté par :
Corinne Fleury

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

François Courchesne
Paul Comtois
James Gray

Mémoire accepté le :



Sommaire

La rhizosphère joue un rôle clé au niveau du prélèvement des métaux par les espèces végétales. Toutefois, les connaissances sur les processus d'acquisition des métaux en phase solide sont encore limitées en milieu forestier. Par ailleurs, les recherches de Manna (2003) et Anka-Thibaudeau (2006) ont montré que le bouleau jaune, reconnu pour accumuler les métaux dans sa biomasse aérienne, contrôle la distribution spatiale de Cd, Mg, Mn et Zn dans les horizons organiques à l'échelle métrique à la Station de Biologie des Laurentides (SBL) (St-Hippolyte, Québec).

Afin d'améliorer les connaissances sur les processus liés à la biodisponibilité des métaux dans la rhizosphère, l'objectif général de cette étude est de comparer la spéciation en phase solide des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère et dans la matrice de sol d'un bioaccumulateur naturel (bouleau jaune - *Betula alleghaniensis*) et d'un non-accumulateur (érable à sucre - *Acer saccharum*) de métaux. Précisément, l'étude vise à déterminer: 1) l'effet rhizosphérique pour chaque espèce d'arbre et 2) l'effet des espèces d'arbres sur la spéciation des métaux dans le sol. La rhizosphère et la matrice de sol de sept bouleaux jaunes et six érables à sucre ont été prélevées dans l'horizon B minéral d'un podzol non contaminé d'une érablière à bouleaux jaunes située à la SBL.

Les résultats ont montré que les conditions biogéochimiques particulières favorisent l'accumulation des concentrations biodisponibles et totales de la plupart des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Les résultats révèlent toutefois un appauvrissement de Cd, Mn et Zn biodisponibles et totaux dans la rhizosphère du bouleau jaune comparativement à la rhizosphère de l'érable à sucre. Le contenu en matière organique (DOC, SPOC) semble être la variable déterminante expliquant l'effet d'espèce sur la spéciation en phase solide des métaux entre les deux arbres. Comme les autres variables chimiques (pH, EC) incluent dans cette recherche expliquent très peu la différence au niveau des concentrations de métaux entre les deux espèces d'arbres, nous proposons que le prélèvement actif de Cd, Mn et Zn par les racines du bouleau jaune est associé aux ectomycorhizes qui colonisent les racines de l'arbre.

Mots clés : Rhizosphère, sol forestier, métaux, spéciation, bouleau jaune, érable à sucre

Abstract

The rhizosphere is an important soil fraction located around roots that regulates the uptake of metals by plants. In order to better predict the distribution of metals in forested ecosystems, there is however a need to improve our knowledge of the rhizospheric processes involved in the solid-phase speciation of metals. Studies by Manna (2003) and Anka-Thibaudeau (2006) at the Station de Biologie des Laurentides (SBL) (St-Hippolyte, Quebec) have shown that yellow birch, which is known to accumulate metals in its aboveground biomass, controls the spatial distribution of Cd, Mg, Mn and Zn in the organic horizons of soil at the meter scale.

In order to better understand the processes controlling the distribution and speciation of metals in the rhizosphere of trees, the general objective of this study is to compare the solid-phase speciation of Cd, Mg, Mn and Zn in the rhizosphere and bulk soils of a metal accumulating tree species (yellow birch - *Betula alleghaniensis*) with that of a non metal accumulating species (sugar maple - *Acer saccharum* Marsh). The specific objectives of this research are to determine: 1) the rhizospheric effect and 2) the species effect on the solid-phase speciation of metals in forest soils. The rhizosphere and the bulk components were sampled under seven yellow birch and six sugar maple trees in a non metal contaminated forest located on the Canadian Shield at the SBL.

For both tree species, results indicated that the specific processes of the rhizosphere produced a distinct effect where the concentrations of most metal forms higher in the rhizosphere than in the bulk soil. Moreover, lower bioavailable and total Cd, Mn and Zn concentrations were recorded in the rhizosphere and bulk soils of yellow birch individuals compared to sugar maple. Solid-phase and liquid-phase organic matter content appear to be the main variables explaining the differences in metal distribution and speciation between the two tree species. The results further suggest that the lower Cd, Mn and Zn concentrations observed in the rhizosphere of yellow birch, as compared to sugar maple, are controlled by a larger metal uptake by yellow birch, a phenomenon that could be mainly associated with differences in mycorrhizal infection of roots.

Keywords: Rhizosphere, forest soils, solid-phase metal speciation, yellow birch, sugar maple

Table des matières

| | |
|--|------------|
| SOMMAIRE | III |
| ABSTRACT | IV |
| TABLE DES MATIÈRES | V |
| LISTE DES FIGURES | VII |
| LISTE DES TABLEAUX | IX |
| LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS | XI |
| REMERCIEMENTS | XII |
| | |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1. CONTEXTE DE RECHERCHE | 4 |
| 1.1. LES MÉTAUX DANS LES SOLS | 4 |
| 1.1.1. Origines des métaux | 4 |
| 1.1.2. Biodisponibilité et toxicité des métaux dans le sol | 5 |
| 1.1.2.1. <i>Concept de spéciation en phase solide</i> | 6 |
| 1.1.2.2. <i>Concept de biodisponibilité</i> | 7 |
| 1.1.2.3. <i>Concept de toxicité et stratégies de protection pour les plantes</i> | 9 |
| 1.1.3. Cycle biogéochimique des métaux dans l'environnement | 11 |
| 1.1.3.1. <i>Variation spatiale de la concentration en métaux dans les sols</i> | 15 |
| 1.1.3.2. <i>Variation saisonnière de la concentration en métaux dans les sols</i> | 16 |
| 1.2. LA RHIZOSPHERE : UN MICROENVIRONNEMENT DYNAMIQUE | 18 |
| 1.2.1. Définition de la rhizosphère | 18 |
| 1.2.2. Concentrations en métaux dans la rhizosphère | 19 |
| 1.2.2.1. <i>Variation du pH dans la rhizosphère</i> | 21 |
| 1.2.2.2. <i>Enrichissement du contenu en matière organique dans la rhizosphère</i> . 24 | |
| 1.2.2.3. <i>Activité microbienne dans la rhizosphère</i> | 27 |
| 1.2.2.4. <i>Altération des minéraux dans la rhizosphère</i> | 27 |
| 1.2.2.6. <i>Processus d'oxydoréduction dans la rhizosphère</i> | 29 |
| 1.3. STRATÉGIES DE PRÉLÈVEMENT DES MÉTAUX PAR LES PLANTES | 31 |
| 1.3.1. Accumulation des métaux dans la biomasse aérienne des plantes | 33 |
| | |
| CHAPITRE 2. PROBLÉMATIQUE ET MÉTHODOLOGIE | 38 |
| 2.1. PROBLÉMATIQUE | 38 |
| 2.2. OBJECTIFS..... | 39 |
| 2.3. SITE D'ÉTUDE..... | 39 |
| 2.4. STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE..... | 41 |
| 2.5. ANALYSES CHIMIQUES | 43 |
| 2.5.1. Spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère et la matrice de sol | 43 |
| 2.5.2. Propriétés physiques et chimiques de la matrice de sol | 44 |
| 2.6. ANALYSES STATISTIQUES..... | 46 |
| 2.6.1. Statistiques descriptives | 46 |
| 2.6.2. Effet rhizosphérique | 46 |
| 2.6.3. Effet des espèces d'arbres | 47 |
| 2.6.3.1. <i>Rôle des variables chimiques dans la biodisponibilité des métaux dans le sol</i> | 49 |
| 2.6.3.2. <i>Corrélations entre les variables chimiques et les métaux biodisponibles</i> 50 | |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE 3. RÉSULTATS | 51 |
| 3.1. CARACTÉRISATION DU SITE..... | 51 |
| 3.2. STATISTIQUES DESCRIPTIVES DES PROPRIÉTÉS DU SOL..... | 53 |
| 3.2.1. Propriétés chimiques du sol..... | 53 |
| 3.2.1.1. <i>Variation intra-spécifique entre les compartiments de sol</i> | 53 |
| 3.2.1.2. <i>Variation interspécifique entre les compartiments de sol</i> | 55 |
| 3.2.2. Métaux dans le sol..... | 56 |
| 3.2.2.1. <i>Variation intra-spécifique entre les compartiments de sol</i> | 56 |
| 3.2.2.2. <i>Variation interspécifique entre les compartiments de sol</i> | 59 |
| 3.3. EFFET RHIZOSPHERIQUE | 60 |
| 3.4. EFFET DES ESPÈCES D'ARBRES | 62 |
| 3.5. INFLUENCE DES ESPÈCES D'ARBRES SUR LA BIODISPONIBILITÉ DES MÉTAUX DANS LE SOL | 68 |
| 3.5.1. Rôle des variables chimiques sur la distribution des métaux dans le sol | 68 |
| 3.5.2. Corrélations entre les variables chimiques et les métaux biodisponibles | 73 |
| 3.6. SOMMAIRE DES RÉSULTATS | 76 |
| CHAPITRE 4. DISCUSSION | 78 |
| 4.1. INFLUENCE DE LA RHIZOSPHERE SUR LA DISTRIBUTION SPATIALE DES MÉTAUX DANS LE SOL | 78 |
| 4.1.1. Rôle des variables chimiques | 78 |
| 4.1.2. Rôle des microorganismes | 84 |
| 4.2. INFLUENCE DES ESPÈCES D'ARBRES SUR LA SPÉCIATION DES MÉTAUX DANS LE SOL | 86 |
| 4.2.1. Spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère du bouleau jaune et de l'érable à sucre..... | 86 |
| 4.2.2. Spéciation en phase solide des métaux dans la matrice de sol du bouleau jaune et de l'érable à sucre..... | 89 |
| 4.3. SYNTHÈSE DU CYCLE SOL-PLANTE POUR LE BOULEAU JAUNE | 92 |
| CHAPITRE 5. CONCLUSION | 97 |
| RÉFÉRENCES | 100 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1. Réponse de la plante à l'absorption élémentaire a) des éléments essentiels et b) des éléments non essentiels (modifiée de Shaw <i>et al.</i> , 2004)..... | 10 |
| Figure 1.2. Le cycle biogéochimique des métaux et le biorecyclage (flèches rouges) dans un écosystème forestier (modifiée de Likens et Bormann, 1995). | 12 |
| Figure 1.3. Concentrations en métaux dans la solution de sol et le pH à l'interface sol-racine de l'orge (<i>Hordeum vulgare</i> L.) (modifiée de Linehan <i>et al.</i> , 1989). | 17 |
| Figure 1.4. Concentrations de Zn extraits au BaCl ₂ pour sept sols forestiers non contaminés du Québec, Canada (Courchesne <i>et al.</i> , 2001)..... | 20 |
| Figure 1.5. Mécanismes jouant un rôle sur le comportement des métaux à l'interface sol-racine (modifiée de Hinsinger <i>et al.</i> , 2005)..... | 21 |
| Figure 1.6. Relation entre le pH de la rhizosphère et les concentrations de Mn et Zn dans un plant de haricot commun (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) (modifiée de Marschner et Römheld, 1996)..... | 22 |
| Figure 1.7. Influence du potentiel redox sur la mobilité des métaux (modifiée de Kabata-Pendias, 2004). | 30 |
| Figure 1.8. Prélèvement des métaux par les plantes à l'aide de la Stratégie I (modifiée de Marschner et Römheld, 1996). | 32 |
| Figure 1.9. Prélèvement des métaux par les plantes à l'aide de la Stratégie II (modifiée de Römheld, 1991). | 33 |
| Figure 1.10. Bioaccumulation des métaux par la plante en fonction de leurs concentrations dans le sol (modifiée de Alloway, 1995). | 34 |
| Figure 1.11. Doubles projections des distributions des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans l'horizon F expliquées par les variables environnementales : a) métaux solubles dans l'eau et b) métaux totaux. Les flèches rouges représentent les variables environnementales et les flèches bleues représentent les variables réponses (Anka-Thibaudeau, 2006). | 35 |
| Figure 2.1. Site d'échantillonnage..... | 40 |
| Figure 2.2. Localisation du site d'étude. | 41 |

Figure 3.1. Analyse discriminante de A) la classification des groupes d'objets pour le bouleau jaune et l'érable à sucre et B) la hiérarchisation des variables impliquées dans la séparation des groupes d'objets. 67

Figure 3.2. Doubles projections des distributions de métaux solubles dans l'eau expliquées par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre. 71

Figure 3.3. Doubles projections des distributions de métaux échangeables expliquées par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre. 73

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1. Biodisponibilité des métaux selon leurs formes chimiques dans le sol (modifié de Kabata-Pendias, 2001)..... | 7 |
| Tableau 1.2. Sources des nutriments prélevés par les plantes (modifié de Van Breemen, 1995)..... | 15 |
| Tableau 1.3. Concentrations de carbone organique en solution (DOC) et en phase solide (SPOC) dans la rhizosphère et dans la matrice de sol de trois espèces d'arbres (modifié de Séguin <i>et al.</i> , 2004)..... | 26 |
| Tableau 1.4. Recherches antécédentes sur la bioaccumulation des métaux par le bouleau jaune. | 36 |
| Tableau 3.1. Propriétés physiques et chimiques de la matrice de sol sous chaque espèce d'arbre..... | 51 |
| Tableau 3.2. Abondance relative des minéraux dans la fraction argileuse de l'horizon B sous les deux espèces d'arbres..... | 52 |
| Tableau 3.3. Caractéristiques floristiques du bouleau jaune et de l'érable à sucre et homogénéité des variables floristiques entre les deux espèces d'arbres..... | 52 |
| Tableau 3.4. Statistiques descriptives des variables chimiques de la rhizosphère et de la matrice de sol sous le bouleau jaune. | 54 |
| Tableau 3.5. Statistiques descriptives des variables chimiques de la rhizosphère et de la matrice de sol sous l'érable à sucre..... | 55 |
| Tableau 3.6. Statistiques descriptives des concentrations en mg kg^{-1} de métaux solubles, échangeables et totaux pour A) la rhizosphère et B) la matrice de sol sous le bouleau jaune. | 57 |
| Tableau 3.7. Statistiques descriptives des concentrations en mg kg^{-1} de métaux solubles, échangeables et totaux pour A) la rhizosphère et B) la matrice de sol sous l'érable à sucre. | 58 |
| Tableau 3.8. Probabilités des différences entre la rhizosphère et la matrice sous chaque espèce d'arbre pour A) les variables chimiques et B) les concentrations en métaux..... | 60 |
| Tableau 3.9. Probabilités des différences entre la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre pour A) les variables chimiques et B) les concentrations en métaux..... | 63 |
| Tableau 3.10. Résultats récapitulatifs des fonctions discriminantes canoniques de l'analyse discriminante pour A) les valeurs propres et B) le test de signification..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Tableau 3.11. Résultats de l'analyse discriminante pour le classement des groupes par les fonctions discriminantes..... | 65 |
| Tableau 3.12. Moyennes des ratios molaires (μmol) établis entre, d'une part, les concentrations des métaux échangeables et totaux et, d'autre part, les concentrations de carbone organique en phase solide (SPOC) dans la rhizosphère et la matrice de sol sous les deux espèces d'arbres..... | 66 |
| Tableau 3.13. Résultats des analyses de redondance pour l'explication de la distribution des métaux solubles par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre..... | 69 |
| Tableau 3.14. Résultats des analyses de redondance pour l'explication de la distribution des métaux échangeables par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre..... | 72 |
| Tableau 3.15. Coefficients de corrélation de Spearman entre, d'une part, les variables chimiques et, d'autre part, les concentrations des métaux solubles et échangeables sous le bouleau jaune et l'érable à sucre..... | 75 |

Liste des symboles et des abréviations

| | |
|-------------------|---|
| α | niveau de signification |
| AAS | spectromètre à adsorption atomique (<i>atomic absorption spectrophotometer</i>) |
| BaCl ₂ | chlorure de baryum |
| CEC | capacité d'échange cationique |
| DOC | carbone organique dissous (<i>dissolved organic carbon</i>) |
| HCl | acide chlorhydrique |
| HNO ₃ | acide nitrique |
| ICP-AES | <i>inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer</i> |
| p | probabilité |
| r | coefficient de corrélation |
| RDA | analyse de redondance (<i>redundancy analysis</i>) |
| SPOC | carbone organique en phase solide (<i>solid phase organic carbon</i>) |
| UP | ultra pure |

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche François Courchesne pour son encadrement généreux. François, je te suis reconnaissante pour ta disponibilité et tes conseils judicieux qui m'ont permis de mener à terme ce projet.

Je tiens à souligner également l'importante contribution de Marie-Claude Turmel pour son aide tout au long de ce projet. Marie-Claude, merci pour ta rigueur et ta générosité. Tes connaissances sur les techniques d'analyses ont grandement enrichi mon cheminement académique.

J'aimerais remercier mes collègues du département de géographie et, surtout, ceux et celles qui ont laissé leurs empreintes au 225. Nos échanges académiques et nos nombreuses activités festives ont fait de mon passage aux cycles supérieurs une expérience enrichissante et inoubliable. Je tiens également à remercier particulièrement Benoît Cloutier-Hurteau et Gabriel Ladouceur pour leur aide lors de l'échantillonnage ardue sur le terrain.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes parents, André et Diane, mes frères, Jean-Simon et Mathieu et ma sœur, Marie-Andrée, pour leur support, leurs encouragements et leur confiance. Merci d'avoir toujours appuyé mes choix et de m'avoir donné l'opportunité de les réaliser.

Enfin, j'offre un merci spécial à Benoît pour sa présence et son écoute attentive, surtout au cours des derniers milles de ce projet. Merci de m'avoir épaulée et de m'avoir encouragée lors des périodes un peu plus laborieuses. Merci pour tout.

Introduction

Le transfert des éléments chimiques à travers le système sol-plante représente une partie importante du cycle biogéochimique des métaux puisqu'il correspond au transfert d'un compartiment non vivant vers un compartiment vivant de l'écosystème forestier (Kabata-Pendias, 2004). Certains métaux, comme le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn) et le zinc (Zn) ont des fonctions spécifiques et essentielles pour le métabolisme des plantes comme la photosynthèse et la respiration. Toutefois, lorsqu'ils sont présents en excès des concentrations nécessaires au fonctionnement des organismes dans les écosystèmes forestiers, les métaux peuvent devenir néfastes pour les êtres vivants. En outre, les risques de toxicité des métaux pour l'environnement et la santé humaine associés à un élément chimique donné dépendent de la forme chimique, de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques (i.e. pH, CEC, la quantité et la composition de la matière organique) et biologiques (i.e. activités et diversités des communautés microbiennes) de la phase solide du sol influencent le comportement des métaux en induisant des réactions et des transformations chimiques.

Par conséquent, l'étude de la rhizosphère, soit le volume de sol directement influencé par l'action des racines, s'avère importante. En effet, malgré le faible volume qu'occupe la rhizosphère dans le sol, ce microenvironnement pédologique constitue une fraction clé au niveau du prélèvement des éléments du sol par la plante, influençant ainsi les processus biogéochimiques des écosystèmes forestiers. La rhizosphère est caractérisée par l'interrelation existant entre le sol, la racine et les microorganismes. Cette imbrication engendre une mosaïque de processus jouant un rôle sur la biodisponibilité des métaux comme la libération d'exsudats racinaires, l'acidification du sol, la biodégradation des complexes organo-métalliques par les microorganismes, l'altération des minéraux, l'augmentation du contenu en matière organique et l'absorption des nutriments solubles par la plante (Hinsinger, 1998; Brimecombe *et al.*, 2001). Toutefois, l'étude de la rhizosphère est encore récente, surtout en milieu naturel, et les connaissances des propriétés et des mécanismes jouant un rôle dans la mobilisation ou l'immobilisation des métaux à l'interface sol-

plante sont encore limitées (Gobran *et al.*, 1999). Ainsi, une meilleure compréhension de la prise en charge des nutriments ou de l'exclusion des contaminants par les plantes entraînerait une amélioration de nos connaissances sur le fonctionnement de la rhizosphère dans l'environnement, faciliterait la formulation de nouvelles techniques de décontamination des sols par les plantes (phytorestauration) et, de là, permettrait une meilleure gestion de l'environnement.

Par ailleurs, des recherches antérieures ont montré que le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britt) est capable de bioaccumuler des métaux tels que le cadmium (Cd), le manganèse (Mn) et le zinc (Zn) dans sa biomasse aérienne (i.e. feuilles, branches, écorce, tronc). En effet, dans des écosystèmes forestiers où le sol n'est pas contaminé, les concentrations de Cd et Zn peuvent être de quatre à dix fois supérieures dans la biomasse du bouleau jaune que dans celle de l'érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh) (Hogan et Morrison, 1988). Les travaux de Manna (2003) ont également révélé une forte relation entre la distribution spatiale du Cd, Mg, Mn et Zn dans les horizons organiques du sol et l'abondance des feuilles du bouleau jaune dans la litière du bassin-versant expérimental de l'Hermine dans la région des Basses Laurentides (St-Hippolyte, Québec). Le magnésium (Mg) présenterait aussi un patron de distribution spatiale similaire au Mn dans les horizons organiques. En outre, selon les travaux de Anka-Thibaudeau (2006) effectués à St-Hippolyte, l'abondance des feuilles du bouleau jaune ainsi que les valeurs de pH et de carbone organique dissous (DOC) représentent les variables déterminantes expliquant la distribution spatiale du Cd, Mg, Mn et Zn sous la forme soluble et totale dans l'horizon F. À partir de ces observations, il est intéressant de se demander si les différences perçues au niveau de la chimie foliaire du bouleau jaune et de l'érable à sucre se répercutent au plan de la composition chimique de la rhizosphère.

Dans ce contexte, ce projet de recherche vise à améliorer les connaissances sur les propriétés et les processus liés à la spéciation en phase solide ainsi qu'à la biodisponibilité des métaux dans la rhizosphère d'un arbre bioaccumulateur et d'un arbre non-accumulateur de métaux. L'objectif de la recherche est de comparer le contenu en métaux (Cd, Mg, Mn et Zn) biodisponibles et totaux dans la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Pour atteindre cet

objectif, la rhizosphère et la matrice de sol de 13 arbres dont sept bouleaux jaunes et six érables à sucre ont été prélevées dans l'horizon B minéral d'un sol non contaminé d'une érablière à bouleaux jaunes située à St-Hippolyte dans la province de Québec, Canada. Des extraits chimiques à l'eau et au chlorure de baryum (BaCl_2) ainsi qu'une digestion à l'acide ont été effectués sur les échantillons afin de déterminer la spéciation en phase solide des métaux extractibles dans la rhizosphère et dans la matrice du sol.

Chapitre 1. Contexte de recherche

1.1. Les métaux dans les sols

Les dix éléments principaux présents dans la croûte terrestre sont l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le fer (Fe), le potassium (K), le silicium (Si), le magnésium (Mg), le sodium (Na), l'oxygène (O), le phosphore (P) et le titane (Ti). Ces éléments chimiques constituent 99 % de la masse élémentaire totale dans la croûte terrestre (Alloway, 1995). Le reste de la croûte terrestre est composé des métaux traces comme le Cd et Zn. Ces éléments sont considérés comme des métaux traces en raison de leurs faibles concentrations dans le sol c'est-à-dire que leurs concentrations individuelles se situent entre 1 et 1000 mg/kg de sol (0,1 %) (Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2004; Shaw *et al.*, 2004).

1.1.1. Origines des métaux

Les métaux ont deux origines essentielles dans l'environnement : naturelle ou anthropique. L'altération des minéraux primaires et secondaires présents dans le matériel parental ainsi que les dépôts atmosphériques représentent les deux sources naturelles de métaux. Les dépôts atmosphériques comme les précipitations humides et les précipitations sèches conséquentes à l'érosion de la surface par le vent sont toutefois les sources les plus importantes d'apports naturels de métaux dans les écosystèmes forestiers (Nriagu, 1989; Kabata-Pendias, 2001). Les émissions naturelles (i.e. volcanisme, embruns marins, feux de forêt) annuelles globales, selon Nriagu (1989), sont en moyenne de 12 Mmol an⁻¹ pour le Cd, de 441 Mmol an⁻¹ pour le Cu, de 511 Mmol an⁻¹ pour le Ni, de 58 Mmol an⁻¹ pour le Pb et de 688 Mmol an⁻¹ pour le Zn. En outre, l'érosion de la surface par le vent contribue à 50 % des émissions de Mn et entre 20 % et 30 % des émissions de Cu, de Pb et de Zn (Nriagu, 1989). L'altération des minéraux primaires (i.e. biotite, muscovite) et secondaires (i.e. vermiculite) représente par ailleurs la source *in situ* de métaux dans les sols bien qu'elle soit moins importante que l'apport par les dépôts atmosphériques (Stevenson et Cole, 1999). L'altération est produite par des processus physiques comme les cycles de dessiccation et les cycles de gel-dégel mais, surtout par des processus chimiques comme l'hydrolyse, l'hydratation, l'oxydation et la réduction. Selon Starr

et al. (2003), le taux d'altération moyen des métaux dans les écosystèmes forestiers est de $0,02 \text{ mmol an}^{-1}$ pour le Cd, de 7 mmol an^{-1} pour le Cu, de 8 mmol an^{-1} pour le Ni, de 2 mmol an^{-1} pour le Pb et de 13 mmol an^{-1} pour le Zn.

Toutefois, Nriagu (1989) a estimé que les taux de déposition anthropique de métaux sont plus importants que les dépôts naturels. En effet, les émissions industrielles font augmenter les dépôts atmosphériques naturels de cinq fois pour le Cd, de 1,3 fois pour le Cu et de trois fois pour le Zn. Les origines anthropiques découlent essentiellement de l'industrialisation comme les industries du plastique, de préservation du bois ou des raffineries (Ross et Kaye, 1994; Stevenson et Cole, 1999). Les métaux d'origine anthropique peuvent également provenir des activités minières, de l'utilisation de produits agrochimiques (i.e. pesticides, fertilisants), des dépôts résiduels (i.e. boues contaminées, lixiviats) ou d'autres sources de dépôts atmosphériques (i.e. automobiles) (Ross et Kaye, 1994; Stevenson et Cole, 1999). Ces émissions industrielles ont un impact sur les sols forestiers puisque ceux-ci peuvent être contaminés par des métaux provenant d'un site d'émission situé à plus de 100 km (Alloway, 1995). La présence de concentrations excessives en métaux dans le sol représente un enjeu important pour la santé des écosystèmes forestiers.

1.1.2. Biodisponibilité et toxicité des métaux dans le sol

Certains éléments chimiques ont des fonctions spécifiques et essentielles pour le métabolisme des plantes. Les macronutriments c'est-à-dire les éléments principaux nécessaires pour les organismes vivants jouent des rôles métaboliques essentiels pour les plantes. En effet, le potassium (K), par exemple, est impliqué dans l'absorption de cations par la plante ainsi que dans l'utilisation de l'eau par l'organisme alors que le magnésium (Mg) est impliqué dans la photosynthèse. Le potassium est également un élément de résistance des plantes au gel, à la sécheresse et aux maladies. Les micronutriments (i.e. métaux traces) jouent un rôle, entre autres, dans la photosynthèse comme le Fe et Cu et dans l'assimilation de l'azote comme le molybdène (Mo) (Marschner, 1995; Stevenson et Cole, 1999; Kabata-Pendias, 2001). En outre, la mobilité et la disponibilité des métaux dans le sol, et donc leur potentiel toxique, dépendent de leurs concentrations dans la solution de sol, de la nature des

associations avec d'autres espèces ioniques solubles ainsi que de la capacité du sol à prélever les métaux présents en phase solide (Krishnamurti et Naidu, 2002).

1.1.2.1. Concept de spéciation en phase solide

La concentration totale des métaux dans le sol n'est pas une bonne mesure de la concentration disponible d'un métal pour les organismes vivants et s'avère un outil peu efficace afin de déterminer les risques potentiels liés à la contamination d'un sol (Stevenson et Cole, 1999; Krishnamurti et Naidu, 2002). En effet, les métaux peuvent se retrouver sous trois phases dans le sol : la phase gazeuse, la phase liquide et la phase solide. L'équilibre entre les phases liquide et solide contrôle la mobilité des métaux dans le sol (Krishnamurti et Naidu, 2002). Cet équilibre est contrôlé par le processus de sorption. La sorption comprend l'*adsorption* qui correspond à la fixation d'un métal de la solution de sol sur les sites d'échange des particules de sol et la *désorption* qui correspond à la mise en solution des métaux présents sur les sites d'échange des particules de sol. Ainsi, les métaux dans la phase solide peuvent être présents sous différentes formes chimiques dans le sol: 1) ions libres 2) solubles, 3) échangeables (adsorbés sur la particule de sol), 4) complexés à la matière organique; 5) complexés à des oxydes ou des hydroxydes, 6) oxydés et 7) présents dans la structure cristalline des minéraux du sol (Stevenson et Cole, 1999; Krishnamurti et Naidu, 2002; Kabata-Pendias, 2004).

Le terme *spéciation* est défini par l'identification et la quantification des différentes formes et espèces chimiques d'un élément présent dans la solution de sol. En d'autres termes, la spéciation permet de faire une distinction, pour un élément donné, entre l'espèce libre et les espèces liées à des ligands inorganiques ou organiques dissous. Le terme *fractionnement* est utilisé comme synonyme au terme spéciation mais, est défini plutôt comme la subdivision du contenu total d'un élément présent dans la phase solide du sol (Tack et Verloo, 1995; Sauvé, 2002). Dans la présente recherche, le terme *spéciation en phase solide* sera utilisé pour désigner les formes chimiques solubles et l'ensemble des formes chimiques des métaux en phase solide c'est-à-dire les formes échangeables et totales des métaux dans le sol.

1.1.2.2. Concept de biodisponibilité

Les métaux sont présents sous plusieurs formes chimiques dans les écosystèmes forestiers. Toutefois, une fraction seulement de ces formes est soluble et donc facilement assimilable par les organismes vivants, notamment par les espèces végétales. De façon générale, la *biodisponibilité* d'un nutriment ou d'un composé représente l'ensemble des formes chimiques de ce nutriment qui peuvent être prélevées et assimilées par les plantes durant la période de croissance (Barber, 1995). Ainsi, en plus des ions libres et des fractions solubles, les fractions échangeables et même une partie des complexes organo-métalliques sont également considérés comme des fractions pouvant être facilement mobilisées vers la solution de sol et donc, potentiellement biodisponibles pour la plante (tableau 1.1) (Kabata-Pendias, 2001; Krishnamurti et Naidu, 2002). La biodisponibilité dépend de la solubilité et de la concentration totale d'un métal dans le sol mais, également des conditions physico-chimiques (i.e. contenu en matière organique, CEC) et biologiques du sol (i.e. communautés microbiennes) qui peuvent affecter la forme chimique d'un métal dans le sol (Marschner, 1995; Hayes et Traina, 1998). En outre, le type de plante ou d'organisme vivant va aussi jouer un rôle sur la biodisponibilité en influençant les propriétés du sol, ce qui peut entraîner le déplacement des métaux adsorbés sur les particules de sol vers la solution de sol (Ross et Kaye, 1994).

Tableau 1.1. Biodisponibilité des métaux selon leurs formes chimiques dans le sol (modifié de Kabata-Pendias, 2001).

| Formes chimiques | Biodisponibilité |
|--|---|
| Cations simples ou complexes en solution | Grande |
| Cations échangeables inclus dans complexes organiques et inorganiques | Moyenne |
| Cations inclus dans chélates | Légère |
| Métaux précipités sur particules de sol | Disponible après dissolution |
| Métaux liés ou fixés à l'intérieur de substances organiques | Disponible après décomposition |
| Métaux liés ou fixés à l'intérieur de structures minérales (minéraux primaires ou secondaires) | Disponible après altération et/ou décomposition |

Les métaux solubles et les ions libres constituent les formes chimiques les plus accessibles pour les organismes vivants puisqu'ils sont les plus rapidement transférées à la plante (Hamon *et al.*, 1997). De plus, les formes métalliques échangeables peuvent être facilement remobilisées vers la solution de sol se retrouvant ainsi disponibles pour les organismes vivants. Le pH, le contenu en métaux totaux du sol et la capacité du sol à adsorber les métaux déterminent le contenu en métaux dissous (Krishnamurti et Naidu, 2002). Certaines plantes, comme l'orge (*Hordeum vulgare* L.) et le blé (*Triticum aestivum* L.) par exemple, peuvent augmenter l'acidification du sol à l'interface sol-racine en libérant des exsudats afin de dissoudre les minéraux et ainsi avoir accès aux nutriments essentiels à leur survie (Marschner et Römheld, 1996). Par exemple, certaines plantes vont utiliser les phytosidérophores qui sont des acides organiques de faibles poids moléculaires afin d'acidifier le sol en périphérie des racines et ainsi mobiliser le Zn et le rendre disponible pour les racines (Römheld, 1991; Hinsinger, 2001).

Ainsi, la phase liquide est constamment en changement au niveau de sa composition chimique en raison de son grand contact avec la phase solide et du prélèvement des ions par les racines des plantes. Ce fait a été montré pour certains métaux traces présents sous la forme échangeable comme, par exemple, le Cd et Zn où la diminution des concentrations dans la rhizosphère est contrôlée par l'équilibre entre les phénomènes de sorption (l'adsorption et la désorption) et l'absorption par les plantes (Hinsinger, 2001). En outre, Krishnamurti et Naidu (2002) ont montré à l'aide de plants de blé (*Triticum aestivum* L.) que la phytoaccumulation du Zn est positivement corrélée à la concentration de Zn échangeable ($r = 0.832$, $p = 0.002$) et que les fractions solubles et échangeables de Zn expliquent significativement 77 % de la variation de la phytodisponibilité du Zn (Hinsinger, 2001; Krishnamurti et Naidu, 2002). Krishnamurti et Naidu (2000) ont également montré que le Cd échangeable et le Cd complexé à l'acide fulvique expliquent 92 % de la phytodisponibilité du Cd. Ainsi, les formes biodisponibles de Cd et Zn sont fortement liées à la phase solide du sol et leur potentiel toxique dépend de leur spéciation.

1.1.2.3. Concept de toxicité et stratégies de protection pour les plantes

Le concept de *toxicité* est étroitement lié au concept de *tolérance*. En effet, la *tolérance* chez les plantes est la capacité à maintenir une croissance et à survivre à des concentrations importantes de métaux dans le sol (Kabata-Pendias, 2001). Par exemple, l'orge (*Hordeum vulgare* L.) peut tolérer des concentrations de Zn d'environ 300 mg kg⁻¹ alors que l'avoine (*Avena sativa* L.) peut tolérer des concentrations de plus de 400 mg kg⁻¹ dans sa biomasse aérienne (Kabata-Pendias, 2001). La *toxicité* d'un métal donné est traduite par une concentration nocive pour les organismes vivants c'est-à-dire que l'absorption d'un métal peut entraîner une réaction spécifique ou un stress compromettant la réalisation des fonctions physiologiques de l'organisme au point d'avoir des effets néfastes sur celui-ci. Ainsi, la tolérance au niveau des concentrations de métaux est différente d'une espèce végétale à l'autre et chaque combinaison plante-sol-métal possède une courbe de toxicité qui lui est propre (figure 1.1-A) (Stevenson et Cole, 1999).

En outre, si les organismes vivants ne peuvent pas prélever les concentrations de nutriments nécessaires pour leur développement, les symptômes de carence apparaissent (i.e. chloroses, nécroses foliaires). En effet, les plantes ont besoin de certains métaux comme le Cu, Fe, Mn, et Zn en faibles concentrations pour leur survie. Toutefois, lorsque les organismes vivants prélèvent plus d'éléments que la concentration nécessaire pour le fonctionnement de leur métabolisme, les symptômes de toxicité apparaissent chez les organismes non tolérants comme, par exemple, la diminution de la croissance ou de la perméabilité des membranes cellulaires (Alloway, 1995; Stevenson et Cole, 1999; Shaw *et al.*, 2004). Lorsque les éléments sont non essentiels pour l'organisme comme, par exemple, l'aluminium (Al), le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg), une petite concentration dans le sol va entraîner une réponse immédiate de tolérance chez la plante (figure 1.1-B) (Stevenson et Cole, 1999). Ainsi, la toxicité apparaît plus rapidement chez la plante que lorsque les éléments sont essentiels.

La toxicité est fonction de la spéciation d'un métal qui, elle, est déterminée par des facteurs physico-chimiques tels que le pH, le contenu en argile, le contenu en matière organique et le statut nutritionnel de la plante (Turner, 1994; Shaw *et al.*, 2004). À titre d'exemple, les concentrations critiques pour le seigle (*secale cereale* L.) se situent entre 5 et 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ de masse sèche pour le Cd et entre 150 et 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ de masse sèche pour le Zn (Kloke *et al.*, 1984). Par ailleurs, l'excès d'éléments traces est un stress plus grand pour la plante que le manque (Turner, 1994). Certaines espèces peuvent développer des mécanismes de protection contre les excès de métaux. Les deux mécanismes préconisés par les plantes consistent à prévenir le prélèvement excessif de métaux au niveau des racines ou à accumuler les métaux dans leurs tissus internes (Turner, 1994; McGrath *et al.*, 1997). Ces mécanismes ne sont toutefois pas exclusifs. D'ailleurs, la survie de la plante dépend de l'intégration de plusieurs de ces mécanismes. L'ensemble des mécanismes détermine la stratégie de prélèvement des métaux par la plante (Turner, 1994). Le rejet de Zn (possiblement d'autres métaux traces également) par les racines semble être un mécanisme de protection pour les arbres présents sur des sols contaminés (Kabata-Pendias, 2004).

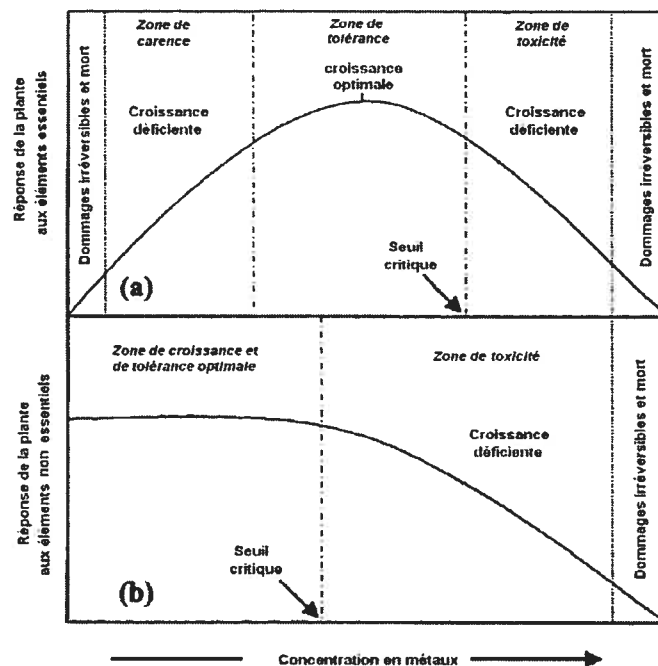


Figure 1.1. Réponse de la plante à l'absorption élémentaire a) des éléments essentiels et b) des éléments non essentiels (modifiée de Shaw *et al.*, 2004).

De façon générale, les mécanismes d'exclusion sont en lien avec les exsudats racinaires qui contiennent des acides polyglacturoniques (i.e. mucilages) permettant de fixer les métaux autour ou à l'intérieur des cellules racinaires (Marschner et Römheld, 1996; Kabata-Pendias, 2001). Les plantes peuvent également produire des exsudats racinaires nommés phytochélates qui fixent les métaux dans les vacuoles ou dans les membranes cellulaires (Kabata-Pendias, 2001). La plante peut aussi se protéger en accumulant les métaux dans sa biomasse aérienne puis en les retournant à la surface du sol lors de la sénescence des feuilles (Ross et Kaye, 1994; Manna, 2003; Anka-Thibaudeau, 2006). Ces métaux pourront à nouveau être prélevés par la plante une fois dans le sol. L'apport constant de métaux par les sources naturelles et anthropiques ainsi que le recyclage des métaux effectué par les plantes (biorecyclage) peuvent engendrer une certaine contamination des sols dans les écosystèmes forestiers et, ainsi, favoriser l'apparition de concentrations biodisponibles excessives pour les organismes vivants (Ross et Kaye, 1994).

1.1.3. Cycle biogéochimique des métaux dans l'environnement

Dans les écosystèmes forestiers, le prélèvement par les racines, l'accumulation dans la biomasse aérienne ainsi que le lessivage d'ions dans le sol jouent un rôle dominant dans la nutrition de la plante. En effet, ces processus contrôlent l'entrée et la sortie des éléments dans l'écosystème, influençant ainsi le cycle interne des nutriments et la stabilité à long terme du milieu naturel (Marschner, 1995; Van Breemen, 1995; Stevenson et Cole, 1999). De ce fait, la prédiction de la disponibilité des métaux pour les plantes est nécessaire au niveau de l'évaluation de la qualité de l'environnement. Plusieurs facteurs biotiques et abiotiques contrôlent la mobilité et la disponibilité des éléments dans l'environnement. Ces facteurs sont biologiques (i.e. espèces végétales, microorganismes), géologiques (i.e. altération du matériel parental) et chimiques (i.e. pH) (Linehan *et al.*, 1989; Kabata-Pendias, 2004). Par exemple, dans un sol acide et bien oxygéné, plusieurs métaux comme le Cd et Zn sont facilement mobiles et disponibles pour les plantes, alors que dans un sol faiblement aéré avec un pH neutre ou alcalin (état de réduction), les métaux sont moins disponibles (Kabata-Pendias, 2004). L'ensemble de ces facteurs déterminent le comportement des métaux dans l'environnement c'est-à-dire le *cycle*

biogéochimique des éléments (figure 1.2). Ce cycle est défini par des compartiments c'est-à-dire des réservoirs où les éléments peuvent s'accumuler dans l'écosystème et des flux qui permettent le transport des éléments entre les réservoirs. Les réservoirs principaux sont les horizons organiques, les horizons minéraux et la biomasse (végétale et/ou microbienne). Les flux sont effectués sous la phase liquide, gazeuse ou solide. Toutefois, dans les écosystèmes forestiers, les flux sont fortement liés au cycle hydrologique. Ainsi, les principaux flux sont les précipitations incidentes, le pluviollessivat, le ruissellement sur le tronc, le lessivage et l'écoulement dans les cours d'eau. En outre, les éléments peuvent demeurer à l'intérieur de l'écosystème grâce au biorecyclage qui constitue une partie importante du cycle biogéochimique.

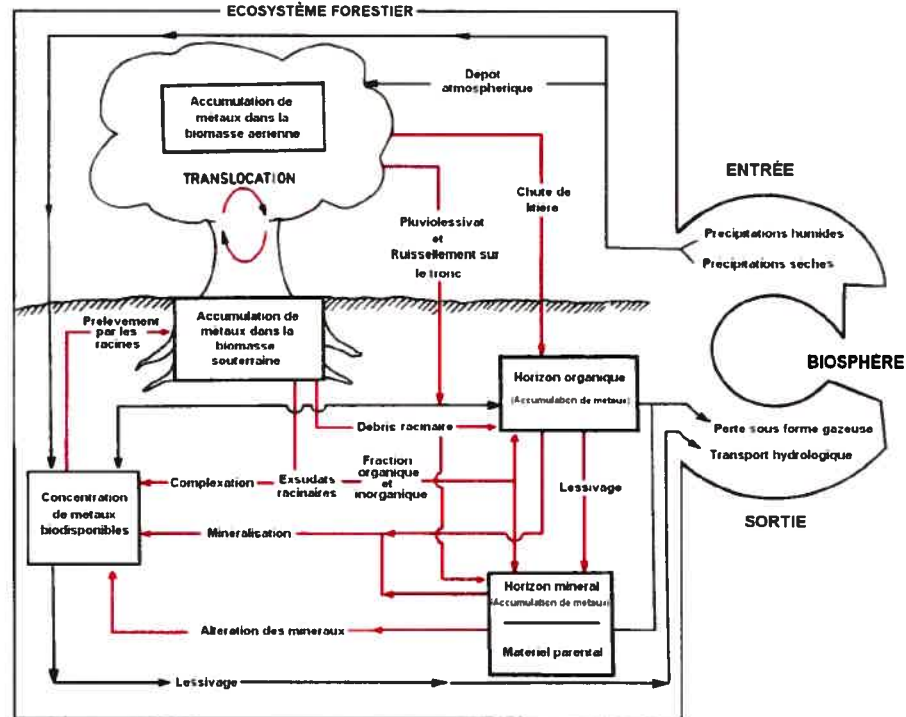


Figure 1.2. Le cycle biogéochimique des métaux et le biorecyclage (flèches rouges) dans un écosystème forestier (modifiée de Likens et Bormann, 1995).

Le *biorecyclage* fait référence au cycle des métaux engendré par un arbre individuel c'est-à-dire l'absorption des métaux au niveau des racines, leurs transferts internes à travers la biomasse de la plante et le retour des métaux dans le sol (figure 1.2). Ainsi, chaque arbre joue un rôle dans la dynamique des nutriments influençant

la distribution et le cycle des métaux dans la biomasse ainsi que dans les horizons organiques et minéraux du sol (Fujinuma *et al.*, 2005). Le biorecyclage contribue à l'hétérogénéité spatiale et la biodiversité de l'écosystème forestier. En outre, des espèces végétales différentes engendrent des différences sur le biorecyclage des nutriments. En effet, selon Fujinuma *et al.* (2005), l'érable à sucre absorbe une plus grande quantité de cations basiques (Ca, K, Mg, Na) dans sa biomasse aérienne que la pruche du Canada. Toutefois, la pruche du Canada a une concentration plus élevée de cations basiques dans les horizons organiques que l'érable à sucre. Ainsi, les différences au niveau du statut nutritionnel des plantes entraînent des différences significatives sur le contenu en cations basiques du sol sur une courte échelle de temps (< 65 ans) (Fujinuma *et al.*, 2005).

Dans le cycle biogéochimique, les racines sont la principale voie de prélèvement des métaux par la plante. Les métaux pouvant être absorbés par les organismes vivants sont ceux présents dans la solution de sol. Ainsi, le mouvement de masse et la diffusion sont les deux processus de transport des nutriments les plus importants au niveau des racines (Gobran *et al.*, 1999). Le *mouvement de masse* est le mouvement de convection de la solution de sol provenant de la matrice vers les racines, lequel est contrôlé par la transpiration, alors que la *diffusion* apparaît en réponse à un gradient de concentrations pour un ion particulier, lequel résulte d'une absorption par les racines et d'un appauvrissement du sol environnant (Marschner, 1995; Brimecombe *et al.*, 2001; Shaw *et al.*, 2004). En outre, l'accumulation de Ca et Mg près des racines d'une plante s'explique par le fait que le mouvement de masse et/ou la diffusion sont plus importants que le prélèvement par la plante (Marschner, 1995). Toutefois, certaines études ont montré des concentrations de cations majeurs en solution à l'interface sol-racine inférieures à celles de la matrice. Cette observation s'expliquerait par un prélèvement par la plante qui est supérieur à la vitesse du mouvement de masse ou de la diffusion en raison de la faible concentration des nutriments dans la solution de sol (i.e. K et P) (Lorenz *et al.*, 1994; Hinsinger, 1998; McLaughlin, 2002). Les mécanismes d'absorption par la plante varient d'un ion métallique à l'autre et les ions qui sont absorbés par le même mécanisme sont en compétition entre eux. Par exemple, l'absorption du Zn est inhibée par le Cu et H⁺ et non par le Fe et Mn alors que l'absorption du Cu est

inhibée par le Ca, K et Zn (Alloway, 1995). Par ailleurs, les horizons organiques contiennent une densité racinaire plus importante que les horizons minéraux en raison des conditions physiques, chimiques et biologiques plus favorables dans ces horizons. Toutefois, la forte densité racinaire dans les horizons de surface peut entraîner une diminution du taux de prélèvement des métaux par la plante en raison du chevauchement des zones de libération des métaux des racines individuelles engendrant ainsi une compétition entre les racines pour les nutriments (Marschner, 1995).

Lorsque les métaux sont prélevés par les racines, la plante distribue ceux-ci dans sa biomasse c'est-à-dire au niveau des feuilles, des branches, du tronc, de l'écorce et des racines où ils sont emmagasinés (Shaw *et al.*, 2004). Néanmoins, le stockage des nutriments va dépendre à la fois du type de métal, de l'espèce végétale et des conditions nutritionnelles du sol. En effet, les feuilles du blé dur (*Triticum durum* L.), par exemple, vont contenir une plus grande concentration de Cu que les racines, ce qui montre que le Cu est facilement transféré dans la biomasse aérienne de la plante. Toutefois, les concentrations de Zn sont beaucoup plus élevées au niveau des racines de la plante (Krishnamurti et Naidu, 2002). En outre, les plantes se développant sur un sol pauvre en nutriments accumulent davantage de nutriments au niveau des racines afin d'optimiser l'efficacité du système racinaire dans la prise en charge des nutriments du sol (Van Breemen, 1995). Une fois assimilé par la plante, les métaux sont retournés au sol par des processus directs ou indirects. Les processus directs découlent des précipitations, incluant le pluviollessivage et le ruissellement sur le tronc, qui entraînent le lessivage des métaux présents à la surface de la biomasse aérienne. La chute de la litière et la libération de débris racinaires engendrent le retour indirect des métaux à la surface du sol suite à la décomposition de la biomasse. Le taux de décomposition de la biomasse aérienne varie d'une espèce végétale à l'autre et les nutriments présents dans la litière ne sont pas libérés en même temps puisque certains métaux, plus solubles et mobiles, vont être facilement lessivés dans le sol. Les feuilles du bouleau jaune, par exemple, ont un ratio C:N faible, ce qui accélère la décomposition et ainsi la libération des métaux contenus dans les feuilles de la litière (Gosz *et al.*, 1973). Ensuite, les métaux peuvent être pris en charge de nouveau par les racines de la plante au niveau des horizons organiques.

Le lessivage des horizons organiques transporte les métaux non-prélevés vers les horizons minéraux permettant également le re-prélèvement de ceux-ci par la plante, ce qui vient compléter le biorecyclage des nutriments. Selon Van Breemen (1995), le prélèvement brut annuel d'éléments majeurs et de métaux par les espèces d'une forêt tempérée située à Hubbard Brook au New Hampshire provient principalement du biorecyclage (tableau 1.2).

Tableau 1.2. Sources des nutriments prélevés par les plantes (modifié de Van Breemen, 1995).

| Nutriments | Sources des nutriments (%) | | |
|------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| | <i>Atmosphère</i> | <i>Altération</i> | <i>Biorecyclage</i> |
| <i>N</i> | 7 | 0 | 93 |
| <i>P</i> | 1 | < 10 | > 89 |
| <i>K</i> | 2 | 10 | 88 |
| <i>Ca</i> | 4 | 31 | 65 |

1.1.3.1. Variation spatiale de la concentration en métaux dans les sols

La concentration des métaux varie selon les propriétés physico-chimiques du sol et le type de métal. De façon générale, les métaux s'accumulent dans les horizons organiques en raison de la forte affinité de la matière organique pour les métaux sur ces sites d'échange. Lorsque les métaux présents dans les horizons organiques sont lessivés vers le bas du profil de sol, ceux-ci vont s'accumuler dans l'horizon B minéral. En outre, les propriétés du sol comme le pH, la quantité et la qualité de la matière organique ainsi que l'altération des minéraux sont influencées directement par le couvert végétal. Plusieurs recherches ont d'ailleurs montré un lien entre la distribution spatiale des espèces végétales et la variation spatiale des concentrations en métaux dans les sols (Johnson *et al.*, 1982; Friedland *et al.*, 1984; Moysé et Fernandez, 1987; Brandtberg *et al.*, 2004). Johnson *et al.* (1982) ont montré que les concentrations de Zn dans les horizons organiques sont plus élevées dans la forêt décidue en raison de la présence du bouleau jaune que dans la forêt boréale. De plus, ce lien est observable à la fois à l'échelle du bassin-versant qu'à l'échelle métrique. En effet, Ukonmaanaho *et al.* (2001) ont montré que les apports naturels de Cd, Cu, Pb et Zn sont préférablement retenus dans les horizons organiques, en particulier dans l'horizon H, plutôt que lessivés pour un peuplement d'épinettes (*Picea spp.*) et

de bouleaux (*Betula spp.*). Les travaux de Manna (2003) ont révélé également une forte relation entre la distribution spatiale du Cd, Mg, Mn et Zn dans les horizons organiques du sol et l'abondance des feuilles du bouleau jaune dans la litière du bassin-versant expérimental de l'Herminie dans la région des Basses Laurentides (St-Hippolyte). En outre, les travaux de Anka-Thibaudeau (2006) effectués à l'Herminie ont montré que l'abondance des feuilles du bouleau jaune pour un arbre individuel ainsi que le pH et les concentrations de carbone organique dissous (DOC) représentent les variables déterminantes expliquant la distribution spatiale du Cd, Mg, Mn et Zn sous la forme soluble et totale dans l'horizon F.

Par ailleurs, selon Andersen *et al.* (2004), les propriétés des horizons organiques comme le pH sont plus susceptibles d'être influencées par la végétation que celles des horizons minéraux. Peu d'étude porte cependant sur la variabilité spatiale de la concentration des métaux dans les horizons minéraux. Toutefois, une étude menée par Courchesne *et al.* (2005) a suggéré que la diminution des concentrations échangeables de Mn dans les horizons organiques F et H et dans la partie supérieure de l'horizon B minéral entre 1994 et 1999 serait due à la présence de l'érable à sucre qui accumulerait le Mn dans sa biomasse aérienne sur le bassin-versant de l'Herminie. Ainsi, les concentrations des métaux dans les sols changent dans l'espace mais également dans le temps.

1.1.3.2. Variation saisonnière de la concentration en métaux dans les sols

Les métaux sont présents sous différentes formes chimiques dans le sol et ces formes peuvent changer au cours des saisons (Stevenson et Cole, 1999). En effet, la biodisponibilité des métaux dans le sol varie considérablement entre la période de croissance et de dormance des plantes en raison du changement, entre autres, de la température du sol, du taux d'humidité du sol et de l'activité des microorganismes (Marschner, 1995; Stevenson et Cole, 1999; Brimecombe *et al.*, 2001). Les concentrations en Cu, Mn et Zn dans la solution de sol à l'interface sol-racine de l'orge (*Hordeum vulgare* L.), par exemple, sont liées aux variations saisonnières où il y a une augmentation progressive des concentrations de métaux à partir de la fin du printemps jusqu'au milieu de l'été, suivi d'une diminution graduelle des concentrations jusqu'au début de l'automne. Les plus grandes concentrations

apparaissent au cours du mois de juillet (figure 1.3) (Linehan *et al.*, 1989). Selon Linehan *et al.* (1989), l'acidification découlant du prélèvement des nutriments par la plante, la libération d'exsudats racinaires de faible poids moléculaire pouvant complexer les métaux ainsi que l'augmentation de l'activité microbienne à l'interface sol-racine en raison de l'augmentation du contenu en matière organique seraient les raisons qui expliqueraient cette variation. En effet, de façon générale, un pH acide, un contenu en matière organique élevé ainsi qu'un accroissement des communautés microbiennes engendrent une augmentation de la mobilisation des métaux dans le sol facilitant leur prélèvement par les racines (ces mécanismes sont présentés au chapitre 1.2). En outre, selon Brimecombe *et al.* (2001), les microorganismes sont également plus actifs au niveau de la libération d'exsudats lorsque la température est élevée.

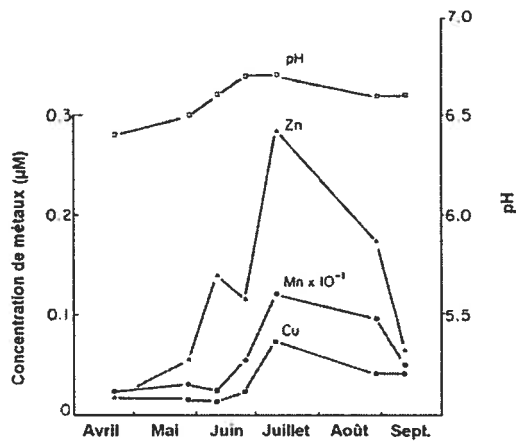


Figure 1.3. Concentrations en métaux dans la solution de sol et le pH à l'interface sol-racine de l'orge (*Hordeum vulgare* L.) (modifiée de Linehan *et al.*, 1989).

Selon Gosz *et al.* (1973), la libération maximale des nutriments par la litière fraîche apparaît à la fin de l'été et à l'automne. Le Mg, par exemple, est rapidement lessivé de la litière par les précipitations (Gosz *et al.*, 1973). Ainsi, la fraction soluble des éléments peut à nouveau être prélevée par les organismes vivants, ce qui entraîne une augmentation des concentrations biodisponibles pour les plantes à cette période de l'année. Hoyle (1969) a d'ailleurs observé que la concentration de Zn dans les feuilles du bouleau jaune augmentait à partir du début de la saison végétative jusqu'à la sénescence des feuilles à l'automne.

1.2. La rhizosphère : un microenvironnement dynamique

1.2.1. Définition de la rhizosphère

Le terme *rhizosphère* provient de Hiltner (1904) qui observa une accumulation de microorganismes autour des racines de plants de légumineuses. Il déduisit par cette observation que : 1) les racines jouent un rôle sur les propriétés physico-chimiques du sol environnant en libérant des exsudats racinaires, 2) les exsudats racinaires sont différents selon l'espèce végétale, et 3) chaque exsudat est lié à une communauté microbienne spécifique qui est bénéfique pour la plante (Gregory, 2006). Par la suite, Nye (1986) définit la rhizosphère comme étant les premiers quatre millimètres de sol en contact avec la racine. De façon générale, la rhizosphère est le volume de sol directement influencé par l'action des racines (Hinsinger, 1998). La surface des racines en contact avec le sol est nommée le rhizoplan (Wenzel *et al.*, 2004). La rhizosphère est caractérisée par l'interrelation entre le sol, la plante et les microorganismes (Brimecombe *et al.*, 2001). Chacune de ces composantes joue un rôle dans la mobilisation ou l'immobilisation des métaux dans la rhizosphère et ainsi, affecte la biodisponibilité des métaux pour la plante.

Les limites spatiales de la rhizosphère sont difficiles à définir puisque l'extension spatiale de la rhizosphère dépend de l'espèce végétale et des propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol (Hinsinger, 1998; Lombi *et al.*, 2001). En effet, on observe un gradient radial et longitudinal au niveau des différentes propriétés du sol qui font en sorte que la rhizosphère n'a pas les mêmes dimensions le long d'une racine. Ce gradient peut varier selon la concentration de nutriments présents dans le sol, le type de nutriments, le pH, le potentiel redox, la quantité d'exsudats racinaires, la présence ou l'absence d'associations symbiotiques (i.e. ectomycorhizes) et l'activité microbienne (Marschner, 1995). En outre, l'extension de la rhizosphère est plus importante au niveau de la zone apicale de la racine puisque c'est le lieu d'excrétion maximale des protons par la plante (Marschner et Römheld, 1996). Cette extension n'est toutefois pas statique dans le temps c'est-à-dire qu'elle change en fonction de la croissance ou de la mort des racines. Persson (1983) suggère que les racines qui croissent en profondeur dans le profil de sol

vivent plus longtemps que les racines présentes dans les horizons de surface. Toutefois, l'établissement des conditions rhizosphériques est plus rapide lorsque les nouvelles racines occupent les canaux des anciennes racines mortes riches en C (Gobran *et al.*, 1999). Ainsi, malgré le faible volume qu'elle occupe, la rhizosphère possède des propriétés qui favorisent le prélèvement des nutriments par la plante et joue donc un rôle biogéochimique qui va largement au-delà du volume qu'elle occupe dans le sol.

1.2.2. Concentrations en métaux dans la rhizosphère

Les concentrations en métaux dans la rhizosphère peuvent être moins élevées, plus élevées ou similaires à celles mesurées dans la matrice de sol. L'accumulation ou non des métaux dans la rhizosphère dépend de leurs concentrations dans la solution de sol de la matrice de sol, de la vitesse du mouvement de masse ou de diffusion et du taux de prélèvement des métaux par les racines (Marschner, 1995). Donc, l'interaction sol-plante-microorganismes va engendrer une mosaïque de processus affectant le comportement des métaux dans la rhizosphère. Ainsi, Courchesne *et al.* (2001) ont montré que les concentrations de Al, Cu, Fe, Mn et Zn extraits au BaCl₂ étaient significativement plus élevées ($\alpha < 0.05$) dans la rhizosphère que dans la matrice de sol pour sept sols forestiers non contaminés du Québec, Canada (figure 1.4). Legrand (2004) a également observé un enrichissement des fractions solubles et échangeables de Cd, Cu et Ni dans la rhizosphère de bouleaux blancs (*Betula papyrifera* Marsh) d'un sol contaminé comparativement à la matrice de sol. Cette accumulation préférentielle est liée aux propriétés et aux mécanismes présents à l'interface sol-racine c'est-à-dire au pH, au contenu en matière organique, à l'altération des minéraux et au potentiel redox (figure 1.5). En effet, les mécanismes découlant de l'activité racinaire comme, par exemple, le prélèvement des nutriments, la respiration et la libération de composés organiques entraînent des changements au niveau des propriétés chimiques (i.e pH, potentiel redox) de la solution de sol à l'interface sol-racine. Ces changements engendrent des réactions chimiques (i.e complexation, dissolution, désorption) qui affectent la biodisponibilité des métaux dans la rhizosphère c'est-à-dire qu'ils vont permettre la mobilisation ou l'immobilisation des métaux dans le sol.

Par ailleurs, d'autres études ont observé une baisse de la concentration de métaux dans la rhizosphère (Dieffenbach et Matzner, 2000; Wang *et al.*, 2001). Lorenz *et al.* (1997) ont montré que les concentrations de Ca, Cd, K, Mg, Mn et Zn présents dans la solution de sol de la rhizosphère diminuaient au cours de la période de croissance de plants de radis (*Raphanus sativus* L.) et que cet appauvrissement en nutriments s'expliquerait par un prélèvement accru de métaux par la plante. Toutefois, Legrand (2004) a montré que l'activité de Cu^{2+} en solution ne présente peu ou pas de différences significatives entre la rhizosphère et la matrice de sol comparativement aux fractions solubles et échangeables de Cu. Cette faible activité du Cu^{2+} s'expliquerait par la grande concentration de substances organiques dissoutes près des racines qui contribuerait à la formation de complexes organo-métalliques solubles avec le Cu.

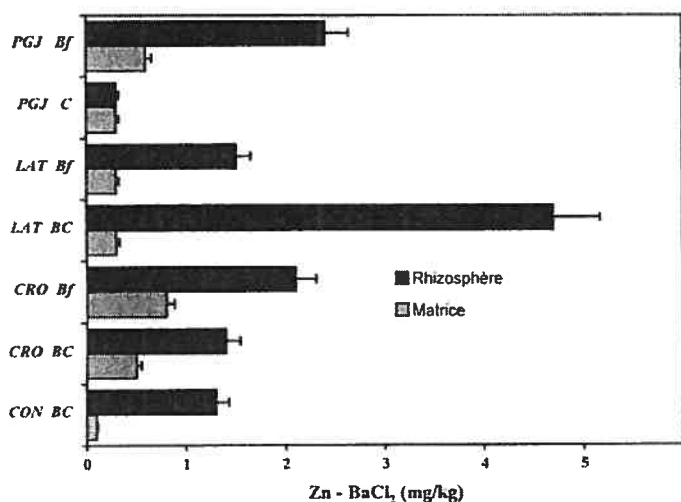


Figure 1.4. Concentrations de Zn extraits au BaCl_2 pour sept sols forestiers non contaminés du Québec, Canada (Courchesne *et al.*, 2001).

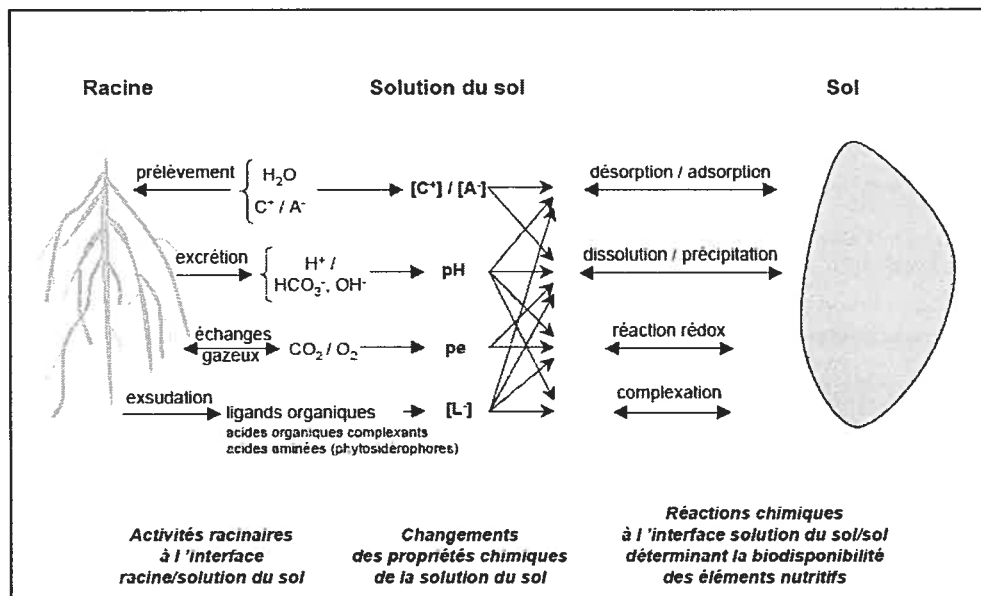


Figure 1.5. Mécanismes jouant un rôle sur le comportement des métaux à l'interface sol-racine (modifiée de Hinsinger *et al.*, 2005).

Chacun des facteurs jouant un rôle sur le comportement des métaux dans la rhizosphère (i.e. pH, matière organique) varie longitudinalement et radialement le long d'une racine individuelle en raison des propriétés physico-chimiques du sol, de l'espèce et du statut nutritionnel de la plante ainsi que de l'activité des microorganismes dans la rhizosphère (Marschner, 1995). Par exemple, Marschner *et al.* (2004) ont montré que le type de sol (sableux, loameux et argileux) et le type de plante (pois chiche (*Cicer arietinum* L.), canola (*Brassica napus* L.) et sorgho du Soudan (*Sorghum sudanense* L.)) influencent le type de communauté microbienne présent dans la rhizosphère de chaque espèce végétale. En effet, dans un sol sableux ou loameux, les trois espèces végétales ont des communautés microbiennes distinctes alors que dans un sol argileux, les communautés microbiennes sont similaires dans la rhizosphère du canola et du sorgho du Soudan, mais différentes dans la rhizosphère du pois chiche (Marschner *et al.*, 2004).

1.2.2.1. Variation du pH dans la rhizosphère

Le pH contrôle les différents mécanismes permettant de mettre en solution les métaux comme la solubilisation, la complexation des métaux avec la matière

organique, l'adsorption/désorption ainsi que la précipitation/dissolution (Ross et Kaye, 1994; Alloway, 1995; Hayes et Traina, 1998; Kabata-Pendias, 2001). Le pH du sol affecte donc la solubilité des métaux et, par le fait même, leur disponibilité pour la plante. De façon générale, une diminution du pH entraîne la solubilisation des métaux alors qu'une augmentation du pH favorise leur précipitation (Sparks, 2003). De plus, la solubilité varie d'un métal à l'autre selon la composition chimique du métal (figure 1.6). Le pH, par exemple, est le principal facteur qui détermine la disponibilité du Mn. En effet, un pH inférieur à 6.0 favorise la réduction du Mn^{4+} vers sa forme la plus disponible (Mn^{2+}) alors qu'un pH plus alcalin favorise l'oxydation du Mn^{2+} vers sa forme la moins disponible (Mn^{4+}) à partir de laquelle des oxydes insolubles peuvent être formés (MnO_2 , Mn_2O_3 et Mn_3O_4) (Marschner et Römheld, 1996; Stevenson et Cole, 1999). De plus, la plupart des nutriments essentiels pour les plantes (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) ont tendance à précipiter sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes solubles lorsque le pH est alcalin et à former des carbonates et des phosphates insolubles, ce qui réduit leur biodisponibilité (Stevenson et Cole, 1999).

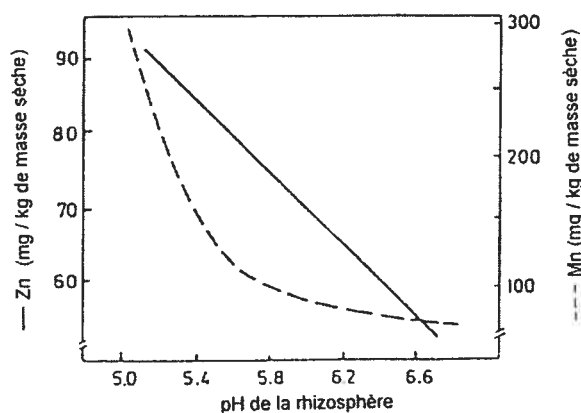


Figure 1.6. Relation entre le pH de la rhizosphère et les concentrations de Mn et Zn dans un plant de haricot commun (*Phaseolus vulgaris* L.) (modifiée de Marschner et Römheld, 1996).

Les espèces végétales peuvent induire l'acidification ou l'alcalinisation du sol dans la rhizosphère afin d'acquérir les métaux dans la matrice de sol (Hamon *et al.*, 1997). En général, une augmentation du pH et une diminution du potentiel redox entraînent une diminution de la solubilité des métaux (Shaw *et al.*, 2004). Par

exemple, une valeur de pH passant de 4.0 à 5.0 entraîne l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} favorisant sa précipitation. Le Fe^{3+} représente la forme chimique de Fe la moins soluble (Alloway, 1995). La diminution du pH permet au contraire la dissolution des métaux et, par la suite, leurs prélèvements par la plante. Par exemple, Hinsinger *et al.* (1993) ont montré que le canola (*Brassica napus* L.) peut mobiliser des concentrations de Mg non échangeables en diminuant le pH dans la rhizosphère, ce qui entraîne la dissolution des phyllosilicates et la mise en solution du Mg présent dans la structure minérale. Le processus dominant responsable du changement de pH dans la rhizosphère est lié à la libération d'ions (H^+) ou d'anions (HCO_3^- ou OH^-) par la plante en réponse à un déséquilibre entre les concentrations de cations et d'anions prélevées au niveau des racines (Hinsinger, 2001). Les plantes vont donc surtout contribuer à l'acidification de la rhizosphère lors du prélèvement des nutriments dans le sol puisque ceux-ci sont principalement prélevés sous forme de cations. Ainsi, face à de fortes concentrations en cations prélevées par les racines, la plante va libérer des ions H^+ afin de retrouver son équilibre ionique interne (Nye, 1981; Barber, 1995; Hinsinger, 2001; Séguin *et al.*, 2004; Wenzel *et al.*, 2004). Toutefois, comme l'azote est un macronutriment essentiel au fonctionnement du métabolisme des végétaux, les plantes qui prélèvent l'azote sous forme de nitrates (NO_3^-) plutôt que sous forme d'ammonium (NH_4^+) vont alcaliniser leur rhizosphère en libérant des anions OH^- à l'interface sol-racine.

La plante va également contribuer à acidifier le sol de façon indirecte lors de la libération d'exsudats racinaires de faible poids moléculaire formés de carbone, d'ions, d' O_2 et d'eau comme les acides organiques ou les acides aminés (Marschner et Römheld, 1996; Wenzel *et al.*, 2004). On remarque ainsi une différence parfois de deux unités de pH entre la rhizosphère et la matrice de sol (Bowen et Rovira, 1991; Marschner, 1995). Dinkelaker *et al.* (1989) ont montré que le pH de la rhizosphère autour des racines de lupin blanc (*Lupinus albus* L.) est de 4.8 alors que celui de la matrice de sol est de 7.5. Il y a également une différence de pH le long d'une racine puisque la zone apicale des racines libère de plus grandes concentrations d'exsudats racinaires acides que le reste de la racine (Marschner et Römheld, 1996; Hinsinger, 1998; Brimecombe *et al.*, 2001; Wenzel *et al.*, 2004). En outre, bien que l'effet des acides organiques sur l'acidification de la rhizosphère a été montré dans plusieurs

études, l'amplitude de la contribution de ces acides sur le changement de pH du sol n'a pas été évaluée en milieu forestier (Hinsinger *et al.*, 2003). La libération de CO₂ lors de la respiration au niveau des racines contribue également à acidifier le sol mais, de façon peu importante (Marschner et Römheld, 1996). Les microorganismes présents dans la rhizosphère contribuent aussi à diminuer le pH en libérant des composés organiques acides et du CO₂ (Marschner et Römheld, 1996). Par ailleurs, le degré d'acidification dans la rhizosphère dépend du statut nutritionnel de la plante (Séguin *et al.*, 2004). Marschner (1995) a remarqué une différence de pH dans la rhizosphère entre quatre plantes ayant les mêmes concentrations en azote et poussant sur le même type de sol. Ainsi, les rhizosphères des plants de sarrasin (*Fagopyrum esculentum* M.) et des plants de pois chiche (*Cicer arietinum* L.) sont beaucoup plus acides que celles du blé (*Triticum aestivum* L.) et du maïs (*Zea mays* L.). Cette différence de pH dans la rhizosphère est associée au prélèvement des nutriments, surtout l'azote, c'est-à-dire à la différence au niveau des ratios cations/anions prélevés par ces quatre types de plante.

1.2.2.2. Enrichissement du contenu en matière organique dans la rhizosphère

La matière organique joue un rôle important au niveau de la biodisponibilité des métaux dans le sol. La formation de complexes organo-métalliques, par exemple, affecte le comportement des métaux de deux façons. D'une part, les métaux peuvent former des complexes insolubles avec la matière organique, ce qui réduit la biodisponibilité des métaux. Le prélèvement du Cd par la plante, par exemple, est diminué lorsque le métal est complexé aux acides humiques (Cabrera *et al.*, 1988). En outre, la matière organique, en raison de sa forte CEC, contribue à immobiliser les métaux sur les sites d'échanges (Gobran *et al.*, 1998). D'autre part, les métaux peuvent former des complexes solubles avec la matière organique, ce qui augmente la biodisponibilité de ces métaux (Stevenson et Cole, 1999). En effet, la formation de chélates avec la matière organique de faible poids moléculaire augmente la concentration des micronutriments dans la solution de sol et leur transport vers la surface des racines par mouvement de masse et diffusion (Marschner, 1995). Ainsi, on remarque une augmentation des concentrations de matière organique libérées par les racines sous la forme d'exsudats lors d'une lacune en potassium et en phosphore ou lors d'une sécheresse (Marschner et Römheld, 1996). Selon Marschner (1995), le

taux de carbone (C) libéré par les racines varie d'une espèce à l'autre mais, pour les écosystèmes forestiers, le taux de libération serait en moyenne de 70 % de C pour les plantes annuelles.

Plusieurs études ont observé un enrichissement en matière organique dans la rhizosphère comparativement à la matrice du sol (Bowen et Rovira, 1991; Gobran et Clegg, 1996; Courchesne *et al.*, 2001). Les travaux de Séguin *et al.* (2004) montrent des concentrations de carbone organique dissous (DOC) dans la rhizosphère entre deux et quatre fois plus élevées que dans la matrice de sol et, en général, des concentrations de carbone organique en phase solide (SPOC) deux fois plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol sur un sol non contaminé à St-Hippolyte (tableau 1.3). Cet enrichissement provient du fait que les plantes et les microorganismes libèrent des exsudats riches en carbone (Nye, 1986). Globalement, il existe deux groupes de dépôts rhizosphériques (Nye, 1986; Brimecombe *et al.*, 2001; Wenzel *et al.*, 2004): 1) les exsudats solubles dans l'eau comme les sucres, les aminoacides, les acides organiques, les hormones et les vitamines et 2) les exsudats insolubles dans l'eau comme les cellules mortes, les débris racinaires et les mucilages.

Les mucilages sont des exsudats libérés en grande quantité par les racines. Ces derniers jouent un rôle important sur la capacité d'échange cationique (CEC) des parois cellulaires des racines. En effet, ils permettent de complexer les métaux comme Cd, Cu, Pb et Zn et favorisent un meilleur contact entre les racines et la matrice de sol en augmentant le transfert de l'eau et des nutriments vers les racines (Hinsinger, 1998). Les acides organiques qui représentent les composés racinaires les plus importants quantitativement et les enzymes ont plusieurs fonctions dont la chélation des métaux, la rétention des nutriments, la solubilisation des nutriments et l'acidification (Grayston *et al.*, 1996; Gobran *et al.*, 1998). Toutefois, les composés organiques libérés par les plantes peuvent mobiliser certains métaux et d'autres pas. Les exsudats racinaires libérés par les racines de plants de tabac (*Nicotiana tabacum* L.) et de maïs (*Zea mays* L.), par exemple, peuvent augmenter la solubilisation du Cd, Cu et Mn, alors que la solubilisation du Ni et Zn n'est pas affectée (Mench et Martin, 1991). Les phytosidérophores sont d'autres exsudats racinaires capables de

complexer les micronutriments comme Cu, Fe, Mn et Zn (Marschner et Römheld, 1996; Hinsinger, 1998). En outre, les dépôts rhizosphériques de la plante augmentent la croissance et le maintien des communautés microbiennes puisque ces dépôts représentent une source importante d'énergie nécessaire au fonctionnement cellulaire des microorganismes (Barber, 1995; Gobran *et al.*, 1998; Brimecombe *et al.*, 2001).

Tableau 1.3. Concentrations de carbone organique en solution (DOC) et en phase solide (SPOC) dans la rhizosphère et dans la matrice de sol de trois espèces d'arbres (modifié de Séguin *et al.*, 2004).

| | Compartiment de sol | Sapin baumier | Érable à sucre | Bouleau blanc |
|---|---------------------|---------------|----------------|---------------|
| Carbone organique dissous (g kg ⁻¹) | <i>Rhizosphère</i> | 0.99 | 1.48 | 1.10 |
| | <i>Matrice</i> | 0.37 | 0.47 | 0.48 |
| Carbone organique en phase solide (g kg ⁻¹) | <i>Rhizosphère</i> | 118 | 106 | 104 |
| | <i>Matrice</i> | 56.1 | 51.6 | 67.9 |

Le contenu en matière organique varie en abondance et en nature selon l'espèce végétale (Grayston *et al.*, 1996; Hinsinger, 2001), ce qui modifie le fractionnement des métaux dans la rhizosphère. En fait, Hamon *et al.* (1997) mentionnent que la capacité d'accumuler des métaux chez les plantes dépend de la quantité mais, aussi de la qualité des exsudats libérés par les racines. Les exsudats racinaires du bouleau jaune, par exemple, sont plus diversifiés quantitativement et qualitativement en carbohydrates, acides aminés, acides organiques et peuvent libérer jusqu'à trois fois plus de carbone que ceux de l'érable à sucre (Phillips et Fahey, 2005). Ces résultats proviendraient du fait que les racines du bouleau jaune sont colonisées par des ectomycorhizes et celles de l'érable à sucre par des mycorhizes arbusculaires. Ainsi, les différences au niveau du contenu en matière organique influenceraient le contenu biodisponible de métaux dans la rhizosphère sous les deux espèces d'arbre.

1.2.2.3. Activité microbienne dans la rhizosphère

En raison de l'enrichissement en matière organique à l'interface sol-racine, le nombre de microorganismes peut être d'un ordre de magnitude plus grand dans la rhizosphère que dans la matrice de sol (Wenzel *et al.*, 2004). Cette activité microbienne plus intense dans la rhizosphère engendre le processus de co-évolution (Barber, 1995; Marschner et Römheld, 1996). En effet, les microorganismes (i.e. bactéries, champignons) influencent le taux de nutriments disponibles dans la rhizosphère puisqu'ils sont en compétition avec la plante pour les nutriments inorganiques. De plus, ils sont médiateurs de la transformation et de la minéralisation des composés organiques (Hobbie, 1992; Hinsinger, 1998; Stevenson et Cole, 1999; Brimecombe *et al.*, 2001). Ces microorganismes peuvent être libres ou former des associations symbiotiques avec les racines comme les mycorhizes qui s'associent surtout avec les racines fines (Barber, 1995). Les mycorhizes libèrent des enzymes qui permettent la minéralisation des nutriments et des composés organiques (Grayston *et al.*, 1996; Gobran *et al.*, 1998), ce qui augmente la prise en charge des nutriments par la plante (Hobbie, 1992; Barber, 1995; Marschner et Römheld, 1996). Les mycorhizes peuvent également immobiliser les métaux et empêcher ceux-ci d'être prélevés par la plante (Wenzel *et al.*, 2004). Des recherches antérieures ont montré que les exsudats des racines fines et des mycorhizes retournent de deux à cinq fois plus de matière organique au sol que la biomasse aérienne (Gobran *et al.*, 1999). Selon Fogel et Hunt (1983), la litière de racines fines et de mycorhizes constitue entre 78 et 84 % de la litière annuelle totale des arbres. De plus, les racines fines sont les plus actives dans la production d'exsudats (Grayston *et al.*, 1996). Les microorganismes peuvent également libérer des exsudats que l'on nomme sidérophores qui sont capables de complexer, entre autres, l'Al, Fe et Zn (Van der Lelie *et al.*, 2000).

1.2.2.4. Altération des minéraux dans la rhizosphère

L'action chimique et physique des racines et des microorganismes dans la rhizosphère entraînent l'altération du sol autour des racines des plantes. En effet, l'excrétion d'ions H^+ par la plante lors du prélèvement des nutriments ainsi que la libération d'acides organiques à la fois par la plante et par les microorganismes entraînent, de façon générale, une diminution du pH et une hausse de la

concentration de substances organiques complexant dans la rhizosphère, ce qui favorise la dissolution des minéraux comme les silicates, les carbonates ou les phosphates (Hinsinger, 2001). La dissolution des minéraux entraîne la libération des métaux présents dans leur structure cristalline. Parmi les exsudats racinaires acides, les phytosidérophores et les sidérophores favorisent la dissolution des composés métalliques et augmentent ainsi la mobilité des métaux dans la rhizosphère des graminées (Hinsinger, 1998). En effet, Leyval et Berthelin (1991) ont montré que l'augmentation de la mobilité du potassium était attribuée à la libération d'acides organiques par les microorganismes qui engendraient l'altération de la phlogopite dans la rhizosphère de pins (*Pinus Sylvestris* L.).

Plusieurs études ont montré une différence dans la composition minéralogique entre la rhizosphère et la matrice de sol (April et Keller, 1990; Leyval et Berthelin, 1991; Courchesne et Gobran, 1997). Par exemple, Courchesne et Gobran (1997) ont montré qu'il y avait beaucoup moins de minéraux facilement altérables, comme l'amphibole, dans la rhizosphère que dans la matrice de sol d'un peuplement d'épinettes de Norvège (*Picea abies* L.). Hinsinger *et al.* (1992) ont montré que l'altération de la phlogopite dans la rhizosphère de l'ivraie (*Lolium multiflorum* L.) était rapide sur une période totale de six semaines lorsque celle-ci représente la seule source de K et Mg pour la plante. En outre, selon Calvaruso *et al.* (2006), les racines de pins (*Pinus sylvestris* L.) augmentent significativement l'altération de la biotite lors d'une lacune en nutriments d'une fois plus élevée pour le magnésium et de deux fois plus élevée pour le potassium. L'altération de la biotite par des mycorhizes seulement augmente significativement d'une fois pour le magnésium et de deux fois pour le potassium. Lorsque les racines de pins sont couplées avec des mycorhizes, la croissance de l'arbre est augmentée (Calvaruso *et al.*, 2006). Ainsi, la symbiose des racines et des microorganismes augmente le prélèvement des nutriments par la plante par l'augmentation de l'intensité de l'altération des minéraux dans la rhizosphère.

L'altération du sol peut être causée par des processus chimiques mais, aussi par des processus physiques. En effet, la croissance des racines entraîne une altération physique du sol. Lorsque la racine croît, elle déforme et diminue la porosité du sol environnant, ce qui engendre une pression sur les particules de sol et entraîne

l'altération des minéraux. Une étude menée par April et Keller (1990) sur la rhizosphère de sols forestiers a montré que la croissance des racines entraînait l'alignement tangentiel des grains de phyllosilicates en périphérie des racines. Ils ont également montré la présence d'altération physique et chimique distincte en observant une augmentation du nombre de fractures sur la surface des minéraux directement en contact avec les racines dans la rhizosphère d'un sol forestier. Bruand *et al.* (1996) ont montré que la densité du sol varie selon la distance de contact avec la racine passant de $1,54 \text{ mg m}^{-3}$ au rhizoplan (1 mm de la racine) à $1,80 \text{ mg m}^{-3}$ à environ 4 mm de la racine d'un plant de maïs (*Zea mays* L.). L'acidification provenant de l'activité racinaire et de l'activité microbienne ainsi que la croissance des racines peuvent donc expliquer la dissolution intense des minéraux dans la rhizosphère.

1.2.2.6. Processus d'oxydoréduction dans la rhizosphère

Les exsudats racinaires ainsi que la respiration racinaire et microbienne engendrent les processus d'oxydation et de réduction à l'interface sol-racine. L'*oxydation* apparaît lorsqu'un élément perd un électron alors que le processus de *réduction* apparaît lorsqu'un élément gagne un électron. De ce fait, le cycle redox influence le comportement de certains métaux à l'interface sol-solution en influençant la mobilité de ceux-ci (figure 1.7). Plusieurs facteurs influencent le potentiel redox (E_h) comme la composition de la matière organique, le pH, la température du sol, la présence et la durée de résidence d'eau dans le sol (Sparks, 2003). De façon générale, une diminution du pH et une augmentation du potentiel redox entraînent une augmentation de la solubilité des métaux (Shaw *et al.*, 2004). Le cycle redox va également dépendre du type de métal. En effet, le comportement de l'As (arsenic), Fe et Mn est étroitement lié au pH du sol et, donc, très sensible au changement du potentiel redox dans la rhizosphère (Hinsinger, 1998). Ainsi, le comportement des métaux possédant plusieurs états d'oxydation comme, par exemple, le Fe qui peut se retrouver sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+} est davantage affecté au changement du E_h du sol que d'autres métaux. L'Al, par exemple, possède qu'un seul état d'oxydation, Al^{3+} , ce qui le rend insensible au changement du E_h . En outre, l'oxydation peut augmenter ou réduire la solubilisation des métaux. En effet, l'oxydation entraîne une diminution du pH qui contribue à solubiliser les métaux

notamment le Cd, Cu, Ni et Zn à l'interface sol-racine (Borgegård et Rydin, 1989; Kabata-Pendias, 2004). Par contre, l'oxydation peut entraîner la précipitation des oxydes de Fe et la co-précipitation ou l'adsorption d'autres métaux comme le Ni sur ces oxydes réduisant ainsi la solubilisation de ces métaux (Hinsinger, 1998). La respiration cellulaire au niveau des racines entraîne également la précipitation des oxydes de Fe ou de Mn à la surface de la racine ou à l'intérieur des parois cellulaires de la racine (Hinsinger, 2001).

La réduction augmente essentiellement la solubilisation des métaux à l'interface sol-racine. La création d'un environnement réducteur par l'augmentation de la libération d'acides organiques à la surface des racines en réponse à un manque en Fe représente une des stratégies de prélèvement de cet élément dans la rhizosphère des plantes dicotylédones et monocotylédones non graminées (Marschner, 1995). Dans les sols bien aérés, la réduction des oxydes de manganèse à la surface des racines par la libération d'acides organiques de faible poids moléculaire comme les acides phénoliques, par exemple, est un mécanisme important d'acquisition du Mn par les racines d'avoine (*Avena sativa* L.) (Marschner et Römheld, 1996). En outre, l'immobilisation du Fe^{2+} par oxydation et la précipitation d'oxyhydroxydes de fer par les racines des plantes peuvent prévenir le prélèvement de composés toxiques de Fe (Hinsinger, 1998).

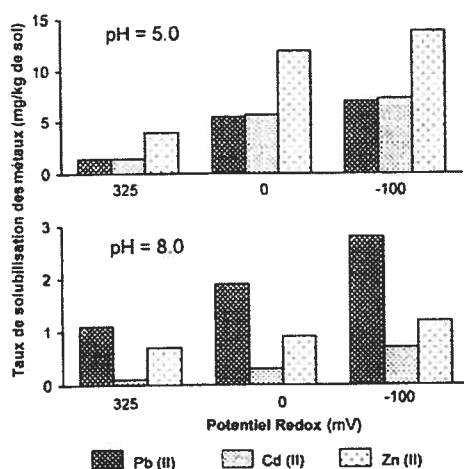


Figure 1.7. Influence du potentiel redox sur la mobilité des métaux (modifiée de Kabata-Pendias, 2004).

1.3. Stratégies de prélèvement des métaux par les plantes

L'utilisation de stratégies dans le prélèvement des métaux permet aux plantes de s'adapter aux conditions chimiques du sol et, ainsi, limiter l'absorption de concentrations toxiques de métaux. Baker (1981) identifie deux stratégies de prélèvement: 1) la stratégie d'exclusion où une partie des métaux est interceptée au niveau des racines et 2) la stratégie d'accumulation où les métaux sont accumulés dans la biomasse aérienne de la plante (feuilles, branches, écorce et tronc) et pour laquelle les concentrations de métaux dans les tissus de la plante sont supérieures à celles du sol (Kloke *et al.*, 1984; Kabata-Pendias, 2001; Greger, 2004). Certaines espèces d'arbres sont dites hyper-accumulatrices c'est-à-dire qu'elles montrent une grande tolérance face à des métaux spécifiques et sont capables d'accumuler des concentrations phénoménales de ces métaux dans leur biomasse sans voir apparaître des symptômes de toxicité. La plante *Thlaspi caerulescens*, par exemple, est capable d'accumuler des concentrations d'environ 30 g de Zn kg⁻¹ de masse sèche dans ses feuilles (Zhao *et al.*, 2000). Les plantes accumulatrices et hyper-accumulatrices sont habituellement indigènes à un certain type de sol ou de matériel parental et peuvent être utilisées pour la détoxification de sols contaminés.

Les différentes stratégies vont induire des mécanismes de prélèvement des métaux (i.e. acidification du sol, composition des exsudats racinaires) qui vont jouer un rôle sur les propriétés biogéochimiques du sol et sur la distribution spatiale à micro échelle des métaux dans le sol. McGrath *et al.* (1997), par exemple, ont montré que l'hyper-accumulateur de Zn *Thlaspi caerulescens* ne favorise pas la diminution du pH dans la rhizosphère et que plus de 90% du Zn prélevé par les plantes hyper-accumulatrices du genre *Thlaspi* provient de la fraction non échangeable du Zn dans le sol. Plusieurs études ont également montré qu'il n'y avait pas de différence entre le pH de la rhizosphère d'une plante accumulatrice de métaux et celui d'une plante non-accumulatrice (Knight *et al.*, 1997; Luo *et al.*, 2000; Wenzel *et al.*, 2003). Ces résultats suggèrent que, contrairement à d'autres espèces végétales, le principal processus d'acquisition des métaux pour certaines plantes accumulatrices n'est pas le changement de pH dans la rhizosphère. En outre, la plante peut également jouer un rôle décisif au niveau du contrôle de la biodisponibilité des métaux à l'aide de

stratégies permettant la mobilisation des métaux dans un contexte de lacune en nutriments. À ce titre, il y a deux stratégies et celles-ci sont spécifiques aux espèces végétales:

Stratégie I: La plupart des plantes (dicotylédones et monocotylédones non graminées) utilisent cette stratégie qui consiste à induire la synthèse d'une réductase des chélates ferriques (St), enzyme qui catalyse la réduction biochimique d'une substance, conduisant à la production de Fe (II) qui est transporté à l'intérieur de la racine par un transporteur (Tr) localisé sur la membrane plasmique (PM) des racines. Cette stratégie est utilisée face à un manque en Fe et, probablement en Mn et Zn (figure 1.8) (Marschner et Römheld, 1996; Hinsinger, 2001; Wenzel *et al.*, 2004).

Stratégie II: Cette stratégie est utilisée surtout par les graminées et sert essentiellement à mobiliser le Fe dans le sol. Elle est basée sur la libération de phytosidérophores (PS) par les racines, dont la fonction est de former des chélates avec le métal, combinée à un prélèvement spécifique du complexe organo-métallique ainsi créé par un transporteur (Tr) au niveau de la membrane plasmique (PM) des racines (figure 1.9) (Römheld, 1991; Lombi *et al.*, 2001; Wenzel *et al.*, 2004).

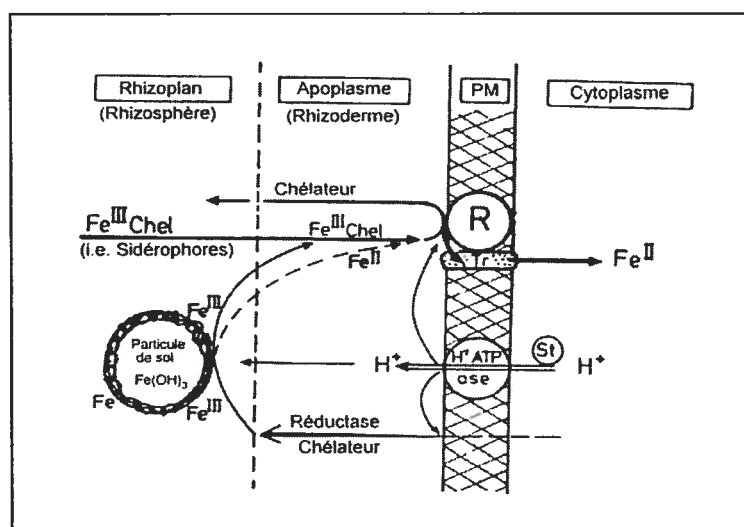


Figure 1.8. Prélèvement des métaux par les plantes à l'aide de la Stratégie I (modifiée de Marschner et Römheld, 1996).

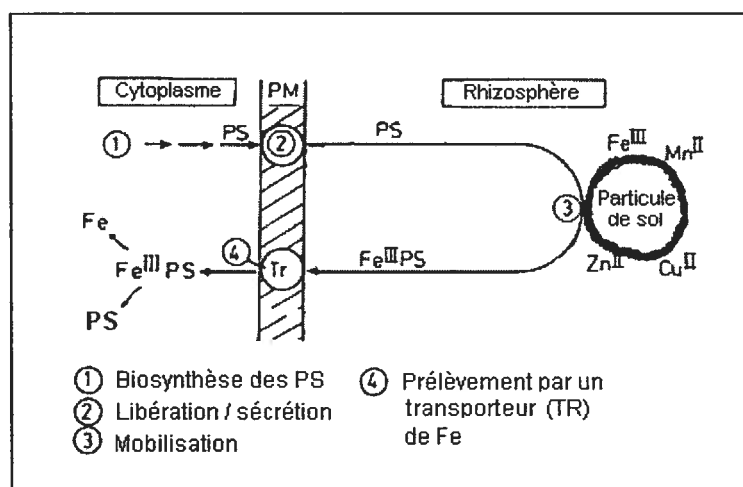


Figure 1.9. Prélèvement des métaux par les plantes à l'aide de la Stratégie II (modifiée de Römheld, 1991).

En outre, certains microorganismes sont également des accumulateurs de métaux et peuvent faire partie de la stratégie de prélèvement des plantes (Stevenson et Cole, 1999). Par exemple, Guo *et al.* (1996) ont montré que les mycorhizes arbusculaires peuvent prélever des quantités significatives de Cd, Cu et Zn et que ce mécanisme permet de protéger la plante d'une toxicité potentielle engendrée par une quantité trop élevée de métaux dans le sol. De plus, selon Denny et Wilkins (1987), le Zn est absorbé à la surface des ectomycorhizes sous le bouleau (*Betula spp.*) entraînant une diminution des concentrations de Zn dans la solution de sol entourant la rhizosphère. Ainsi, plusieurs stratégies de prélèvement existent et celles-ci diffèrent selon les espèces végétales.

1.3.1. Accumulation des métaux dans la biomasse aérienne des plantes

Une plante accumulatrice de métaux dans sa biomasse aérienne possède un ratio de concentrations en métaux feuilles/racines >1 alors qu'une plante non-accumulatrice possède des concentrations en métaux supérieures au niveau des racines qu'au niveau des feuilles (ratio feuilles/racines <1) (McGrath *et al.*, 2001). En outre, le Cd, Ti et Zn représentent les métaux qui sont les plus facilement prélevés par les plantes par rapport aux autres métaux puisqu'ils ont les coefficients de

transfert les plus élevés (Kloke *et al.*, 1984) (figure 1.10). Le coefficient de transfert est une estimation des concentrations en métaux absorbées par les racines des plantes et accumulées dans la biomasse aérienne de celles-ci. Ainsi, un métal ayant un coefficient de transfert élevé possède une mobilité élevée. La mobilité du Cd et Zn, par exemple, est contrôlée par le pH du sol et le contenu en matière organique. Un pH acide entraînera la formation de cations divalents comme le Cd^{2+} et Zn^{2+} qui représentent des formes chimiques facilement prélevées par les racines. Les complexes organo-métalliques solubles formés avec le Zn sont très mobiles dans les sols ce qui les rend également facilement disponibles pour les plantes (Kabata-Pendias, 2001). De plus, l'influence des acides organiques de faible poids moléculaire dans la rhizosphère du blé (*Triticum aestivum* L.) sur la mobilité du Cd et sur sa bioaccumulation a été montrée par les travaux de Cieśliński *et al.* (1998).

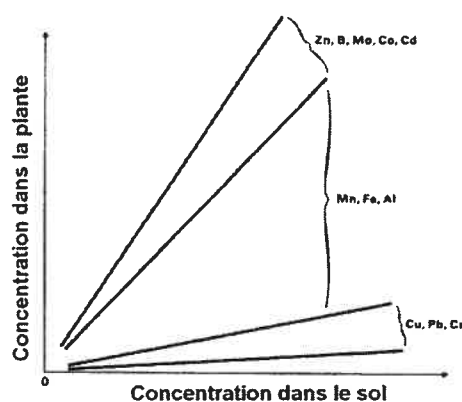


Figure 1.10. Bioaccumulation des métaux par la plante en fonction de leurs concentrations dans le sol (modifiée de Alloway, 1995).

La bioaccumulation des métaux dans la biomasse aérienne des plantes montre une variation intra-spécifique et interspécifique (Greger, 2004). Par exemple, des espèces du genre *Betula*, comme le bouleau commun (*Betula pendula* Roth) et le bouleau pubescent (*Betula pubescens* Ehrh), bioaccumulent de petites quantités de Zn et sont utilisées comme indicateur de la présence de métaux dans le sol (Brown et Wilkins, 1985; Turner, 1994). En outre, des recherches antérieures ont montré que le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britt.), quant à lui, a la capacité d'accumuler des concentrations importantes de Cd et Zn dans sa biomasse aérienne (feuilles, branches, écorce et tronc) (tableau 1.4). En effet, Hogan et Morrison (1988) ont

montré que, sur un sol non contaminé, les concentrations de Cd et Zn peuvent être de quatre à dix fois supérieures dans la biomasse (feuilles > écorce > tronc > branches) du bouleau jaune que dans celle de l'érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh.). De plus, les concentrations des éléments traces obtenues dans la biomasse aérienne du bouleau jaune décroissent selon la séquence suivante Mn > Zn > Fe > Cu > Ni > Pb > Cd (Hogan et Morrison, 1988). Les travaux de Manna (2003) ont également montré une relation entre la distribution spatiale du Cd, Mg, Mn et Zn dans les horizons organiques du sol et l'abondance des feuilles du bouleau jaune dans la litière à la Station de Biologie des Laurentides (SBL) dans la région des Basses Laurentides (St-Hippolyte, Canada). Le Mg présenterait aussi un patron de distribution spatiale similaire au Mn dans les horizons organiques (Manna, 2003). Selon les travaux de Anka-Thibaudeau (2006) effectués également à St-Hippolyte, l'abondance des feuilles du bouleau jaune ainsi que les valeurs de pH et de carbone organique dissous (DOC) représentent les variables déterminantes expliquant la distribution spatiale du Cd, Mg, Mn et Zn sous les formes solubles et totales dans l'horizon F (figure 1.11). Toutefois, les concentrations en métaux ne sont pas corrélées avec les propriétés de la végétation actuelle dans l'horizon H, à l'exception du patron spatial du Mg et de la distribution du bouleau jaune.

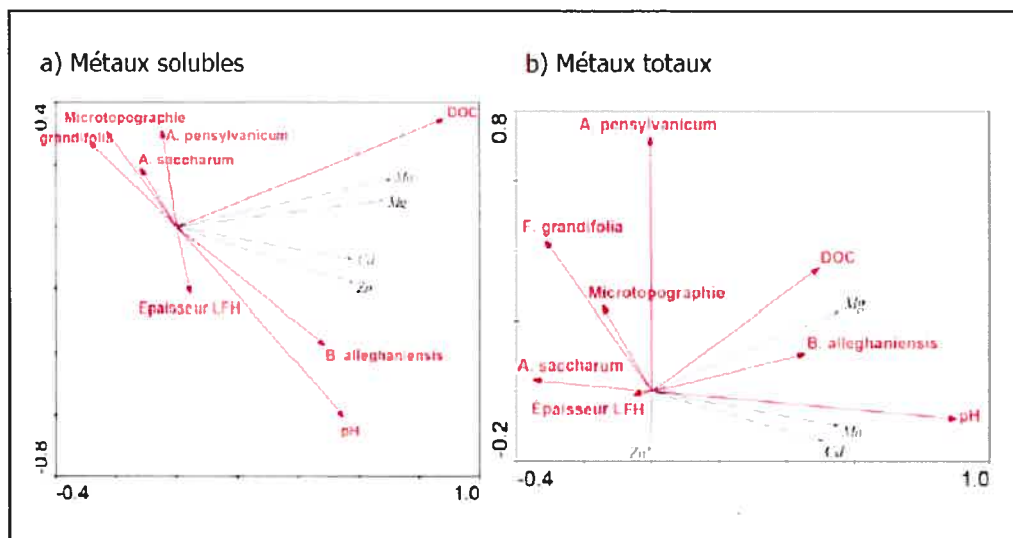


Figure 1.11. Doubles projections des distributions des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans l'horizon F expliquées par les variables environnementales : a) métaux solubles dans l'eau et b) métaux totaux. Les flèches rouges représentent les variables environnementales et les flèches bleues représentent les variables réponses (Anka-Thibaudeau, 2006).

Tableau 1.4. Recherches antécédentes sur la bioaccumulation des métaux par le bouleau jaune.

| Auteurs | Observations |
|---|---|
| Gosz <i>et al.</i> (1973) Whittaker <i>et al.</i> (1979) Adriano (1986) | -Le bouleau jaune est un bioaccumulateur de Zn |
| Friedland <i>et al.</i> (1984) Moyse et Fernandez (1987) | -Corrélation entre la distribution spatiale du Zn dans les sols et l'abondance du bouleau jaune sur le versant |
| Hogan et Morrison (1988) | -Le bouleau jaune est un bioaccumulateur de Cd et Zn |
| Manna (2003) Anka-Thibaudeau (2006) | -Lien entre le Cd , Mg , Mn et Zn dans les horizons organiques et l'abondance du bouleau jaune dans la litière fraîche -Distribution spatiale similaire entre le Mg et Mn dans les horizons organiques |

Contrairement au bouleau jaune, l'érable à sucre n'est pas reconnu comme étant un accumulateur de Cd et Zn dans sa biomasse aérienne. En fait, l'érable à sucre possède plutôt de fortes concentrations de Ca et Mg dans ses tissus (Gosz *et al.*, 1973; Finzi *et al.*, 1998). Selon Hinsinger (2001), l'augmentation de Ca dans la solution de sol autour des racines diminue le taux de prélèvement des métaux traces sous la forme divalente (ex : Zn^{2+}) en raison de l'augmentation de la compétition pour le prélèvement au niveau de la membrane cellulaire des racines. Les concentrations de Ca et Mg extraits à l'eau sont donc beaucoup plus élevées à la fois dans la rhizosphère et la matrice de sol sous l'érable à sucre comparativement au bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh) et au sapin baumier (*Abies balsamea* Mill) (Séguin *et al.*, 2004) diminuant le prélèvement des autres métaux comme le Cd et Zn. Donc, de façon générale, l'érable à sucre posséderait un pH alcalin à la fois dans la rhizosphère et la matrice de sol puisqu'un pH acide affecte la disponibilité du Ca (Finzi *et al.*, 1998; Watmough, 2002; Séguin *et al.*, 2004).

Quelques recherches ont toutefois trouvé des concentrations élevées de Mn dans les feuilles de l'érable à sucre (Kolb et McCormick, 1993; McQuattie et Schier, 2000; Courchesne *et al.*, 2005). McQuattie et Schier (2000) ont trouvé des concentrations supérieures à 2000 mg de Mn kg⁻¹ dans les feuilles de semis (4 ans de croissance) d'érable à sucre. Malgré ces concentrations élevées, aucun signe de toxicité n'a été observé sur les arbres mais, les concentrations foliaires de B, Ca, Cu, Fe, K, Mg et Zn étaient significativement réduites par le Mn. Hogan et Morrison (1988) ont également montré que les concentrations des éléments traces obtenues dans la biomasse aérienne (feuilles >écorce >tronc >branches) de l'érable à sucre suivaient la séquence suivante Mn >Fe >Zn >Cu >Ni >Pb >Cd. À St-Hippolyte, Côté *et al.* (2003) ont montré une augmentation des concentrations de Mn dans les feuilles de l'érable à sucre entre 1994 et 1999 sur le bassin-versant de l'Herminie. Une étude menée par Courchesne *et al.* (2005) a suggéré que la diminution des concentrations échangeables de Mn dans les horizons organiques F et H et dans la partie supérieure de l'horizon B minéral entre 1994 et 1999 serait due à la présence de l'érable à sucre qui accumulerait le Mn dans sa biomasse aérienne sur le bassin-versant de l'Herminie. Ainsi, l'érable à sucre accumule possiblement le Mn dans sa biomasse aérienne.

Chapitre 2. Problématique et méthodologie

2.1. Problématique

L'étude de la rhizosphère en milieu naturel est encore récente et, même si le nombre d'études portant sur la rhizosphère a augmenté au cours des dernières années, les connaissances des mécanismes jouant un rôle sur la mobilisation ou l'immobilisation des métaux à l'interface sol-plante sont limitées (Gobran *et al.*, 1999). En outre, la plupart des études portant sur la biodisponibilité des métaux dans la rhizosphère sont effectuées sur des herbes ou des plantes agricoles et peu de recherches se concentrent sur l'étude des espèces arborescentes. Peu de recherches également se concentrent sur l'étude de la spéciation en phase solide des métaux alors que celle-ci représente une source potentielle de nutriments pour les plantes. Comme le montre la littérature, les caractéristiques de la rhizosphère sont particulières et différentes de celles de la matrice de sol au niveau physique, chimique et biologique. De ce fait, cette partie du sol joue un rôle de premier plan sur le prélèvement des nutriments par les plantes. Ainsi, les conditions rhizosphériques sont différentes d'une espèce végétale à l'autre puisque chaque stratégie de prélèvement dépend de la combinaison sol-plante-microorganismes. Nous pouvons donc penser que les propriétés rhizosphériques d'une espèce végétale qui accumule des métaux dans sa biomasse aérienne sont différentes de celles d'une espèce non-accumulatrice de métaux reflétant ainsi l'effet de stratégies de prélèvement distinctes.

Jusqu'à maintenant, aucune étude n'a été effectuée sur la comparaison des propriétés physico-chimiques du sol entre la zone rhizosphérique de deux espèces arborescentes ayant des stratégies différentes de prélèvement. Tel que démontré précédemment, le bouleau jaune accumule le Cd, Mg, Mn et Zn dans sa biomasse aérienne et contrôle la distribution spatiale de ces métaux dans les horizons organiques de sol. L'érable à sucre joue possiblement un rôle sur la mobilisation du Mn à l'interface sol-racine. Ainsi, à partir de ces observations, il est intéressant de vérifier si les différences observées entre les concentrations de métaux dans la

biomasse aérienne du bouleau jaune et de l'érable à sucre sont aussi présentes au niveau de leur rhizosphère respective.

2.2. Objectifs

Afin d'améliorer les connaissances sur les processus liés à la spéciation et à la biodisponibilité des métaux dans le sol et, en particulier, dans la rhizosphère, ce projet de recherche a comme objectif général de comparer la spéciation en phase solide des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère et la matrice de sol et ce, pour un bioaccumulateur naturel (bouleau jaune - *Betula alleghaniensis* Britt) et un non-accumulateur (érable à sucre - *Acer saccharum* Marsh) de métaux. Pour répondre à cet objectif général, deux objectifs spécifiques sont définis. Tout d'abord, une comparaison entre la rhizosphère et la matrice de sol sous chaque arbre permettra de faire ressortir l'effet rhizosphérique et ainsi de valider la technique d'échantillonnage sur le terrain. Ensuite, une comparaison au niveau de la rhizosphère et de la matrice de sol entre deux espèces d'arbres ayant des stratégies de prélèvement différentes permettra de voir si les concentrations de Cd, Mg, Mn et Zn retrouvées dans la biomasse aérienne respective de chaque arbre se répercutent au niveau des concentrations de métaux en phase solide dans la rhizosphère.

2.3. Terrain à l'étude

Le site d'échantillonnage (figure 2.1) est situé à proximité de la municipalité de St-Hippolyte soit à 80 km au nord de Montréal, Québec, Canada (45° 59' N, 74° 01' W) (figure 2.2). La parcelle à l'étude comprend des sols podzoliques ferro-humiques ou humo-ferriques sableux, orthiques ou gléifiés. Les sols se sont développés sur un till anorthositique d'une épaisseur maximale de deux mètres. Le sol possède un horizon compact et discontinu à environ 75 cm de profondeur réduisant la pénétration des racines et l'infiltration de l'eau. Les précipitations annuelles sont en moyenne de 1150 mm (± 136 mm) au cours des 30 dernières années. Environ 30 % des précipitations surviennent sous forme de neige soit 350 mm/an. La température annuelle est de 3,89 °C ($\pm 0,74$ °C) pour la même période. En outre, la température journalière maximum est de 25 °C (observée au mois de juillet) alors que la

température journalière minimale est de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (observée au mois de janvier) (Courchesne *et al.*, 2001). La canopée est dominée par l'érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh), le hêtre à grandes feuilles (*Fagus grandifolia* Ehrn.), le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britt) et l'érable de Pennsylvanie (*Acer pensylvanicum* Linné) (Anka-Thibaudeau, 2006). Le peuplement est composé en majorité de jeunes individus puisque celui-ci s'est établi suite à une coupe sélective effectuée il y a environ 25 ans. Le choix du site s'est effectué en fonction des études de Manna (2003) et de Anka-Thibaudeau (2006), deux études portant sur les relations entre les concentrations en métaux dans les horizons organiques du sol et la présence du bouleau jaune sur le bassin-versant.



Figure 2.1. Site d'échantillonnage.

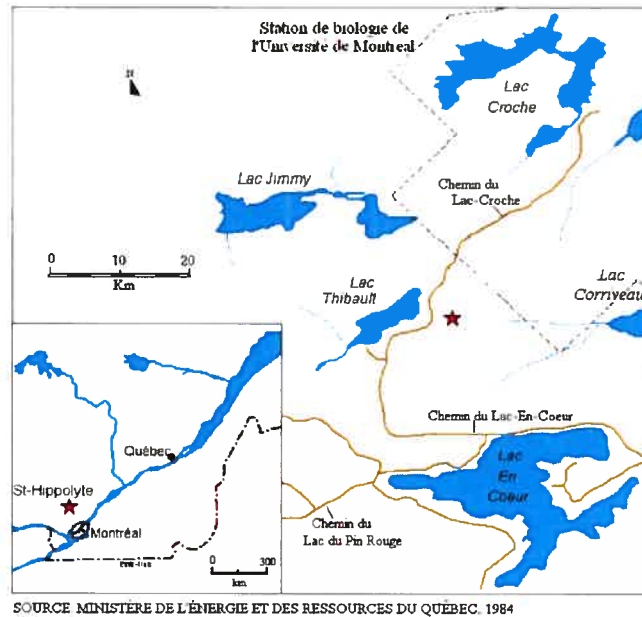


Figure 2.2. Localisation du site d'étude.

2.4. Stratégie d'échantillonnage

Pour atteindre l'objectif de la recherche, la rhizosphère et la matrice de sol de 13 arbres, dont sept bouleaux jaunes (*Betula alleghaniensis* Britt) et six érables à sucre (*Acer saccharum* Marsh), ont été échantillonnés sur un sol non contaminé en métaux d'une érablière à bouleaux jaunes. Le choix d'un site non contaminé permet de bien différencier un arbre qui accumule naturellement les métaux d'un arbre non-accumulateur et, ainsi, de faire ressortir l'effet d'espèce sur la variation de la distribution des métaux dans le sol. Ensuite, comme l'âge doit être similaire entre les deux espèces d'arbre afin de pouvoir comparer les propriétés physico-chimiques et les concentrations en métaux dans le sol, la rhizosphère et la matrice de six érables à sucre, comparativement à sept bouleaux jaunes, ont été échantillonnées. En effet, l'érable à sucre est, de façon générale, plus âgé que le bouleau jaune sur le site d'étude. Toutefois, puisque la masse de certains échantillons de sol s'est avérée insuffisante pour réaliser l'ensemble des analyses chimiques, la rhizosphère et la matrice de trois bouleaux jaunes, d'une part, et de deux érables à sucre, d'autre part, ont été fusionnées afin de créer des échantillons composites. Les analyses ont donc été réalisées sur cinq couples rhizosphère–matrice pour chaque espèce d'arbre.

La rhizosphère et la matrice du sol adjacent ont été prélevés dans l'horizon B. Cette stratégie d'échantillonnage permet une meilleure distinction entre la rhizosphère et la matrice de sol puisque le contraste entre les deux composantes de sol est plus net dans les horizons minéraux que dans les horizons organiques où le contraste est pratiquement impossible à faire. De plus, les racines prélèvent principalement les métaux dans l'horizon B puisque celui-ci est un horizon d'accumulation des nutriments comparativement à l'horizon A qui est un horizon d'illuviation. Les racines fines, c'est-à-dire d'un diamètre inférieur à 2 mm, ont été échantillonnées puisque celles-ci sont considérées comme étant les plus actives dans le prélèvement des nutriments et dans la libération des exsudats racinaires en milieu forestier (Gobran *et al.*, 1999). De plus, l'étude dans les horizons minéraux permet de compléter les connaissances au niveau de l'effet du bouleau jaune sur le comportement de ces métaux dans le sol. En effet, les travaux de Anka-Thibaudeau (2006) ont montré l'existence d'un lien entre les concentrations de Cd, Mg, Mn et Zn dans les horizons organiques et l'abondance du bouleau jaune dans la litière fraîche pour le même site d'échantillonnage à St-Hippolyte. La séparation de la rhizosphère et de la matrice a été effectuée sur le site en secouant légèrement les racines prélevées dans l'horizon B. Le sol se détachant des racines est considéré comme de la matrice du sol. Une fois l'échantillonnage des racines terminé, les arbres ont été coupés et l'âge de ceux-ci a été déterminé en comptant les cernes de croissance. Puis, la séparation entre la rhizosphère et les racines a été effectuée en laboratoire en grattant délicatement les racines avec des bâtonnets de plastique. Les débris racinaires tombés dans les échantillons de sol lors de la séparation ont été retirés à l'aide de pinces en plastique. Les échantillons de rhizosphères et de matrices de sol ont été séchés à l'air libre, broyés à l'aide d'un mortier en agate et tamisés à 0,5 mm afin d'homogénéiser la distribution de la taille des particules des deux composantes de sol.

2.5. Analyses en laboratoire

2.5.1. Spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère et la matrice de sol

La spéciation des métaux dans la rhizosphère et la matrice du sol est obtenue en analysant les différentes fractions des métaux distribuées au sein de la phase solide du sol. Deux analyses ont été sélectionnées afin d'obtenir la fraction biodisponible des métaux soit les extraits à l'eau et au chlorure de baryum (BaCl_2). L'extrait à l'eau permet d'obtenir une estimation du contenu en métaux solubles et l'extrait au BaCl_2 permet d'estimer la fraction échangeable des métaux c'est-à-dire toute la fraction des métaux qui est faiblement adsorbée sur les particules de sol et qui peut être facilement mobilisée vers la solution de sol (métaux échangeables). Le contenu total en métaux est obtenu en effectuant une digestion à l'acide sur le sol (métaux totaux).

Les méthodes utilisées afin de déterminer la spéciation en phase solide des métaux dans le sol sont tirées de Séguin *et al.* (2004) et de Legrand *et al.* (2005). Les extraits à l'eau ont été réalisés en utilisant 3 g de sol pour 30 ml d'eau ultra pure (UP) (Ratio 1 :10). Les échantillons ont été brassés pendant deux heures à l'aide d'un agitateur horizontal avant d'être centrifugés pendant 10 minutes à 1500 g. La solution a été filtrée en utilisant les filtres OSMONICS Inc. de 0,45 μm et acidifiée avec 0,2 % d'acide nitrique de qualité métaux traces (HNO_3 Trace Metal Grade) afin d'empêcher l'adsorption des métaux sur les parois du contenant. Des aliquotes de solutions non filtrées des extraits à l'eau ont été prélevés pour les analyses ultérieures du pH du sol, de la conductibilité électrique (EC) et du contenu en carbone organique dissous (DOC). Les échantillons de rhizosphères ont été analysés en duplicata et les échantillons de matrices de sol en triplicata afin d'établir la réplicabilité des échantillons et de valider la prise de données en laboratoire. L'analyse en triplicata des rhizosphères s'est toutefois avérée impossible en raison de la masse de sol qui est beaucoup moins importante que celle de la matrice de sol pour chaque arbre. Pour les extraits au chlorure de baryum (BaCl_2), la même procédure a été utilisée pour 2 g de sol dans 20 ml de BaCl_2 (0.1 M) et ce, pour l'ensemble des duplicatas de rhizosphère et des triplicatas de matrice de sol. Les digestions à l'acide ont été mesurées en utilisant 0,5 g de sol pour 9 ml d'acide nitrique (HNO_3 Trace Metal Grade) et 2 ml

d'acide chlorhydrique (HCl). La méthode utilisée est une modification de la méthode du US-EPA SW3051-A (1998). Les digestions ont été réalisées à l'aide d'un four micro-onde CEM MDS-2000. Les duplicatas de rhizosphères et les triplicatas de matrices de sol ont été digérés à une pression de 100 PSI pendant 20 minutes avec une température moyenne de 175°C. Le volume de la solution a été ajusté à 40 ml avec de l'eau UP et les échantillons ont été décantés pendant plus de 48 heures afin de ne conserver que la phase dissoute du sol. Les concentrations en métaux pour l'ensemble des extractions ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique (AAS; Varian AA-1475) et d'un ICP-AES (inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer) selon la limite de détection de chacun des métaux.

2.5.2. Propriétés physiques et chimiques de la matrice de sol

Différentes analyses physiques et chimiques ont été effectuées sur la matrice afin d'obtenir une caractérisation complète du sol du site à l'étude. Le pH, la conductibilité électrique (EC) et le contenu en carbone organique dissous (DOC) ont été mesurés sur des aliquotes de solution non filtrées. Ces aliquotes proviennent des extraits à l'eau effectués pour l'analyse de la spéciation des métaux en utilisant 3 g de sol pour 30 ml d'eau UP. Le pH et la conductibilité électrique (EC) ont été mesurés en utilisant respectivement un pH-mètre Fisher Scientific Accumet® pH meter-10 équipé d'une électrode combinée en verre et un conductivimètre Radiometer CDM 83. Les concentrations de DOC ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de carbone organique total Shimadzu TOC analyser (Kyoto, Japon). Les valeurs de DOC représentent ici des valeurs de carbone organique soluble dans l'eau plutôt que dissous puisqu'elles ont été estimées à partir des extractions à l'eau de la phase solide et non dans la solution de sol de terrain. Le contenu en carbone organique en phase solide (SPOC) a été mesuré en utilisant 0,15 g de sol pour la rhizosphère et 0,20 g de sol pour la matrice de sol et en titrant le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) résiduel avec du sulfate ferreux ($FeSO_4$) jusqu'à l'oxydation complète du carbone selon la méthode de Walkley-Black (Carter, 1993).

La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée en utilisant 2,5 g de sol pour 25 ml de $BaCl_2$ (0,1 M) et en dosant Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na et Zn

(Hendershot *et al.*, 1993). La concentration en cations de l'extrait a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique (AAS ; Varian AA-1475). Des extraits au pyrophosphate de sodium, à l'oxalate d'ammonium acide et au dithionite-citrate ont aussi été effectués afin de connaître la nature et la distribution des formes d'aluminium et de fer dans le sol. L'extraction au pyrophosphate de sodium a été réalisée en utilisant 0,3 g de sol pour 30 ml de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,1 M) alors que l'extraction à l'oxalate d'ammonium acide nécessite 0,25 g de sol pour 10 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 M). Pour l'extraction au dithionite-citrate, 0,5 g de sol pour 25 ml de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,68 M) ainsi que 0,4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ont été utilisés (Carter, 1993). Les concentrations ont été obtenues à l'aide d'un AAS.

La texture du sol a été déterminée par hydrométrie (Klute, 1986). Tout d'abord, deux matrices de sol, soit une matrice de sol sous chaque arbre, ont subi un prétraitement avec une solution de dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) visant à dissoudre les sesquioxides de Fe et Al qui sont des agents de cimentation qui lient les particules de sol entre elles. Un deuxième prétraitement visant à éliminer la matière organique du sol a été effectué sur les échantillons à l'aide d'une solution de NaOCL (eau de javel). Puis, l'évaluation de la distribution de la taille des particules individuelles de sol en suspension a été effectuée en ajoutant 100 ml de métaphosphate de sodium (0,082 M) à 900 ml d'eau UP dans un cylindre gradué. La granulométrie du sol a été déterminée par hydrométrie. La fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) a été récupérée à l'aide d'un tamis (270 mesh) et la minéralogie de celle-ci a été identifiée par diffraction des rayons-X. Avant de commencer l'analyse de la minéralogie, la fraction argileuse de la matrice de sol a subi un prétraitement pour détruire les sesquioxides de Fe et Al et un prétraitement pour éliminer la matière organique qui représentent des agents de cimentation des particules.

Afin de connaître la minéralogie de la fraction argileuse du sol, les échantillons ont été saturés soit avec du potassium (K) ou du magnésium (Mg) et montés sur des lames orientées (Brindley et Brown, 1980). La saturation a permis la préparation de cinq lames : une lame saturée au potassium (K), une lame saturée au potassium et chauffée à 300°C (K-300), une lame saturée au potassium et chauffée à 550°C (K-500), une lame saturée au magnésium (Mg) et une lame saturée au magnésium et à

l'éthylène glycol (Mg-EG). L'ensemble des lames permet d'obtenir la minéralogie complète du sol puisque les différentes saturations permettent d'obtenir les différents espacements des plaquettes argileuses. Les lames ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Miniflex (Rigaku, Tokyo, Japan; Cu-K α radiations) à 30 kV, 10 mA et à une vitesse de balayage de 2° θ /min entre 2 et 30° (CPS 1000). L'abondance des minéraux dans les échantillons a été représentée par le ratio I/I_{QZ} qui normalise l'intensité du minéral (I) avec l'intensité des pics de quartz (I_{QZ}) à $d = 0,426$ nm (Courchesne et Gobran, 1997).

2.6. Analyses statistiques

2.6.1. Statistiques descriptives

La normalité des distributions, l'homogénéité des distributions et les mesures de tendance centrale ont été effectuées afin de quantifier et de caractériser les propriétés chimiques ainsi que les concentrations en métaux des rhizosphères et des matrices de sol échantillonnées. L'homogénéité du diamètre à hauteur de poitrine (DHP), de la hauteur et de l'âge des arbres a été vérifiée à l'aide du test de Levene. Les statistiques descriptives ont été obtenues à l'aide du logiciel *SPSS version 13.0* (Auteur anonyme, 2005).

2.6.2. Effet rhizosphérique

Une comparaison entre la rhizosphère et la matrice de sol sous chaque espèce d'arbre a été effectuée. Dans ce contexte, les échantillons sont appariés puisque les variables mesurées (variables chimiques et métaux) dans la rhizosphère et la matrice de sol d'un arbre donné sont influencées par le même individu. En outre, l'utilisation de tests non paramétriques s'avère nécessaire puisque le nombre d'échantillons disponibles pour les analyses statistiques est faible ($n = 10$), ce qui ne permet pas une bonne estimation de la variance. Les distributions ne respectent également pas la normalité. Ainsi, le test de Wilcoxon pour échantillons appariés (Wilcoxon) sera utilisé puisque c'est une méthode d'analyse statistique unidimensionnelle permettant d'établir les différences entre les moyennes de chaque paire d'éléments ayant des

descripteurs semi quantitatifs ($k = 2$) (Scherrer, 1984). Le test de Wilcoxon permettra de vérifier s'il y a des égalités ou non pour les propriétés chimiques (pH, DOC, SPOC, EC) et pour les concentrations de Cd, Mg, Mn et Zn extraits à l'eau, au BaCl_2 et à l'acide entre les deux composantes de sol (rhizosphère et matrice). Les analyses ont été réalisées à l'aide du logiciel *SPSS version 13.0* (Auteur anonyme, 2005).

2.6.3. Effet des espèces d'arbres

La rhizosphère du bouleau jaune et de l'érable à sucre sont considérées comme des échantillons non appariés puisque la comparaison des variables mesurées (variables chimiques et métaux) de la rhizosphère est influencées par des individus d'espèce distinctes. Afin de comparer les propriétés chimiques (pH, EC, DOC, SPOC) ainsi que les concentrations biodisponibles et totales des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère sous le bouleau jaune et l'érable à sucre, le test non paramétrique de Wilcoxon Mann-Whitney (Mann-Whitney) pour données non appariées a été utilisé. Le test de Mann-Whitney cherche à vérifier si les moyennes de deux groupes d'objets, classés par ordre croissant sur une même échelle ordinale, occupent des positions (rangs) équivalentes, révélant ainsi la similitude des deux distributions, ou non équivalentes, révélant alors la différence des deux distributions (Scherrer, 1984). Le test de Mann-Whitney a été privilégié en raison de la non normalité des distributions de l'ensemble des variables et du nombre faible d'échantillons.

Toutefois, pour comparer les propriétés chimiques et les concentrations biodisponibles et totales de métaux dans la matrice du sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre, le test non paramétrique de Wilcoxon pour données appariées (Wilcoxon) a été utilisé. En effet, d'une part, les échantillons de sol ont été prélevés sur le même site d'étude et, d'autre part, la matrice du sol devrait être similaire sous les deux espèces d'arbres puisque celle-ci est influencée par le matériel parental. Les matrices du sol du bouleau jaune et de l'érable à sucre sont donc considérées comme des échantillons appariés. Le test de Wilcoxon est décrit à la section 2.6.2. Le test de Wilcoxon a été privilégié en raison de la non normalité des distributions de l'ensemble des variables et du nombre faible d'échantillons. Les résultats pour les

tests de Wilcoxon et de Mann-Whitney ont été obtenus à l'aide du logiciel *SPSS version 13.0* (Auteur anonyme, 2005).

Une analyse discriminante (AD) a également été effectuée afin d'établir une différenciation statistique à la fois entre les compartiments biogéochimiques de sol (rhizosphères et matrices de sol) et entre les deux espèces d'arbres et ce, pour l'ensemble des concentrations de métaux et des variables chimiques à l'étude. En outre, deux types de ratios ont été insérés dans l'analyse afin d'obtenir des valeurs d'abondance proportionnelle entre les métaux et les propriétés du sol. Le premier ratio permet d'évaluer la CEC relative du sol en établissant un rapport entre les concentrations de métaux et la CEC totale du sol (i.e. Zn/CEC). Le deuxième ratio permet d'évaluer l'abondance relative de la matière organique en phase solide (concentration molaire de SPOC) par rapport aux concentrations molaires de métaux échangeables et totaux observées dans le sol (i.e. $Cd/SPOC$). L'analyse discriminante détermine s'il existe une différence statistique entre deux ou plusieurs groupes d'objets et permet également une hiérarchisation du rôle de chacune des variables par rapport à l'explication du groupement des objets. Cette analyse statistique permet l'analyse en mode multivariées puisqu'elle est une analyse canonique. Ainsi, elle permet de distinguer statistiquement des classes d'objets prédéfinies. Ces différences sont évaluées à partir du *A de Wilks*. Dans le cas où une différence significative est trouvée entre les groupes d'objets prédéfinis, l'analyse discriminante établit une fonction linéaire de discrimination des variables (fonction discriminante) qui représentent la meilleure discrimination entre les groupes d'objets en évaluant la contribution relative de chaque variable dans cette discrimination (Legendre et Legendre, 1998). Tout comme une analyse de régression, les descripteurs doivent être quantitatifs ou binaires puisqu'ils sont introduits dans une fonction linéaire. De plus, les variables doivent avoir une distribution homogène et normale. Toutefois, l'AD est un test assez flexible qui permet de fonctionner avec des variables qui ne répondent pas à ces critères. Les résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel *SPSS version 13.0* (Auteur anonyme, 2005).

2.6.3.1. Rôle des variables chimiques dans la biodisponibilité des métaux dans le sol

Afin d'établir et de comprendre les relations entre les métaux, les variables chimiques ainsi que les espèces végétales, des analyses de redondance (RDA) ont été exécutées. L'analyse de redondance (RDA) est une analyse canonique qui comprend une régression multivariées suivie d'une analyse en composante principale (PCA). La RDA permet ainsi l'analyse simultanée de deux ou plusieurs tables de données et permet de faire ressortir les relations linéaires directes entre des variables. Pour ce faire, les données obtenues ont été séparées en trois tables de données. La matrice W_1 a été créée afin de tenir compte de l'appariement des données entre la rhizosphère et la matrice de sol sous chaque arbre. Cette matrice a pour conséquence d'enlever l'effet rhizosphérique dans les analyses. Les tables de données sont les suivantes :

1) Variables réponses :

Matrice Y_1 → Concentrations en métaux solubles dans l'eau sous le bouleau jaune (Cd, Mg, Mn et Zn)

Matrice Y_2 → Concentrations en métaux échangeables au $BaCl_2$ sous le bouleau jaune (Cd, Mg, Mn et Zn)

Matrice Y_3 → Concentrations en métaux solubles dans l'eau sous l'érable à sucre (Cd, Mg, Mn et Zn)

Matrice Y_4 → Concentrations en métaux échangeables au $BaCl_2$ sous l'érable à sucre (Cd, Mg, Mn et Zn)

2) Variables explicatives :

Matrice X_1 → Caractéristiques chimiques des points d'échantillonnage (pH, DOC, SPOC, EC)

3) Covariables :

Matrice W_1 → Matrice d'appariement des données entre les rhizosphères et les matrices de sol

La RDA permet de résumer la variabilité d'une matrice en un minimum de dimensions (Legendre et Legendre, 1998). Les résultats de la RDA sont illustrés par un graphique de double projection dans lequel les gradients les plus importants (axes canoniques) correspondent à une direction dans la dispersion des objets. Les axes canoniques représentent les combinaisons linéaires des matrices explicatives X et ne sont pas calculés seulement à partir des matrices réponses Y comme dans l'analyse en composantes principales (PCA). Ainsi, ce processus permet de faire ressortir toute la variance de la matrice Y qui est reliée à X . Afin d'effectuer une RDA, il faut d'abord centrer et réduire les données des variables réponses et explicatives lorsque les unités des variables ne sont pas homogènes. Une fois la RDA effectuée, un test de permutation des axes canoniques est effectué afin de vérifier la signification des relations entre les variables. La RDA est valable lorsque les axes sont significatifs. Les résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel *CANOCO version 4.5* (Ter Braak et Smilauer, 2002).

2.6.3.2. Corrélations entre les variables chimiques et les métaux biodisponibles

Afin de tester la force des relations statistiques entre les variables chimiques et les concentrations de métaux biodisponibles, une corrélation de Spearman a été effectuée. Ainsi, ce test est complémentaire aux résultats des analyses de redondance (RDA). Le test de Spearman a été privilégié en raison de la non normalité des distributions de l'ensemble des variables et du nombre faible d'échantillons. Les résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel *SPSS version 13.0* (Auteur anonyme, 2005).

Chapitre 3. Résultats

3.1. Caractérisation du site

Les caractéristiques de la matrice de sol ont été mesurées à partir des triplicatas de laboratoire. Les résultats obtenus représentent la moyenne de l'ensemble des individus pour chaque espèce d'arbre (tableaux 3.1 et 3.2). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différences majeures entre les propriétés chimiques du sol sous les deux espèces d'arbres. En effet, on note que le pH, la conductivité électrique (EC) et les concentrations de Fe et Al pour les trois extraits sont similaires entre le bouleau jaune et l'érable à sucre. Par contre, la concentration de carbone organique en phase solide (SPOC) est plus importante sous le bouleau jaune que sous l'érable à sucre. La proportion de sable et d'argile sous le bouleau jaune est également plus élevée que sous l'érable à sucre. Toutefois, la matrice de sol sous l'érable à sucre a un contenu en limon au moins deux fois supérieure à celui du bouleau jaune, ce qui pourrait expliquer une valeur de CEC légèrement plus élevée sous l'érable à sucre.

La minéralogie dans la fraction argileuse de la matrice de l'horizon B sous chaque espèce d'arbre est présentée au tableau 3.2. La proportion de chaque minéral est basée sur leur abondance relative par rapport au quartz (I/I_{QZ}) (Courchesne et Gobran, 1997). Pour l'érable à sucre, le quartz représente le minéral le plus abondant suivi de la chlorite-vermiculite interstratifiées puis, dans les mêmes proportions, du feldspath, de la chlorite et de la vermiculite. Une légère différence est observée sous le bouleau jaune où la chlorite et la vermiculite sont moins abondantes que sous l'érable à sucre. Ces résultats sont en accord avec la minéralogie associée au podzol présent sur le site à l'étude (Courchesne *et al.*, 2002; Côté *et al.*, 2003).

Tableau 3.1. Propriétés physiques et chimiques de la matrice de sol sous chaque espèce d'arbre.

| Espèce d'arbre | Variables physico-chimiques | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|--|---|---------------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-------------|
| | pH | EC ^a µS cm ⁻¹ | CEC ^b cmol kg ⁻¹ | SPOC ^c g/kg | Fe ^d | | Al | | Sable | | Limon Argile | | |
| | | | | | Pyro g/kg | Oxal g/kg | DCB g/kg | Pyro g/kg | Oxal g/kg | DCB g/kg | Pyro g/kg | Oxal g/kg | DCB g/kg |
| Bouleau jaune | 5,11 (0,1)* | 23,7 (2,9) | 5,6 (1,6) | 83,5 (21,3) | 9,7 (0,8) | 16,3 (0,3) | 23,7 (0,9) | 12,7 (0,3) | 33,5 (0,6) | 28,2 (2,3) | 61,9 | 28,4 | 9,6 |
| Érable à sucre | 4,99 (0,1) | 25,3 (6,8) | 6,8 (2,2) | 61,8 (8,8) | 11,4 (0,9) | 16,5 (0,5) | 22,4 (0,9) | 11,6 (0,4) | 27,3 (1,2) | 31,2 (1,4) | 45,6 | 45,9 | 8,5 |

*Les valeurs entre parenthèses représentent les écart-types calculés à partir des triplicatas de laboratoire.

^aEC = conductivité électrique

^bCEC = capacité d'échange cationique

^cSPOC = carbone organique en phase solide

^dFe et Al = les contenus en fer et en aluminium ont été déterminés en utilisant une solution de Na₄P₂O₇ (0.1 M) (Pyro), de (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O (0.2 M) (Oxal) et de Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O (0.68 M) avec du Na₂S₂O₄ (DCB).

Tableau 3.2. Abondance relative des minéraux dans la fraction argileuse de l'horizon B sous les deux espèces d'arbres.

| Minéral | Abondance relative | |
|--|--------------------|----------------|
| | Bouleau jaune | Érable à sucre |
| Quartz | ++++ ^a | ++++ |
| Chlorite-vermiculite interstratifiées | +++ | +++ |
| Feldspath | ++ | ++ |
| Chlorite | tr | ++ |
| Vermiculite | + | ++ |

^a ++++ : dominant ; +++ : majeur; ++ : mineur; tr : trace

Tableau 3.3. Caractéristiques floristiques du bouleau jaune et de l'érable à sucre et homogénéité des variables floristiques entre les deux espèces d'arbres.

| Variables floristiques | Espèces d'arbres | | Statistique de Levene | Signification |
|--------------------------|------------------|----------------|-----------------------|---------------|
| | Bouleau jaune | Érable à sucre | | |
| Âge | 15 (2,8)* | 18 (3,7) | 0,390 | 0,545 |
| DHP ^a (cm) | 11,8 (1,9) | 13,1 (2,3) | 0,169 | 0,689 |
| Hauteur (m) | 8,4 (1,7) | 8,1 (1,6) | 0,174 | 0,684 |

*Les valeurs entre parenthèses représentent les écart-types calculés à partir de l'ensemble des arbres (n=10).

^aDHP = diamètre à hauteur de poitrine

Les caractéristiques des individus de chaque espèce d'arbre sont présentées au tableau 3.3. Les arbres échantillonnés ont une moyenne d'âge de 16 ans. La hauteur et l'âge des arbres ainsi que le diamètre à hauteur de poitrine (DHP) sont statistiquement homogènes sur le site puisque les résultats de signification du test de Levene obtenus pour chaque variable sont supérieurs à 0,05. L'homogénéité des caractéristiques des arbres est essentielle afin de pouvoir comparer les propriétés physico-chimiques et les concentrations en métaux dans le sol sous leur canopée.

3.2. Statistiques descriptives des propriétés du sol

3.2.1. Propriétés chimiques du sol

3.2.1.1. *Variation intra-spécifique entre les compartiments de sol*

A) *Bouleau jaune*

Les statistiques descriptives des variables chimiques pour la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune sont présentées au tableau 3.4. Le pH de la rhizosphère est légèrement moins acide que celui de la matrice de sol. Les autres variables (EC, DOC, SPOC, CEC) ont des concentrations moyennes de 1.5 à cinq fois plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol. L'enrichissement de la rhizosphère en matière organique comparativement à la matrice de sol est connu dans la littérature (Nye, 1986; Bowen et Rovira, 1991; Gobran et Clegg, 1996; Brimecombe *et al.*, 2001; Courchesne *et al.*, 2001; Séguin *et al.*, 2004; Wenzel *et al.*, 2004). En outre, la matière organique possède une surface spécifique élevée qui contribue à immobiliser les métaux sur les sites d'échange (Gobran *et al.*, 1998). Ainsi, la capacité d'échange cationique (CEC) augmente lorsque le contenu en matière organique en phase solide (SPOC) augmente dans le sol. La EC qui représente la force ionique de la solution de sol est également positivement corrélée avec la matière organique dissous qui constitue une source d'anions ($r_{\text{spearman}}=0,95$; $p<0,01$) (Gobran et Clegg, 1996; Séguin *et al.* 2004). Par conséquent, la CEC et la EC sont beaucoup plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol. Ces résultats concordent avec la littérature et montrent l'influence des racines sur les propriétés du sol environnant (April et Keller, 1990; Bowen et Rovira, 1991; Courchesne *et al.*, 2001; Séguin *et al.*, 2004).

Les caractéristiques obtenues montrent des différences entre les deux compartiments de sol sous le bouleau jaune. Ces différences permettront de répondre à un des objectifs spécifiques de la recherche qui est de faire une comparaison entre la rhizosphère et la matrice de sol sous chaque arbre afin de faire ressortir l'effet rhizosphérique et ainsi de valider la technique d'échantillonnage sur le terrain. En outre, les distributions des différentes variables sont, en général, normales avec un

léger aplanissement comme le soulignent les valeurs peu élevées des coefficients d'asymétrie et plus élevées des valeurs d'aplanissement (kurtosis).

Tableau 3.4. Statistiques descriptives des variables chimiques de la rhizosphère et de la matrice de sol sous le bouleau jaune.

| Variables chimiques | Min. | Max. | Moyenne | Écart-type | Asymétrie | Kurtosis |
|--|-------|--------|---------|------------|-----------|----------|
| Rhizosphère | | | | | | |
| pH | 5,23 | 5,44 | 5,32 | 0,13 | 0,51 | 0,14 |
| EC^a ($\mu\text{s cm}^{-1}$) | 99,81 | 137,11 | 115,94 | 14,22 | 0,44 | -1,83 |
| DOC^b (mg L^{-1}) | 80,02 | 131,21 | 105,83 | 17,52 | 0,13 | -1,41 |
| SPOC^c (g kg^{-1}) | 90,42 | 115,72 | 105,32 | 10,42 | -0,72 | -1,22 |
| CEC^d (cmol (+) kg^{-1}) | 10,71 | 12,83 | 11,51 | 0,81 | 0,91 | -0,64 |
| Matrice de sol | | | | | | |
| pH | 4,99 | 5,32 | 5,11 | 0,11 | 0,81 | -0,93 |
| EC ($\mu\text{s cm}^{-1}$) | 19,51 | 27,61 | 23,71 | 2,93 | -0,22 | -1,72 |
| DOC (mg L^{-1}) | 23,91 | 46,21 | 35,01 | 7,22 | 0,02 | -0,86 |
| SPOC (g kg^{-1}) | 61,32 | 110,52 | 83,52 | 21,33 | 0,41 | -1,93 |
| CEC (cmol (+) kg^{-1}) | 1,43 | 7,31 | 5,61 | 1,62 | -1,91 | 3,75 |

^aEC = conductivité électrique

^bDOC = carbone organique dissous

^cSPOC = carbone organique en phase solide

^dCEC = capacité d'échange cationique

B) Érable à sucre

Les statistiques descriptives des variables chimiques pour la rhizosphère et la matrice de sol sous l'érable à sucre sont présentées au tableau 3.5. Comme pour le bouleau jaune, le pH est plus alcalin dans la rhizosphère que dans la matrice de sol. En outre, les contenus en matière organique dissous ou en phase solide ainsi que la CEC sont plus élevés dans la rhizosphère que dans la matrice de sol. La conductivité électrique est cinq fois plus élevée dans la rhizosphère. Ces caractéristiques des compartiments de sol permettront, comme pour le bouleau jaune, de faire ressortir l'effet rhizosphérique et ainsi de valider la technique d'échantillonnage sur le terrain. En outre, les distributions de variables ont les mêmes tendances que pour le bouleau jaune, c'est-à-dire qu'elles sont distribuées normalement et légèrement écrasées.

Tableau 3.5. Statistiques descriptives des variables chimiques de la rhizosphère et de la matrice de sol sous l'érable à sucre.

| Variables chimiques | Min. | Max. | Moyenne | Écart-type | Asymétrie | Kurtosis |
|--|-------|--------|---------|------------|-----------|----------|
| Rhizosphère | | | | | | |
| pH | 5,17 | 5,59 | 5,40 | 0,23 | -0,51 | -1,02 |
| EC^a ($\mu\text{s cm}^{-1}$) | 93,12 | 164,11 | 123,31 | 30,21 | 0,42 | -1,91 |
| DOC^b (mg L^{-1}) | 79,61 | 122,81 | 104,62 | 12,92 | -0,83 | 0,51 |
| SPOC^c (g kg^{-1}) | 54,91 | 91,32 | 78,62 | 13,41 | -1,21 | 0,32 |
| CEC^d (cmol (+) kg^{-1}) | 9,90 | 14,41 | 11,42 | 1,41 | 1,13 | 0,71 |
| Matrice de sol | | | | | | |
| pH | 4,78 | 5,12 | 4,99 | 0,11 | -0,81 | -0,61 |
| EC ($\mu\text{s cm}^{-1}$) | 16,92 | 36,91 | 25,31 | 6,82 | 0,42 | -1,13 |
| DOC (mg L^{-1}) | 18,01 | 60,53 | 37,72 | 13,12 | 0,42 | -0,62 |
| SPOC (g kg^{-1}) | 50,61 | 73,21 | 61,81 | 8,82 | -0,21 | -1,53 |
| CEC (cmol (+) kg^{-1}) | 2,71 | 9,51 | 6,83 | 2,21 | -0,63 | -1,21 |

^aEC = conductivité électrique^bDOC = carbone organique dissous^cSPOC = carbone organique en phase solide^dCEC = capacité d'échange cationique

3.2.1.2. Variation interspécifique entre les compartiments de sol

Le bouleau jaune et l'érable à sucre favorisent l'alcalinisation plutôt que l'acidification de leur rhizosphère. De plus, l'écart de pH entre la rhizosphère et la matrice de sol sous l'érable à sucre est plus important que celui sous le bouleau jaune. Le pH de la rhizosphère de l'érable à sucre est également plus alcalin que sous le bouleau jaune alors que sa matrice de sol est plus acide que celle sous le bouleau jaune. Le contenu en SPOC est toutefois une fois plus élevé dans la rhizosphère et dans la matrice de sol sous le bouleau jaune que sous l'érable à sucre. Les autres variables (EC, DOC, CEC) ne présentent pas de différences entre les espèces d'arbres.

3.2.2. Métaux dans le sol

3.2.2.1. *Variation intra-spécifique entre les compartiments de sol*

A) *Bouleau jaune*

Les statistiques descriptives des concentrations moyennes en métaux solubles, échangeables et extractibles à l'acide de la rhizosphère et de la matrice de sol sous le bouleau jaune sont présentées au tableau 3.6. Les métaux extractibles à l'acide représentent une estimation des concentrations totales des métaux dans le sol. Les concentrations des métaux totaux obtenues sont donc toujours supérieures aux concentrations des métaux solubles et échangeables. Les résultats montrent que les concentrations en métaux biodisponibles (métaux solubles et échangeables) et totaux sont toujours plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol, sauf pour le Mn soluble qui affiche des concentrations similaires dans les deux compartiments de sol. Le Mg, qui est un macronutriment, possède toujours des concentrations plus élevées dans les deux compartiments de sol que les autres métaux (Cd, Mn et Zn). Parmi les métaux traces, les concentrations solubles et échangeables de Zn ainsi que les concentrations totales de Mn sont les plus abondantes dans la rhizosphère. Dans la matrice de sol, les concentrations solubles et totales de Mn ainsi que les concentrations échangeables de Zn sont les plus abondantes.

En général, les valeurs des concentrations en métaux dans la rhizosphère ne sont pas distribuées normalement. Les courbes de distribution présentent plutôt une asymétrie vers la droite et elles sont écrasées comme le soulignent les valeurs élevées des coefficients d'asymétrie et d'aplanissement (kurtosis). Pour les valeurs des concentrations en métaux dans la matrice de sol, les courbes de distribution sont généralement normales et moins écrasées.

Tableau 3.6. Statistiques descriptives des concentrations en mg kg^{-1} de métaux solubles, échangeables et totaux pour A) la rhizosphère et B) la matrice de sol sous le bouleau jaune.

A) Rhizosphère

| | Min. | Max. | Moyenne | Écart-type | Asymétrie | Kurtosis |
|----------------------------|--------|---------|---------|------------|-----------|----------|
| Métaux solubles | | | | | | |
| Cd | 0,002 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 1,62 | 0,91 |
| Mg | 2,70 | 33,77 | 11,31 | 11,90 | 1,71 | 1,24 |
| Mn | 0,04 | 0,12 | 0,08 | 0,03 | -0,23 | -1,03 |
| Zn | 0,06 | 0,82 | 0,30 | 0,28 | 1,42 | 0,73 |
| Métaux échangeables | | | | | | |
| Cd | 0,32 | 0,96 | 0,48 | 0,19 | 2,31 | 5,92 |
| Mg | 58,97 | 138,90 | 93,28 | 26,26 | 0,42 | -0,51 |
| Mn | 1,46 | 3,33 | 2,41 | 0,66 | -0,22 | -1,31 |
| Zn | 5,23 | 27,49 | 11,79 | 6,69 | 1,82 | 3,92 |
| Métaux totaux | | | | | | |
| Cd | 5,18 | 6,99 | 6,03 | 0,67 | 0,01 | -1,54 |
| Mg | 725,61 | 1225,11 | 931,76 | 202,53 | 0,73 | -1,33 |
| Mn | 78,43 | 114,91 | 89,08 | 12,56 | 1,44 | 1,82 |
| Zn | 32,33 | 86,03 | 46,24 | 16,99 | 2,31 | 5,71 |

B) Matrice de sol

| | Min. | Max. | Moyenne | Écart-type | Asymétrie | Kurtosis |
|----------------------------|--------|---------|---------|------------|-----------|----------|
| Métaux solubles | | | | | | |
| Cd | 0,00 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | -0,43 | -0,71 |
| Mg | 3,00 | 4,20 | 3,61 | 0,36 | -0,12 | -0,22 |
| Mn | 0,04 | 0,13 | 0,08 | 0,03 | -0,01 | -0,93 |
| Zn | 0,02 | 0,08 | 0,05 | 0,02 | 0,31 | -0,81 |
| Métaux échangeables | | | | | | |
| Cd | 0,02 | 0,11 | 0,06 | 0,03 | 0,52 | -1,23 |
| Mg | 5,00 | 22,93 | 12,31 | 5,45 | 0,51 | -0,72 |
| Mn | 0,48 | 0,99 | 0,74 | 0,17 | -0,72 | -0,81 |
| Zn | 0,55 | 1,95 | 1,31 | 0,40 | -0,33 | -0,71 |
| Métaux totaux | | | | | | |
| Cd | 3,95 | 5,52 | 4,75 | 0,54 | -0,31 | -1,42 |
| Mg | 501,70 | 1299,01 | 885,10 | 259,90 | 0,22 | -0,81 |
| Mn | 64,62 | 108,20 | 86,81 | 11,98 | -0,32 | -0,12 |
| Zn | 25,46 | 48,44 | 31,25 | 8,21 | 1,61 | 0,92 |

B) *Érable à sucre*

Les statistiques descriptives des concentrations en métaux solubles, échangeables et extractibles à l'acide de la rhizosphère et de la matrice de sol sous l'érable à sucre sont présentées au tableau 3.7. Les concentrations en métaux biodisponibles sont, comme pour le bouleau jaune, toujours plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol. Les concentrations solubles et échangeables de Zn sont les plus abondantes à la fois dans la rhizosphère et dans la matrice de sol. Pour les métaux extractibles à l'acide, le Mg et le Mn ont des concentrations supérieures dans la matrice de sol comparativement à la rhizosphère. En outre, les courbes de distribution possèdent les mêmes caractéristiques que celles du bouleau jaune c'est-à-dire qu'elles sont plutôt asymétriques vers la droite et écrasées pour la rhizosphère et généralement normales et moins écrasées pour la matrice de sol.

Tableau 3.7. Statistiques descriptives des concentrations en mg kg⁻¹ de métaux solubles, échangeables et totaux pour A) la rhizosphère et B) la matrice de sol sous l'érable à sucre.

A) Rhizosphère

| | Min. | Max. | Moyenne | Écart-type | Asymétrie | Kurtosis |
|----------------------------|--------|---------|---------|------------|-----------|----------|
| Métaux solubles | | | | | | |
| Cd | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 1,11 | -0,11 |
| Mg | 2,99 | 12,59 | 9,49 | 3,33 | -1,62 | 1,22 |
| Mn | 0,08 | 0,24 | 0,13 | 0,06 | 1,61 | 1,31 |
| Zn | 0,22 | 1,41 | 0,61 | 0,44 | 1,23 | 0,32 |
| Métaux échangeables | | | | | | |
| Cd | 0,42 | 1,01 | 0,69 | 0,21 | 0,63 | -0,91 |
| Mg | 65,24 | 148,60 | 98,30 | 27,59 | 1,12 | 0,52 |
| Mn | 1,77 | 8,87 | 3,58 | 2,84 | 1,61 | 0,93 |
| Zn | 11,01 | 38,14 | 24,77 | 11,07 | -0,11 | -2,01 |
| Métaux totaux | | | | | | |
| Cd | 5,21 | 7,07 | 6,01 | 0,64 | 0,41 | -1,42 |
| Mg | 585,30 | 1772,00 | 917,29 | 425,09 | 1,72 | 1,32 |
| Mn | 75,93 | 139,20 | 95,49 | 22,93 | 1,12 | -0,11 |
| Zn | 54,20 | 109,10 | 82,17 | 22,97 | -0,41 | -2,11 |

B) Matrice de sol

| | Min. | Max. | Moyenne | Écart-type | Asymétrie | Kurtosis |
|----------------------------|--------|---------|---------|------------|-----------|----------|
| Métaux solubles | | | | | | |
| Cd | 0,001 | 0,003 | 0,002 | 0,00 | 0,01 | 7,01 |
| Mg | 1,90 | 5,20 | 3,18 | 1,29 | 0,52 | -1,82 |
| Mn | 0,06 | 0,19 | 0,12 | 0,04 | 0,02 | -1,52 |
| Zn | 0,07 | 0,37 | 0,15 | 0,10 | 1,42 | 0,56 |
| Métaux échangeables | | | | | | |
| Cd | 0,05 | 0,14 | 0,09 | 0,02 | 0,83 | 0,54 |
| Mg | 4,20 | 22,70 | 11,40 | 6,72 | 0,52 | -1,63 |
| Mn | 0,19 | 1,74 | 0,72 | 0,58 | 0,81 | -1,12 |
| Zn | 1,30 | 7,47 | 3,84 | 2,15 | 0,54 | -1,21 |
| Métaux totaux | | | | | | |
| Cd | 3,42 | 5,92 | 4,79 | 0,85 | -0,24 | -0,93 |
| Mg | 601,30 | 1577,01 | 955,90 | 303,60 | 0,93 | 0,25 |
| Mn | 76,74 | 129,90 | 107,20 | 16,60 | -0,62 | -0,64 |
| Zn | 21,36 | 59,33 | 41,94 | 12,77 | -0,33 | -1,13 |

3.2.2.2. Variation interspécifique entre les compartiments de sol

De façon générale, les concentrations moyennes en métaux solubles, échangeables et totales sont moins élevées dans la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune que sous l'érable à sucre. Toutefois, les concentrations solubles et totales de Mg dans la rhizosphère ainsi que les concentrations solubles et échangeables de Mg dans la matrice de sol sont plus élevées sous le bouleau jaune que sous l'érable à sucre. Ainsi, la rhizosphère de l'érable à sucre est caractérisée par un enrichissement des concentrations biodisponibles de Cd, Mn et Zn alors que la rhizosphère du bouleau jaune est caractérisée par un enrichissement des concentrations solubles et totales de Mg. Ces différences entre les compartiments de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre permettront de répondre au deuxième objectif spécifique de la recherche qui est de faire une comparaison au niveau de la rhizosphère et de la matrice de sol entre deux espèces d'arbres ayant des stratégies de prélèvement des métaux différentes. Cette comparaison permettra de voir si les différences de concentrations de Cd, Mg, Mn et Zn retrouvées dans la biomasse aérienne respective de chaque arbre se répercutent au niveau des concentrations de métaux dans la rhizosphère. Les sections suivantes permettront de valider la

signification statistique des observations décrites à partir des statistiques descriptives des variables chimiques et des métaux sous chaque espèce d'arbre.

3.3. Effet rhizosphérique

Les résultats du test de Wilcoxon pour les variables chimiques et les métaux permettant de différencier la rhizosphère et la matrice de sol sous chaque espèce d'arbre sont présentés au tableau 3.8. Pour les variables chimiques du sol, les valeurs obtenues pour la rhizosphère du bouleau jaune et de l'érable à sucre sont significativement différentes de celles de leur matrice de sol respective au niveau α de 0,05 (tableau 3.8-A). Pour les concentrations en métaux, les valeurs obtenues pour la rhizosphère de chaque espèce d'arbre sont, de façon générale, significativement différentes des valeurs de la matrice de sol au niveau α de 0,05 (tableau 3.8-B). Toutefois, les concentrations solubles et totales de Mn sont similaires pour les deux compartiments de sol et ce, sous les deux espèces d'arbres. Les concentrations totales de Mg ne sont également pas significativement différentes entre la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre.

Tableau 3.8. Probabilités des différences entre la rhizosphère et la matrice sous chaque espèce d'arbre pour A) les variables chimiques et B) les concentrations en métaux.

A) Variables chimiques

| Espèces d'arbres | Variables chimiques | | | |
|-----------------------|---------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| | pH | EC ^a | DOC ^b | SPOC ^c |
| Bouleau jaune | 0,015 * | 0,005 * | 0,005 * | 0,025 * |
| Érable à sucre | 0,005 * | 0,005 * | 0,005 * | 0,046 * |

* Différences significatives au niveau $\alpha = 0,05$ avec le test de Wilcoxon.

^aEC = conductivité électrique

^bDOC = carbone organique dissous

^cSPOC = carbone organique en phase solide

B) Concentrations en métaux

| Espèces d'arbres | Métaux | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | <i>Cd</i> | <i>Mg</i> | <i>Mn</i> | <i>Zn</i> |
| Bouleau jaune | | | | |
| <i>Métaux solubles</i> | 0,007 * | 0,013 * | 0,285 | 0,005 * |
| <i>Métaux échangeables</i> | 0,008 * | 0,008 * | 0,008 * | 0,008 * |
| <i>Métaux totaux</i> | 0,012 * | 0,401 | 0,484 | 0,012 * |
| Érable à sucre | | | | |
| <i>Métaux solubles</i> | 0,005 * | 0,013 * | 0,333 | 0,012 * |
| <i>Métaux échangeables</i> | 0,005 * | 0,005 * | 0,005 * | 0,005 * |
| <i>Métaux totaux</i> | 0,028 * | 0,721 | 0,386 | 0,005 * |

* Différences significatives au niveau $\alpha = 0,05$ avec le test de Wilcoxon.

Pour les deux espèces d'arbres, les résultats obtenus montrent un effet rhizosphérique net où les propriétés chimiques sont différentes entre la rhizosphère et la matrice de sol. Ces résultats viennent confirmer les observations faites à partir des statistiques descriptives des variables chimiques dans la section 3.2.1 (tableaux 3.4 et 3.5). De plus, la majorité des concentrations de métaux solubles, échangeables et totaux sont significativement différentes entre la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Selon les observations des données brutes, ces concentrations de métaux sont généralement supérieures dans la rhizosphère comparativement à la matrice de sol (tableaux 3.6 et 3.7). Ainsi, la rhizosphère est caractérisée par une accumulation des métaux et sa dynamique joue un rôle prépondérant sur la distribution des métaux dans les sols. Ces différences au niveau des compartiments de sol pour chaque espèce d'arbre permettent de répondre à l'objectif général de la recherche qui est de comparer la spéciation en phase solide des métaux Cd, Mg, Mn et Zn de la rhizosphère ainsi que de la matrice de sol pour un bioaccumulateur naturel (bouleau jaune - *Betula alleghaniensis* Britt) et un non-accumulateur (érable à sucre - *Acer saccharum* Marsh) de métaux.

3.4. Effet des espèces d'arbres

Les résultats obtenus avec le test de Mann-Whitney pour échantillons non appariés pour les variables chimiques et les concentrations de métaux entre la rhizosphère du bouleau jaune et de l'érable à sucre sont présentés au tableau 3.9. Le tableau 3.9 présente également les résultats obtenus pour la matrice de sol sous les deux espèces d'arbres avec le test de Wilcoxon pour échantillons appariés. Le seuil de signification (α) pour les deux tests est fixé à 0,10 en raison du nombre faible d'échantillons qui pourrait réduire la rigidité des relations statistiques.

Pour les variables chimiques, le contenu en SPOC de la rhizosphère et de la matrice de sol est significativement différent entre les deux espèces d'arbres. Selon l'observation des données brutes, les concentrations en SPOC de la rhizosphère et de la matrice de sol sont statistiquement supérieures sous le bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre (tableaux 3.4 et 3.5). Toutefois, on ne remarque aucune différence significative entre le bouleau jaune et l'érable à sucre pour les autres variables chimiques (pH, EC, DOC) et ce, tant dans la rhizosphère que dans la matrice de sol. Pour les concentrations en métaux, les résultats montrent que les concentrations solubles, échangeables et totales de Zn sont significativement différentes entre les rhizosphères du bouleau jaune et de l'érable à sucre. Des résultats similaires sont observés pour le Mn soluble et le Cd échangeable. Les résultats révèlent aussi que les différences observées entre la rhizosphère des deux espèces d'arbres sont les mêmes entre les matrices de sol à l'exception du Cd soluble et du Mn total pour lesquels les concentrations sont également différentes entre les espèces dans la matrice de sol. Ainsi, les concentrations en métaux sont, de façon générale, statistiquement supérieures sous l'érable à sucre que sous le bouleau jaune (tableaux 3.6 et 3.7). Suite à ces résultats, l'utilisation de l'analyse discriminante permettra une meilleure compréhension du rôle de chaque variable dans les différences obtenues à l'aide des tests de Wilcoxon et de Mann-Whitney.

Tableau 3.9. Probabilités des différences entre la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre pour A) les variables chimiques et B) les concentrations en métaux.

A) Variables chimiques

| Composantes du sol | Variables chimiques | | | |
|-----------------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| | pH | EC ^a | DOC ^b | SPOC ^c |
| Rhizosphère | 0,143 | 0,971 | 1,000 | 0,001 * |
| Matrice de sol | 0,141 | 0,334 | 0,532 | 0,004 ⁺ |

* Différences significatives au niveau $\alpha = 0,10$ avec le test de Mann-Whitney

⁺ Différences significatives au niveau $\alpha = 0,10$ avec le test de Wilcoxon

^aEC = conductivité électrique

^bDOC = carbone organique dissous

^cSPOC = carbone organique en phase solide

B) Concentrations en métaux

| Composantes du sol | Métaux | | | |
|----------------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|
| | Cd | Mg | Mn | Zn |
| Rhizosphère | | | | |
| <i>Métaux solubles</i> | 0,123 | 0,218 | 0,089 * | 0,075 * |
| <i>Métaux échangeables</i> | 0,006 * | 0,661 | 0,243 | 0,010 * |
| <i>Métaux totaux</i> | 1,000 | 0,237 | 0,965 | 0,001 * |
| Matrice de sol | | | | |
| <i>Métaux solubles</i> | 0,009 ⁺ | 0,211 | 0,001 ⁺ | 0,001 ⁺ |
| <i>Métaux échangeables</i> | 0,030 ⁺ | 0,865 | 0,367 | 0,001 ⁺ |
| <i>Métaux totaux</i> | 0,955 | 0,733 | 0,006 ⁺ | 0,023 ⁺ |

* Différences significatives au niveau $\alpha = 0,10$ avec le test de Mann-Whitney

⁺ Différences significatives au niveau $\alpha = 0,10$ avec le test de Wilcoxon

L'analyse discriminante (AD) effectuée comprend quatre groupes d'objets qui forment des groupes distincts. Ces groupes qui sont constitués de l'ensemble des échantillons de sol récoltés sous chaque arbre sont les suivants: 1) rhizosphères sous le bouleau jaune, 2) rhizosphères sous l'érable à sucre, 3) matrices de sol sous le bouleau jaune et 4) matrices de sol sous l'érable à sucre. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.10. On constate qu'il y a de fortes corrélations canoniques entre les résultats obtenus par les fonctions discriminantes et les groupes d'objets

(tableau 3.10-A). En outre, les valeurs du test de signification de la fonction discriminante, qui indique la proportion de la variance dans les fonctions discriminantes qui n'est pas expliquée par la différence entre les groupes, sont entre 0,0 et 0,10. Ainsi, les quatre groupes sont différents entre eux et cette différence est statistiquement significative en raison des valeurs de signification qui sont inférieures ou égales à 0,10 (tableau 3.10-B). De plus, le test global est significatif puisque 89,6 % des observations validées-croisées sont classées correctement dans les groupes d'objets par les fonctions discriminantes (*test a posteriori*) (tableau 3.11). Les résultats de l'AD sont aussi représentés à l'aide d'un graphique à double projection (figure 3.1-A).

Tableau 3.10. Résultats récapitulatifs des fonctions discriminantes canoniques de l'analyse discriminante pour A) les valeurs propres et B) le test de signification.

A)

Valeurs propres

| Fonction | Valeurs propres | % de la variance | % cumulé | Corrélation canonique |
|----------|-----------------|------------------|----------|-----------------------|
| 1 | 925,080 | 96,1 | 96,1 | ,999 |
| 2 | 29,244 | 3,0 | 99,1 | ,983 |
| 3 | 8,200 | ,9 | 100,0 | ,944 |

B)

Test de signification

| Test des fonctions | Lambda de Wilks | Khi-deux | ddl | Signification |
|--------------------|-----------------|----------|-----|---------------|
| de 1 à 3 | ,000 | 392,475 | 81 | ,000 |
| de 2 à 3 | ,004 | 177,299 | 52 | ,000 |
| 3 | ,109 | 69,906 | 25 | ,000 |

L'AD présentée à la figure 3.1-A montre la séparation entre les compartiments de sol et les espèces d'arbres. Les deux axes canoniques sont statistiquement significatifs ($p < 0.01$) et la valeur associée à chaque axe représente le pourcentage de variation qui est expliqué par l'axe (tableau 3.10-A). Ainsi, on observe que la différence entre les compartiments de sol associée à l'axe I (96 %) est plus importante que la différence entre le bouleau jaune (BJ) et l'érable à sucre (ÉS) associée à l'axe II (3 %). Cette différence entre les espèces est beaucoup plus prononcée au niveau de la rhizosphère qu'au niveau de la matrice de sol.

Tableau 3.11. Résultats de l'analyse discriminante pour le classement des groupes par les fonctions discriminantes.

Résultats du classement^{b,c}

| | | | Classe(s) d'affectation prévue(s) | | | | Total |
|---------------|----------|------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | |
| Original | Effectif | 1,00 | 8 | 0 | 0 | 0 | 8 |
| | | 2,00 | 0 | 10 | 0 | 0 | 10 |
| | | 3,00 | 0 | 0 | 15 | 0 | 15 |
| | | 4,00 | 0 | 0 | 0 | 15 | 15 |
| | % | 1,00 | 100,0 | ,0 | ,0 | ,0 | 100,0 |
| | | 2,00 | ,0 | 100,0 | ,0 | ,0 | 100,0 |
| | | 3,00 | ,0 | ,0 | 100,0 | ,0 | 100,0 |
| | | 4,00 | ,0 | ,0 | ,0 | 100,0 | 100,0 |
| Validé-croisé | Effectif | 1,00 | 7 | 1 | 0 | 0 | 8 |
| | | 2,00 | 1 | 9 | 0 | 0 | 10 |
| | | 3,00 | 0 | 0 | 14 | 1 | 15 |
| | | 4,00 | 0 | 0 | 2 | 13 | 15 |
| | % | 1,00 | 87,5 | 12,5 | ,0 | ,0 | 100,0 |
| | | 2,00 | 10,0 | 90,0 | ,0 | ,0 | 100,0 |
| | | 3,00 | ,0 | ,0 | 93,3 | 6,7 | 100,0 |
| | | 4,00 | ,0 | ,0 | 13,3 | 86,7 | 100,0 |

b. 100,0% des observations originales classées correctement.

c. 89,6% des observations validées-croisées classées correctement.

L'AD permet également de hiérarchiser l'importance de chaque variable chimique et métallique dans la séparation des groupes (figure 3.1-B). En effet, les groupes d'objets sont formés grâce à la distribution des variables (chimiques et métalliques) et la séparation de ces groupes s'effectue en fonction des axes canoniques. Ainsi, la proximité des flèches à l'un des deux axes canoniques et la longueur des flèches indiquent, respectivement, l'implication des variables dans la séparation des groupes reliés à cet axe et l'importance des variables dans la séparation des groupes. Les résultats obtenus montrent que les métaux échangeables, surtout le Cd et Mg, favorisent la séparation entre les groupes de rhizosphères et de matrices de sol dans l'analyse. En outre, les concentrations solubles et totales de Zn ainsi que les concentrations échangeables de Cd sont les plus importantes dans la classification des espèces d'arbres. Ainsi, les résultats de l'AD confirment ceux obtenus avec le test de Mann-Whitney. On remarque également l'importance des concentrations échangeables de Mg dans la séparation des espèces d'arbres. De plus, les résultats obtenus montrent que les ratios molaires calculés entre les métaux et le contenu en matière organique en phase solide favorisent également la séparation des espèces d'arbres notamment les ratios Cd/SPOC (échangeable) et Zn/SPOC (acide).

Toutefois, les ratios molaires contribuent davantage à la séparation des compartiments de sol notamment les ratios formés avec le Cd et Mg échangeables ainsi que le ratio formé avec le Zn total. En effet, les ratios molaires établis entre les concentrations échangeables de Cd, Mg, Mn et Zn et les concentrations en SPOC sont plus élevés dans la rhizosphère que dans la matrice de sol (tableau 3.12). L'utilisation des analyses de redondance permettra de mieux comprendre les relations entre les métaux et la matière organique du sol entre les espèces végétales.

Tableau 3.12. Moyennes des ratios molaires (μmol) établis entre, d'une part, les concentrations des métaux échangeables et totaux et, d'autre part, les concentrations de carbone organique en phase solide (SPOC) dans la rhizosphère et la matrice de sol sous les deux espèces d'arbres.

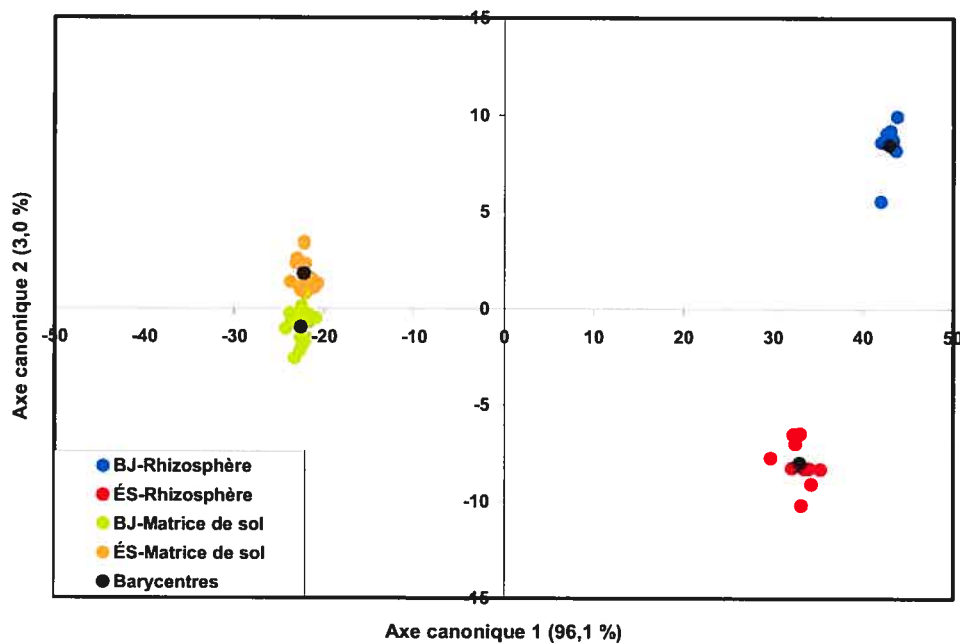
| Métaux | Ratios molaires** | | | | |
|----------------------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------|
| | Bouleau jaune | | Érable à sucre | | |
| | <i>Rhizosphère</i> | <i>Matrice</i> | <i>Rhizosphère</i> | <i>Matrice</i> | |
| Métaux échangeables | <i>Cd</i> | 0,06 (0,0)* | 0,01 (0,0) | 0,1 (0,0) | 0,02 (0,0) |
| | <i>Mg</i> | 50,0 (2,3) | 10,0 (1,4) | 80,0 (2,8) | 10,0 (1,3) |
| | <i>Mn</i> | 0,6 (0,0) | 0,3 (0,0) | 1,3 (0,0) | 0,3 (0,0) |
| | <i>Zn</i> | 3,0 (0,0) | 0,4 (0,0) | 8,0 (0,2) | 2,0 (0,1) |
| Métaux totaux | <i>Cd</i> | 0,8 (0,0) | 0,8 (0,0) | 1,1 (0,0) | 1,1 (0,0) |
| | <i>Mg</i> | 552,0 (12,4) | 692,0 (54,4) | 739,0 (39,7) | 984,0 (61,4) |
| | <i>Mn</i> | 23,4 (2,0) | 30,4 (1,9) | 34,1 (1,4) | 48,2 (2,6) |
| | <i>Zn</i> | 10,3 (0,9) | 9,6 (0,4) | 26,0 (0,8) | 16,0 (0,7) |

*Les valeurs entre parenthèses représentent les écart-types calculés à partir de l'ensemble des arbres.

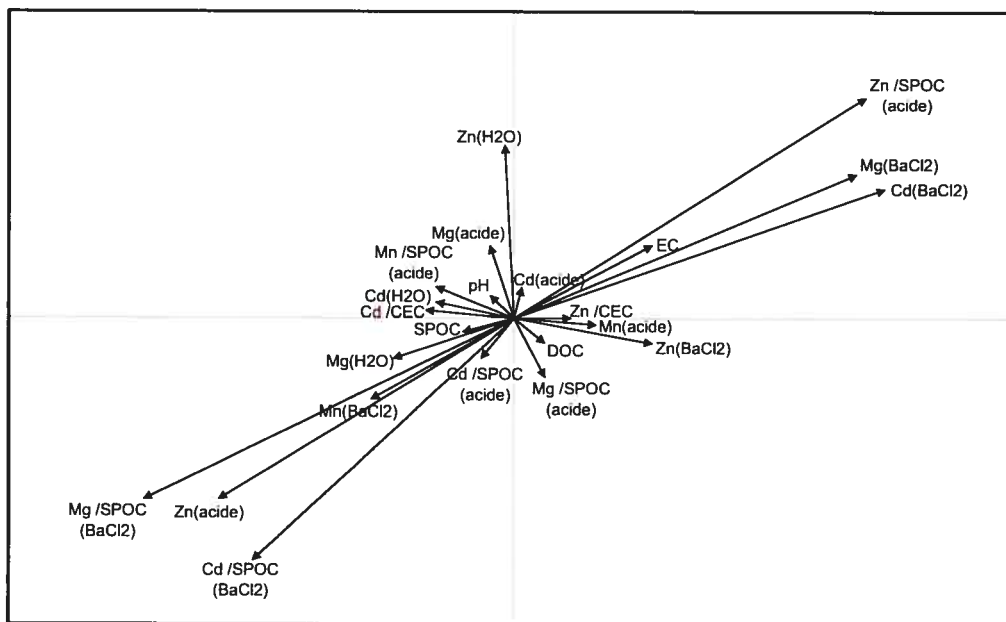
** [Concentrations de métaux (M) / concentrations de SPOC (M)] * 10^6

Figure 3.1. Analyse discriminante de A) la classification des groupes d'objets pour le bouleau jaune et l'érable à sucre et B) la hiérarchisation des variables impliquées dans la séparation des groupes d'objets.

A)



B)



3.5. Influence des espèces d'arbres sur la biodisponibilité des métaux dans le sol

3.5.1. Rôle des variables chimiques sur la distribution des métaux dans le sol

Les analyses de redondance (RDA) permettent d'établir des relations entre les variables réponses (métaux) et les variables explicatives (propriétés chimiques du sol) pour le bouleau jaune et l'érable à sucre en enlevant l'effet rhizosphérique. La conductivité électrique (EC) a été exclue des analyses de redondance puisque cette variable engendrait de la colinéarité avec le carbone organique dissous (DOC) et, comme le DOC représente une variable clé expliquant la distribution des métaux dans le sol, l'exclusion de la EC représentait la meilleure option. Toutes les variables explicatives impliquées dans l'ensemble des analyses sont significatives ($p = 0,05$). Quatre RDA ont été effectuées sur les données, soit une RDA pour les métaux solubles et une RDA pour les métaux échangeables et ce, sous le bouleau jaune et sous l'érable à sucre.

A) Métaux solubles

Le tableau 3.13 présente les résultats des analyses de redondance pour les concentrations des métaux solubles (variables réponses: matrices Y_1 et Y_3) expliquées par les variables chimiques (variables explicatives: matrice X_1) sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. L'ensemble des matrices de données ont été contraints par la matrice de covariables (covariables: matrice W_1). Les résultats présentés au tableau 3.13-A montrent que les variables chimiques expliquent 49 % de la variance totale des métaux solubles sous le bouleau jaune. La valeur propre associée au premier axe canonique explique toute la variance totale puisqu'elle explique 49 % de celle-ci. Ainsi, ces résultats indiquent que le premier axe canonique est le seul axe expliquant les distributions des métaux ainsi que les relations s'établissant entre les métaux et les variables explicatives sous le bouleau jaune. Pour l'érable à sucre, les résultats présentés au tableau 3.13-B montre que les variables explicatives expliquent 83 % de la variance totale des métaux solubles. La valeur propre associée au premier axe canonique explique la variance totale puisqu'elle explique 83 % de celle-ci. Ainsi, le premier axe canonique est également le principal axe expliquant la distribution des métaux sous l'érable à sucre.

Tableau 3.13. Résultats des analyses de redondance pour l'explication de la distribution des métaux solubles par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre.

A) Bouleau jaune

| | Axes | | | | Variance totale |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Valeurs propres | 0.489 | 0.000 | 0.000 | 0.099 | 1.000 |
| Corrélation métaux-environnement | 0.912 | 0.806 | 0.000 | 0.000 | |
| Pourcentage cumulatif de variance : | | | | | |
| -des concentrations de métaux | 83.2 | 83.2 | 83.2 | 100.0 | |
| -des relations métaux-environnement | 100.0 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Somme des valeurs propres | | | | | 0.588 |
| Somme des valeurs propres canoniques | | | | | 0.489 |

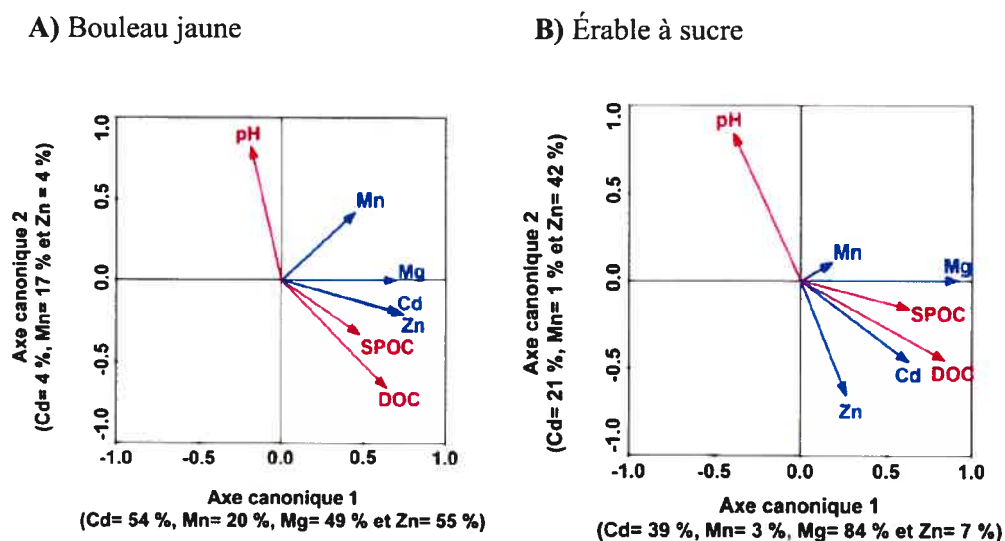
B) Érable à sucre

| | Axes | | | | Variance totale |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Valeurs propres | 0.830 | 0.004 | 0.000 | 0.060 | 1.000 |
| Corrélation métaux-environnement | 0.966 | 0.976 | 0.548 | 0.000 | |
| Pourcentage cumulatif de variance : | | | | | |
| -des concentrations de métaux | 92.8 | 93.2 | 93.2 | 100.0 | |
| -des relations métaux-environnement | 99.5 | 100.0 | 100.0 | 0.0 | |
| Somme des valeurs propres | | | | | 0.894 |
| Somme des valeurs propres canoniques | | | | | 0.834 |

Les résultats des analyses de redondance peuvent être représentés sur des graphiques à double projection (figure 3.2). Sur ces graphiques, les variables réponses sont représentées par les flèches bleues et les variables explicatives par les flèches rouges. Les axes canoniques sont statistiquement significatifs ($p < 0.01$) pour les deux RDA et les valeurs associées à chaque axe représentent le pourcentage de variation pour chaque métal qui est expliqué par l'axe. Le premier axe canonique est en abscisse et le second est en ordonnée. Pour le bouleau jaune, on constate que l'axe 1 explique 55 % de la distribution du Zn, 54 % de la distribution du Cd ainsi que 49 % de la distribution du Mg (figure 3.2-A). Cet axe est influencé essentiellement par les concentrations de DOC et de SPOC. On note toutefois que l'explication de la variabilité des distributions de métaux est moins forte sous l'érable à sucre. En effet, on constate que l'axe 1 explique seulement 7 % de la distribution du Zn et 39 % de la distribution du Cd sous l'érable à sucre (figure 3.2-B). La distribution du Mg est, par contre, fortement expliquée par l'axe 1 (84 %). Cet axe est influencé essentiellement par les concentrations de DOC et de SPOC. On remarque également l'opposition entre, d'une part, le pH et, d'autre part, le Cd et Zn sous l'érable à sucre montrant le rôle inverse du pH sur la concentration solubles de Cd et Zn. Toutefois, le pH est associé au deuxième axe canonique, ce qui signifie que son rôle dans l'explication de la variation des métaux solubles dans le sol est faible.

De façon générale, les résultats montrent que le DOC joue un rôle prépondérant dans la distribution des métaux solubles dans le sol en raison de sa proximité avec l'axe 1 et de la longueur des flèches le représentant. Toutefois, la variation du Mn soluble à la fois sous le bouleau jaune (20 %) que sous l'érable à sucre (3 %) semble être expliquée par d'autres facteurs environnementaux puisque les variables chimiques impliquées dans l'analyse expliquent très peu sa distribution. On remarque également que les concentrations de Cd et Zn sont plus fortement liées au SPOC sous le bouleau jaune alors que ces métaux semblent davantage liés au DOC sous l'érable à sucre.

Figure 3.2. Doubles projections des distributions de métaux solubles dans l'eau expliquées par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre.



B) Métaux échangeables

Le tableau 3.14 présente les résultats de l'analyse de redondance pour les concentrations des métaux échangeables (variables réponses: matrices Y_2 et Y_4) expliquées par les variables chimiques (variables explicatives: matrice X_1) sous l'érable à sucre. L'ensemble des matrices de données ont été contraintes par la matrice de covariables (covariables: matrice W_1). Pour le bouleau jaune, la valeur propre du premier axe canonique explique 89 % de la variance totale qui est de 89 % (tableau 3.14-A). Le premier axe est donc celui qui explique la distribution des métaux. Pour l'érable à sucre, la valeur propre du premier axe canonique explique 86 % de la variance totale qui est de 86 % (tableau 3.14-B). Le premier axe est également celui qui explique la distribution des métaux.

Les graphiques à double projection illustrant les relations obtenues pour le bouleau jaune et l'érable à sucre sont présentés à la figure 3.3. Les axes canoniques sont statistiquement significatifs ($p < 0.01$) pour les deux RDA et les valeurs associées à chaque axe représentent le pourcentage de variation pour chaque métal qui est expliqué par l'axe. Pour le bouleau jaune, l'axe 1 explique 74 % de la distribution du Cd, 74 % de la distribution du Mn et 64 % de la distribution du Zn

(figure 3.3-A). Pour l'érable à sucre, l'axe 1 explique 72 % de la distribution du Cd, 50 % de la distribution du Mn et 59 % de la distribution du Zn (figure 3.3-B). Les distributions du Mg pour les deux espèces d'arbres sont fortement expliquées par l'axe 1. Dans les deux cas, on observe que l'axe 1 est influencé par les concentrations de DOC et négativement par le pH. Le pH est opposé au Cd et Zn, montrant le rôle inverse du pH sur les concentrations échangeables de Cd et Zn sous les deux espèces d'arbres.

L'ensemble des RDA ont montré l'existence d'un axe canonique dominant dans l'explication de la variance des métaux biodisponibles sous les deux espèces végétales. Ainsi, il y a un facteur déterminant pour comprendre la distribution des métaux dans le sol. De façon générale, les résultats montrent que le DOC est la variable la plus importante dans la distribution des métaux solubles et échangeables sous les deux espèces d'arbres. On remarque également que le Cd et Zn sont liés au SPOC sous le bouleau jaune alors que, sous l'érable à sucre, ce sont plutôt le Mg et Mn qui semblent davantage liés au SPOC.

Tableau 3.14. Résultats des analyses de redondance pour l'explication de la distribution des métaux échangeables par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre.

A) Bouleau jaune

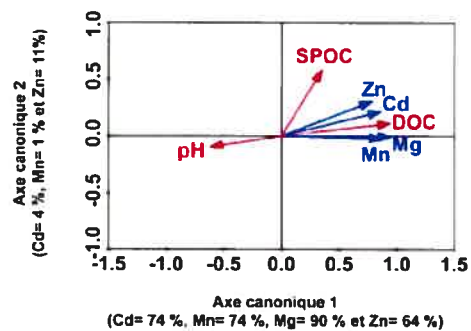
| | Axes | | | | Variance totale |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Valeurs propres | 0.890 | 0.002 | 0.000 | 0.015 | 1.000 |
| Corrélation métaux-environnement | 0.992 | 0.802 | 0.601 | 0.000 | |
| Pourcentage cumulatif de variance : | | | | | |
| -des concentrations de métaux | 98.0 | 98.3 | 98.3 | 99.9 | |
| -des relations métaux-environnement | 99.7 | 100.0 | 100.0 | 0.0 | |
| Somme des valeurs propres | | | | | 0.908 |
| Somme des valeurs propres canoniques | | | | | 0.892 |

B) Érable à sucre

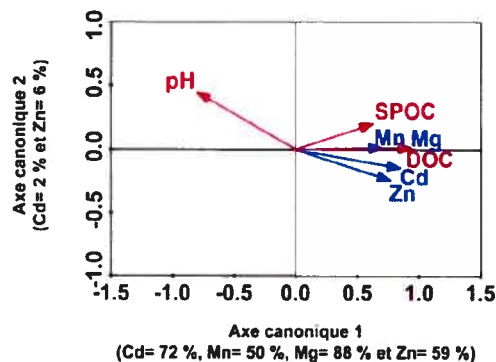
| | Axes | | | | Variance totale |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Valeurs propres | 0.857 | 0.004 | 0.000 | 0.025 | 1.000 |
| Corrélation métaux-environnement | 0.987 | 0.687 | 0.658 | 0.000 | |
| Pourcentage cumulatif de variance: | | | | | |
| -des concentrations de métaux | 96.4 | 96.8 | 96.9 | 99.7 | |
| -des relations métaux-environnement | 99.5 | 100.0 | 100.0 | 0.0 | |
| Somme des valeurs propres | | | | | 0.889 |
| Somme des valeurs propres canoniques | | | | | 0.861 |

Figure 3.3. Doubles projections des distributions de métaux échangeables expliquées par les variables chimiques sous A) le bouleau jaune et B) l'érable à sucre.

A) Bouleau jaune



B) Érable à sucre



3.5.2. Corrélations entre les variables chimiques et les métaux biodisponibles

Le test de Spearman permet d'établir la puissance des relations entre les métaux biodisponibles (variables réponses) et les variables chimiques (variables explicatives). Le tableau 3.15 montre les résultats obtenus pour les métaux solubles et échangeables sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Pour les métaux solubles,

les résultats montrent des corrélations positives entre, d'une part, les concentrations de Cd et Zn et, d'autre part, la conductivité électrique (EC) et le carbone organique dissous (DOC) pour les deux espèces d'arbres. On constate toutefois que ces corrélations sont plus fortes sous le bouleau jaune que sous l'érable à sucre. En outre, deux relations liées aux concentrations de Cd et Zn sont différentes entre les deux espèces d'arbres. D'abord, on remarque une corrélation positive entre le Cd et le SPOC sous l'érable à sucre. Ensuite, le pH est corrélé négativement avec le Cd et le Zn seulement sous l'érable à sucre. Des différences sont aussi observées au niveau des concentrations de Mg où le Mg est positivement corrélé avec la EC, le DOC et le SPOC sous l'érable à sucre seulement. Aucune corrélation entre le Mg et les variables explicatives n'est observée sous le bouleau jaune. On note également qu'il n'y a aucune corrélation entre le Mn soluble et les variables explicatives sous les deux espèces d'arbres, ce qui vient confirmer les résultats des analyses de redondance (figure 3.2).

Pour les métaux échangeables, les résultats montrent une forte corrélation positive entre, d'un côté, les concentrations de Cd et Zn et, de l'autre côté, la conductibilité électrique et le DOC sous le bouleau jaune, alors que ces corrélations sont moins prononcées sous l'érable à sucre. Par contre, on remarque une forte corrélation positive entre le Mg et Mn et les deux mêmes variables soit la conductibilité électrique et le DOC sous l'érable à sucre, alors que ces corrélations sont moins prononcées sous le bouleau jaune. On remarque également la même corrélation positive observée pour les métaux solubles entre le Cd et le SPOC sous l'érable à sucre. En outre, et contrairement aux métaux solubles, le pH est négativement lié avec tous les métaux sous l'érable à sucre alors qu'il est négativement lié seulement avec les concentrations de Mg et Mn sous le bouleau jaune. L'ensemble des résultats obtenus à l'aide du test de Spearman vient confirmer les relations établies avec les analyses de redondance (figure 3.3).

Tableau 3.15. Coefficients de corrélation de Spearman entre, d'une part, les variables chimiques et, d'autre part, les concentrations des métaux solubles et échangeables sous le bouleau jaune et l'érable à sucre.

| Variables chimiques | ----- Métaux solubles ----- | | | | ----- Métaux échangeables ----- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---------|-------|----------|---------------------------------|----------|----------|----------|
| | Cd | Mg | Mn | Zn | Cd | Mg | Mn | Zn |
| Bouleau jaune | | | | | | | | |
| pH | -0,42 | -0,37 | 0,14 | -0,36 | -0,39 | -0,76 ** | -0,69 ** | -0,41 |
| EC ^a | 0,93 ** | 0,48 | 0,06 | 0,98 ** | 0,94 ** | 0,77 ** | 0,76 ** | 0,98 ** |
| DOC ^b | 0,94 ** | 0,41 | -0,05 | 0,93 ** | 0,95 ** | 0,68 ** | 0,73 ** | 0,96 ** |
| SPOC ^c | 0,23 | -0,02 | -0,26 | 0,26 | 0,35 | 0,23 | 0,16 | 0,19 |
| Érable à sucre | | | | | | | | |
| pH | -0,78 ** | -0,36 | 0,07 | -0,58 ** | -0,63 ** | -0,75 ** | -0,76 ** | -0,74 ** |
| EC | 0,78 ** | 0,68 ** | 0,36 | 0,80 ** | 0,78 ** | 0,97 ** | 0,95 ** | 0,88 ** |
| DOC | 0,78 ** | 0,65 ** | 0,33 | 0,79 ** | 0,78 ** | 0,96 ** | 0,93 ** | 0,88 ** |
| SPOC | 0,60 ** | 0,58 ** | -0,21 | 0,07 | 0,51 * | 0,34 | 0,33 | 0,24 |

** Corrélation significative au niveau $\alpha=0.01$

* Corrélation significative au niveau $\alpha=0.05$

^aEC = conductivité électrique

^bDOC = carbone organique dissous

^cSPOC = carbone organique en phase solide

3.6. Sommaire des résultats

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont :

Effet rhizosphérique (tableaux 3.4 à 3.8) :

1. Les concentrations biodisponibles de Cd, Mg, Mn et Zn, à l'exception du Mn soluble, sont significativement plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre.
2. Les concentrations totales de Cd et Zn sont significativement plus élevées dans la rhizosphère comparativement à la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre.
3. Les variables chimiques (EC, DOC, SPOC) ont des concentrations significativement plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Le pH est significativement plus alcalin dans la rhizosphère comparativement à la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre.

Effet des espèces d'arbres (tableaux 3.4 à 3.7 et 3.9) :

1. Les concentrations de carbone organique en phase solide (SPOC) sont significativement plus élevées sous le bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre et ce, dans la rhizosphère et dans la matrice de sol.
2. Les concentrations solubles, échangeables et totales de Zn sont significativement supérieures sous l'érable à sucre que sous le bouleau jaune et ce, dans la rhizosphère et dans la matrice de sol. Le Zn est une variable importante dans la distinction des espèces d'arbres.
3. Les concentrations échangeables de Cd sont supérieures sous l'érable à sucre que sous le bouleau jaune et ce, dans la rhizosphère et dans la matrice de sol. Cette variable est importante dans la distinction des espèces d'arbres. Les concentrations solubles de Cd sont aussi plus élevées dans la matrice de sol sous l'érable à sucre.

4. Les concentrations solubles de Mn sont significativement supérieures dans la rhizosphère et dans la matrice de sol sous l'érable à sucre que sous le bouleau jaune. Les concentrations totales de Mn sont supérieures également dans la matrice de sol sous l'érable à sucre.
5. Aucune différence n'est observée au niveau des concentrations solubles, échangeables et totales de Mg dans la rhizosphère et la matrice de sol sous les deux espèces d'arbres.

Relation entre les métaux et les variables chimiques (figures 3.2 et 3.3) :

1. Les analyses de redondance montrent que le DOC joue un rôle prépondérant dans la distribution des métaux solubles et échangeables dans le sol.
2. Les concentrations biodisponibles de Cd, Mg, Mn et Zn sont positivement corrélées avec la EC et le DOC sous le bouleau jaune et l'érable à sucre, à l'exception des concentrations solubles de Mg et Mn sous le bouleau jaune.
3. Les concentrations solubles et échangeables de Cd ainsi que les concentrations solubles de Mg sont positivement corrélées avec le SPOC sous l'érable à sucre.
4. Les concentrations biodisponibles de Cd et Zn sont négativement corrélées avec le pH sous l'érable à sucre. Les concentrations échangeables de Mg et Mn sont négativement corrélées avec le pH sous les deux espèces d'arbres.
5. Les analyses de redondance montrent que la variation des métaux solubles est expliquée à 49 % sous le bouleau jaune et 83 % sous l'érable à sucre par les variables chimiques. La proportion de la variance expliquée par les variables chimiques est plus élevée pour les métaux échangeables sous le bouleau jaune (89 %) et l'érable à sucre (86 %).

Chapitre 4. Discussion

4.1. Influence de la rhizosphère sur la distribution spatiale des métaux dans le sol

L'accumulation préférentielle des fractions solubles, échangeables et totales de la plupart des métaux (Cd, Mg, Mn et Zn) observée dans la rhizosphère du bouleau jaune et de l'érable à sucre plutôt que dans la matrice de sol s'explique, entre autres, par les différences au niveau des propriétés chimiques et biologiques entre les deux compartiments de sol. Par conséquent, le rôle du pH, de la matière organique et des microorganismes seront mis de l'avant afin de répondre adéquatement à l'objectif principal de la recherche qui est d'améliorer les connaissances sur les processus liés à la spéciation en phase solide des métaux dans le sol et, en particulier dans la rhizosphère.

4.1.1. Rôle des variables chimiques

A) Contenu en matière organique du sol

La rhizosphère est caractérisée par des concentrations élevées en carbone organique dissous (DOC) et en phase solide (SPOC) comparativement à la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Cette accumulation de matière organique est due à la proximité des racines des arbres qui libèrent, entre autres, des exsudats racinaires riches en carbone afin d'augmenter le prélèvement des nutriments du sol et de stimuler la croissance microbienne (Bowen et Rovira, 1991; Gobran et Clegg, 1996; Courchesne *et al.*, 2001; Séguin *et al.*, 2004). L'estimation annuelle de carbone libéré par les racines (i.e. acides organiques, mucilages, acides aminés) est d'environ 43 g C/m² par année dans les horizons minéraux d'une érablière à hêtres (Fahey *et al.*, 2005). Les produits de décomposition des racines (i.e. cellules mortes, débris racinaires) constituent un autre apport important de carbone dans la rhizosphère des horizons minéraux. Cet apport se chiffre à 76 g C/m² par année dans un podzol d'une forêt tempérée décidue (Fahey *et al.*, 2005).

La matière organique joue un rôle important sur la biodisponibilité des métaux dans le sol au niveau de la rétention des métaux sur les sites d'échange en raison de sa forte CEC, mais aussi par la formation de complexes organo-métalliques qui peuvent favoriser la mise en solution des métaux (Cabrera *et al.*, 1988; Gobran *et al.*, 1998; Stevenson et Cole, 1999). Comme la plupart des métaux ont une forte affinité pour la formation de liens avec la matière organique, le contenu élevé en carbone organique entraîne des concentrations de métaux biodisponibles élevées dans la rhizosphère des deux espèces d'arbres (Adriano, 1986; Alloway, 1995; Ciesliński *et al.*, 1998; Gobran *et al.*, 1998; Hinsinger, 2001). D'ailleurs, les sites d'échange de la matière organique sont davantage saturés en métaux dans la rhizosphère sous les deux espèces d'arbres puisque les ratios molaires établis entre les concentrations échangeables de Cd, Mg, Mn et Zn et les concentrations en SPOC sont plus élevés dans la rhizosphère que dans la matrice de sol (tableau 3.12). En outre, les concentrations biodisponibles de Cd et Zn, les concentrations totales de Zn ainsi que les ratios molaires établis entre le Cd et Zn avec le SPOC correspondent aux variables qui favorisent la séparation de la rhizosphère et de la matrice de sol dans l'analyse discriminante (figure 3.1).

Les analyses de redondance ont montré que les concentrations biodisponibles de Cd, Mg, Mn et Zn augmentent avec le contenu en carbone organique dissous (DOC) et en phase solide (SPOC) dans le sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre (figures 3.2 et 3.3). En effet, les métaux peuvent former des complexes solubles avec la matière organique qui augmentent la biodisponibilité des métaux (Stevenson et Cole, 1999). Antoniadis et Alloway (2002), par exemple, ont montré que les concentrations échangeables de Cd, Ni et Zn augmentaient suite à l'ajout de DOC dans le sol et que cette augmentation du contenu en matière organique accroissaient également l'assimilation de ces métaux dans la biomasse aérienne du seigle (*secale cereale* L.). De plus, la formation de chélates avec la matière organique de faible poids moléculaire, provenant surtout de la libération d'exsudats racinaires, augmente la concentration des micronutriments dans la solution de sol et leur transport à la surface des racines par le mouvement de masse et la diffusion (Marschner, 1995). De façon générale, les fractions solubles et échangeables des métaux dans le sol sont fortement corrélées au DOC sous les deux arbres à l'exception des concentrations

solubles de Mg et Mn pour le bouleau jaune et des concentrations solubles de Mn pour l'érable à sucre (tableau 3.15). L'absence de corrélation pour ces métaux résulte du fait que la mobilisation des métaux par les exsudats racinaires est spécifique à chaque type d'exsudats et de métal. En effet, une étude effectuée par Mench et Martin (1991) a montré que les exsudats racinaires libérés par les plants de tabac (*Nicotiana tabacum* L.) et de maïs (*Zea mays* L.) peuvent augmenter la solubilisation du Cd, Cu et Mn mais, pas celle du Ni et Zn.

B) pH du sol

Contrairement à ce qui est mentionné de façon générale dans la littérature (Barber, 1995; Marschner et Römheld, 1996; Hinsinger, 2001; Wenzel *et al.*, 2004), le bouleau jaune et l'érable à sucre favorisent l'alcalinisation de leurs rhizosphères plutôt que leurs acidification. En effet, bien que les rhizosphères prélevées sous les deux espèces d'arbres demeurent quand même acides (pH moyen de 5.35), celles-ci sont moins acides que la matrice proximale du sol (pH moyen de 5.0). Cette différence suggère une libération d'anions (HCO_3^- ou OH^-) au niveau des racines qui est supérieure à la libération de H^+ favorisant ainsi une légère alcalinisation de la rhizosphère (Marschner et Römheld, 1996; Hinsinger, 1998; Courchesne *et al.*, 2001). Ainsi, afin de stabiliser l'équilibre ionique au niveau des racines, le bouleau jaune et l'érable à sucre prélèveraient les nutriments du sol sous la forme d'anions plutôt que de cations, surtout l'azote (N) qui est un macronutriment essentiel et un des éléments les plus limitant pour les plantes. En effet, environ 70 % des nutriments prélevés par les plantes correspond à de l'azote (Van Beusichem *et al.*, 1988). Donc, la forme d'azote prélevée par l'arbre est un facteur important qui influence le pH de la rhizosphère. Plusieurs études ont montré que les plantes alimentées en ammonium (NH_4^+) acidifient la rhizosphère alors que celles alimentées en nitrate (NO_3^-) alcalinisent la rhizosphère (Gahoonia *et al.*, 1992; Marschner et Römheld, 1996; Hinsinger, 1998). En effet, lorsque les racines prélèvent de grandes concentrations d'anions par rapport aux cations, la plante libère des solutés chargés négativement (i.e. hydroxydes, bicarbonates) dans son environnement immédiat afin de retrouver son équilibre ionique interne, ce qui contribue à alcaliniser la rhizosphère. Donc, le bouleau jaune et l'érable à sucre prélèveraient l'azote sous forme de nitrate plutôt que sous forme d'ammonium.

De plus, les anions organiques libérés par les racines peuvent contribuer à augmenter le pH dans la rhizosphère. En effet, selon Hinsinger (2003), les acides organiques se dissocient lors de leur passage dans les cellules de la paroi racinaire en raison de leurs faibles valeurs de pK (potentiel de dissociation d'un composé chimique) et du pH neutre de la cellule. Ainsi, les exsudats seraient libérés sous forme d'anions organiques et non sous forme d'acide. Donc, si le pH de la solution de sol est similaire ou inférieur au pK des acides organiques exsudés, ces derniers auraient la capacité de complexer les ions H^+ de la solution de sol, de la neutraliser et, par le fait même, d'alcaliniser la rhizosphère. Comme les valeurs de pH des rhizosphères du bouleau jaune et de l'érable à sucre sont quand même acides, ce mécanisme de complexation des ions H^+ est possible sur le site à l'étude. Toutefois, si le pH est plus élevé que le pK de l'acide organique, la complexation des ions H^+ avec les acides organiques ne sera pas possible puisque l'acide organique ne se reformera pas dans la solution de sol. En effet, en milieu alcalin, l'acide organique va continuer à se dissocier et à libérer des ions H^+ , ce qui acidifiera davantage la rhizosphère. Par ailleurs, des recherches antérieures ont montré que lorsque la matrice de sol a un pH initial acide, le pH des rhizosphères de l'orge (*Hordeum vulgare* L.), du soja (*Glycine max* L.) et du canola (*Brassica napus* L.) est plus alcalin que celui de la matrice de sol (Youssef et Chino, 1989; Chaignon *et al.*, 2002). L'efficacité de l'activité enzymatique au niveau des membranes racinaires lors de la libération des ions H^+ serait diminuée lorsque le pH du sol est trop acide, diminuant par le fait même l'afflux de H^+ dans la solution de sol environnante.

De façon générale, une diminution du pH entraîne la mobilisation des métaux en phase solide vers la solution de sol alors qu'une augmentation du pH favorise la rétention des métaux à la surface des particules de sol (Ross et Kaye, 1994; Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2001; Sparks, 2003). En effet, certaines particules de sol, les oxydes, sont chargées négativement lorsque le pH est alcalin en raison de l'adsorption des ions OH^- de la solution de sol sur leurs surfaces. La surface négative des particules de sol attire ou retient les métaux chargés positivement. Cette observation est particulièrement vraie pour la plupart des métaux traces qui montrent une grande sensibilité face au changement de pH dans le sol (Adriano, 1986; Kabata-

Pendias, 2001). Une diminution du pH de 6.6 à 5.0, par exemple, entraîne la désorption du Zn dans la rhizosphère et l'augmentation des concentrations de Zn dans les feuilles des plants de haricots (*Phaseolus vulgaris* L.) (Marschner et Römheld, 1996). Par conséquent, sous l'érable à sucre, les concentrations de Cd et Zn solubles augmentent lorsque les valeurs de pH diminuent puisqu'ils sont négativement corrélés avec le pH (tableau 3.15). Cette relation, même si elle est observable sur les RDA, n'est toutefois pas significative sous le bouleau jaune (figure 3.2). De façon générale, les concentrations de métaux échangeables augmentent également lorsque les valeurs de pH diminuent sous les deux espèces d'arbres (figure 3.3). Ces résultats sont contradictoires puisque les métaux ont tendance à s'adsorber sur les particules de sol lorsque le pH augmente et non pas lorsqu'il diminue. Toutefois, Séguin *et al.* (2005) ont montré que la présence accrue des oxydes de Fe et Mn dans la rhizosphère d'arbres établies sur des podzols pouvait augmenter l'adsorption des éléments traces comme le Cu et Zn sur les sites d'échange à des valeurs de pH acides. En effet, un pH acide favorise l'adsorption directe des anions organiques sur les oxydes chargés positivement (Sposito, 1989). Ainsi, la surface des oxydes devenues négative attire les ions métalliques chargés positivement de la solution de sol. En outre, comme nous l'avons mentionné précédemment, la rhizosphère en milieu forestier a un contenu en matière organique dissous et solide plus élevé comparativement à la matrice de sol. Ainsi, bien que la solubilisation du DOC diminue lorsque le pH devient acide, l'enrichissement important de DOC permet l'établissement d'un lien direct entre la matière organique et les oxydes dans la rhizosphère, ce qui favorise l'adsorption des métaux. En outre, les résultats suggèrent également que le rôle du pH est moins important que le rôle des autres variables chimiques sur la CEC. En effet, le SPOC, par exemple, semble expliquer davantage la distribution des métaux échangeables que le pH (figure 3.3).

L'explication de la variabilité des métaux biodisponibles est davantage influencée par des variables explicatives autres que le pH. En effet, d'une part, le pH est davantage lié au deuxième axe canonique qu'au premier dans les RDA pour les métaux solubles. D'autre part, les variations expliquées du DOC et du SPOC par l'axe canonique dominant sont plus grandes que la variation expliquée du pH dans les RDA pour les métaux échangeables. Une étude antérieure menée par Séguin *et al.*

(2004) à St-Hippolyte a également montré qu'il n'y avait pas de relation significative entre le pH et les concentrations de métaux solubles (Al, Mg, Mn et Zn) dans la rhizosphère de trois espèces d'arbres. Ces résultats sont en concordance également avec les observations décrites dans les sections précédentes puisque, bien qu'on observe des différences au niveau des concentrations de métaux, il n'y a aucune différence significative entre le pH de la rhizosphère et de la matrice de sol entre le bouleau jaune et l'érable à sucre (tableau 3.9-A). Des études antérieures ont également montré qu'il n'y avait pas de différence significative ($p = 0.05$) entre le pH de la rhizosphère d'une plante accumulatrice de métaux et celle d'une plante non accumulatrice (Knight *et al.*, 1997; Luo *et al.*, 2000; Wenzel *et al.*, 2003). Donc, le principal processus d'acquisition des métaux pour les plantes accumultrices ne serait pas le changement de pH dans la rhizosphère. De la sorte, les autres propriétés physico-chimiques, et potentiellement l'activité microbienne, joueraient un rôle plus important que le pH dans l'accumulation des métaux au niveau de la rhizosphère. L'enrichissement en matière organique observé au niveau des rhizosphères du bouleau jaune et de l'érable à sucre aurait, par conséquent, un grand impact sur la biodisponibilité des métaux dans ce compartiment biogéochimique.

C) Autres facteurs explicatifs

Bien que la majorité des concentrations en métaux soit supérieure dans la rhizosphère comparativement à la matrice de sol, certaines fractions de métaux ne présentent pas de tendance d'accumulation et ce, pour les deux espèces végétales. En effet, les résultats obtenus montrent que les concentrations totales de Mg et Mn ne présentent pas de gradient important et sont similaires entre les deux compartiments de sol (tableaux 3.8-B). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que, d'une part, les concentrations totales de métaux sont beaucoup plus grandes que les concentrations solubles et échangeables et, d'autre part, le Mg et Mn sont présents en plus grande quantité dans les sols que les autres métaux (Cd et Zn) (tableaux 3.6 et 3.7). Ainsi, bien que l'effet de rhizosphère soit marqué pour les formes solubles et échangeables de métaux, il n'en modifie pas la concentration totale, particulièrement pour le Mg et Mn. De plus, le Mg est un macronutriment essentiel pour les plantes et il ne semble pas être un facteur limitant la croissance des plantes dans le sol à

l'étude, d'où la présence d'une distribution spatiale semblable entre la rhizosphère et la matrice de sol. Par ailleurs, l'altération plus intense des minéraux dans la rhizosphère favorise la formation d'oxydes de Mn dans les sols podzoliques (Séguin *et al.*, 2005). Les oxydes de Mn constituent une forme résiduelle du métal et contribuent ainsi à augmenter les concentrations totales de Mn dans la rhizosphère créant ainsi une distribution homogène du Mn total entre les compartiments de sol. Ainsi, d'autres facteurs expliqueraient la variation des métaux totaux dans le sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre.

Par ailleurs, les analyses de redondance ont montré que les variables chimiques impliquées dans les analyses expliquent davantage la variabilité des concentrations des métaux échangeables que celle des métaux solubles sous le bouleau jaune et l'érable à sucre (tableaux 3.13 et 3.14). Il y aurait donc d'autres facteurs physiques, chimiques et/ou biologiques majeurs qui expliqueraient la variation des métaux solubles, surtout sous le bouleau jaune où seulement 49 % de la variance totale des métaux est expliquée sur le site à l'étude.

4.1.2. Rôle des microorganismes

La rhizosphère est caractérisée par l'interrelation entre le sol, la racine et les microorganismes (Marschner, 1995; Hinsinger, 1998; Brimecombe *et al.*, 2001; Lombi *et al.*, 2001). Dans ce projet de recherche, l'accent a été mis sur les effets chimiques du sol et des racines sur la distribution et la biodisponibilité des métaux dans le sol. Le rôle des microorganismes n'a donc pas été abordé. Cependant, les microorganismes peuvent affecter les formes chimiques des métaux dans le sol et, par le fait même, leur distribution en les mobilisant (i.e. solubilisation, chélation, oxydation) ou en les immobilisant (i.e. précipitation, adsorption, absorption, réduction) (Leyval et Joner, 2001; Kabata-Pendias, 2001; So *et al.*, 2003; Gadd, 2004). Une étude effectuée par Chen *et al.* (2005) a montré que certaines bactéries augmentent la biodisponibilité du Cu dans la rhizosphère. En effet, l'inoculation d'une souche de bactérie (MS2) dans la rhizosphère augmente de 2.2 fois l'accumulation de Cu dans les feuilles d'une plante vivace (*Elsholtzia splendens* N.). De plus, l'activité microbienne est connue pour être fortement responsable de l'oxydation et de la réduction des composés de Mn dans le sol (Kabata-Pendias,

2001). Ainsi, l'activité microbienne pourrait expliquer la distribution des concentrations solubles de Mn dans le sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre (figure 3.2). Par conséquent, il est probable qu'une partie de la variation de la distribution des métaux dans le sol obtenue à l'aide des analyses de redondance ne soit pas expliquée par les propriétés chimiques du sol, mais plutôt par le rôle des microorganismes présents dans la rhizosphère.

De plus, des recherches antérieures ont également montré que le bouleau jaune et l'érable à sucre possèdent des communautés microbiennes différentes dans leurs rhizosphères (Phillips et Fahey, 2005). En effet, les racines du bouleau jaune sont colonisées par des ectomycorhizes alors que celles de l'érable à sucre sont associées à des mycorhizes arbusculaires. L'association avec des ectomycorhizes fait en sorte que les racines du bouleau jaune sont plus diversifiées quantitativement et qualitativement en matière organique (carbohydrates, acides aminés et acides organiques) et peuvent libérer jusqu'à trois fois plus de carbone que l'érable à sucre (Phillips et Fahey, 2005). Ainsi, l'association privilégiée entre les racines et les mycorhizes selon l'espèce végétale va engendrer des différences au niveau des processus rhizosphériques en raison des exsudats racinaires distincts qu'ils produisent et qui jouent un rôle dans le maintien des communautés microbiennes. De plus, Phillips et Fahey (2006) ont montré que les ectomycorhizes génèrent un effet rhizosphérique significativement plus grand que les mycorhizes arbusculaires au niveau de l'activité microbienne, du taux de minéralisation du carbone et de l'azote. Ainsi, l'étude du rôle des microorganismes dans la spéciation en phase solide des métaux dans le sol serait bénéfique afin de mieux comprendre le comportement des métaux à l'interface sol-racine pour deux espèces végétales.

4.2. Influence des espèces d'arbres sur la spéciation des métaux dans le sol

4.2.1. Spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère du bouleau jaune et de l'érable à sucre

La comparaison effectuée au niveau des concentrations rhizosphériques de Cd, Mg, Mn et Zn entre le bouleau jaune et l'érable à sucre montre quelques différences. En effet, les concentrations en métaux biodisponibles (Mn et Zn solubles, Cd et Zn échangeables) sont inférieures dans la rhizosphère du bouleau jaune comparativement à celle de l'érable à sucre. Plusieurs recherches ont montré que le bouleau jaune a la capacité d'accumuler des métaux dans sa biomasse aérienne (Gosz *et al.*, 1973; Whittaker *et al.*, 1979; Friedman *et al.*, 1984; Moysse et Fernandez, 1987; Hogan et Morrison, 1988; Manna, 2003; Anka-Thibaudeau, 2006). D'ailleurs, Anka-Thibaudeau (2006) a montré sur le même site d'étude que les concentrations de Cd, Mg, Mn et Zn dans les feuilles du bouleau jaune sont supérieures à celles de l'érable à sucre et ce, particulièrement pour le Cd et Zn où les concentrations sont supérieures d'un ordre de grandeur. Dans ce contexte, l'appauvrissement des concentrations de métaux dans la rhizosphère ainsi que l'accumulation accrue des métaux dans la biomasse aérienne du bouleau jaune suggèrent que le prélèvement des formes biodisponibles de Cd, Mn et particulièrement Zn par le bouleau jaune est plus important que l'accumulation de ces métaux à l'interface sol-racine (Marschner, 1995; Hinsinger, 1998; Brimecombe, 2001; Kabata-Pendias, 2001; Greger, 2004). Ces résultats sont en accord avec une étude effectuée par McGrath *et al.* (1997) qui montrent qu'une plante accumulatrice de métaux dans sa biomasse aérienne possède des concentrations de métaux supérieures dans les feuilles qu'au niveau des racines et inversement pour une plante non-accumulatrice de métaux.

Le prélèvement plus efficace de métaux sous le bouleau jaune pourrait être également associé au contenu en DOC. En effet, les métaux peuvent former des complexes organo-métalliques solubles avec la matière organique dissoute (Cabrera *et al.*, 1988; Gobran *et al.*, 1998; Stevenson et Cole, 1999). Plusieurs études ont montré également que la composition chimique de la matière organique dans le sol diffère entre les espèces végétales (Grayston *et al.*, 1996; Hinsinger, 2001). Ce fait a

été montré par des études antérieures entre les exsudats racinaires du bouleau jaune et de l'érable à sucre (voir section 1.2.2.2) (Phillips et Fahey, 2005). De plus, l'intensité de la mobilisation des métaux par les composés organiques libérés par les plantes varie selon l'espèce végétale (voir section 1.2.2.2). Dans ce contexte, les caractéristiques des exsudats racinaires du bouleau jaune pourraient augmenter la complexation avec les métaux Cd, Mn et Zn comparativement à l'érable à sucre. En d'autres termes, les différences observées au niveau des concentrations de métaux biodisponibles prélevées pourraient être associées à des complexes formés de substances organiques dissoutes de nature différente entre les espèces végétales. Cependant, il n'est pas possible de savoir si cette hypothèse s'applique à notre étude puisque nous n'avons aucune mesure des composés organiques dissous provenant des rhizosphères et des matrices de sol sur le site d'étude. En effet, les valeurs de DOC utilisées dans cette recherche représentent des valeurs de carbone organique soluble dans l'eau plutôt que dissous puisqu'elles ont été estimées des extractions à l'eau de la phase solide et non dans à l'aide d'un échantillon de la solution de sol. De plus, aucun modèle de spéciation n'a été utilisé afin de connaître les différents composés organo-métalliques formés sous les deux espèces d'arbres.

Pour les concentrations totales, on remarque la même tendance pour le Zn c'est-à-dire que les concentrations sont inférieures dans la rhizosphère du bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre. Cette observation suggère que le bouleau jaune a aussi la capacité de prélever certains métaux à partir de la fraction non échangeable du sol. Certaines plantes possèdent cette capacité dont les plantes hyperaccumulatrices du genre *Thlaspi* qui prélèvent 90 % des concentrations de Zn à partir de la fraction non échangeable de Zn dans le sol (McGrath *et al.*, 1997). Pour le bouleau jaune, l'association des racines avec des ectomycorhizes permettrait à l'arbre de prélever des métaux en phase solide. En effet, les ectomycorhizes ont la capacité d'altérer les minéraux du sol. Ainsi, deux mécanismes pourraient expliquer la diminution des concentrations de Zn total dans la rhizosphère. Tout d'abord, les ectomycorhizes auraient la capacité de prélever des métaux présents dans les structures cristallines des minéraux en les altérant et ce, même si la solution de sol dans la rhizosphère et dans la matrice de sol est enrichie en nutriments (Van Breemen *et al.*, 2000). Ensuite, le déséquilibre engendré par le prélèvement des

concentrations biodisponibles de Zn dans la solution de sol entraînerait l'altération des minéraux par les ectomycorhizes et, par le fait même, la libération du Zn de la structure minérale. Les ectomycorhizes ont donc accès à des réserves en métaux en phase solide qui sont moins accessibles aux racines. Selon une étude de Denny et Wilkins (1987), la présence des ectomycorhizes expliquerait également les concentrations de métaux solubles inférieures dans le sol sous le bouleau jaune. En effet, les concentrations de Zn solubles peuvent être adsorbées à la surface des ectomycorhizes sous le bouleau (*Betula spp.*) entraînant une diminution des concentrations de Zn dans la solution de sol entourant la rhizosphère. Ainsi, l'ensemble des propriétés des racines du bouleau jaune et de leurs symbioses avec les champignons mycorhiziens entraîneraient l'appauvrissement du sol en métaux dans la rhizosphère.

Contrairement au bouleau jaune, l'érable à sucre a dans sa rhizosphère des concentrations de métaux biodisponibles et totaux (Mn et Zn solubles, Cd et Zn échangeables, Zn totaux) qui sont supérieures aux concentrations métalliques (Cd, Mn, Mg et Zn) de ses feuilles (Anka-Thibaudeau, 2006). Ces résultats suggèrent que l'érable à sucre utilise un mécanisme de protection pour empêcher le prélèvement excessif de métaux au niveau des racines, créant ainsi une accumulation de métaux dans la rhizosphère de l'arbre (McGrath *et al.*, 1997). En effet, une des stratégies utilisée par l'érable à sucre consiste à augmenter les concentrations solubles de Ca dans la solution de sol de la rhizosphère afin d'augmenter la compétition au niveau du prélèvement par la membrane racinaire et ainsi diminuer le taux de prélèvement des métaux traces sous la forme divalente (i.e. Zn^{2+}) (Hinsinger, 2001; Fujinuma *et al.*, 2005). Séguin *et al.* (2004) ont montré que les concentrations de calcium soluble dans la rhizosphère et la matrice de sol sous l'érable à sucre sont supérieures à celles sous le bouleau blanc et le sapin baumier sur le même site d'étude (St-Hippolyte).

Il n'y a toutefois pas de tendance entre les rhizosphères des deux espèces d'arbres au niveau des concentrations solubles, échangeables et totales de Mg. Contrairement aux études antécédentes (Finzi *et al.*, 1998; Séguin *et al.*, 2004), les concentrations biodisponibles de Mg ne sont pas plus élevées dans la rhizosphère de l'érable à sucre que dans celle du bouleau jaune, ce qui aurait pu également expliquer

l'inhibition du prélèvement d'autres métaux comme le Zn sous l'érable à sucre (Kabata-Pendias, 2001). Aucune tendance n'est également observée pour les concentrations en Mn à part au niveau des concentrations solubles qui, comme nous l'avons mentionné un peu plus haut, sont supérieures dans la rhizosphère de l'érable à sucre que dans celle du bouleau jaune. Ces résultats suggèrent que l'érable à sucre n'accumule pas de grandes concentrations de Mn dans sa biomasse aérienne sur le site à l'étude. En effet, l'enrichissement en fractions solubles de Mn dans la rhizosphère suggère une faible absorption par les racines de l'érable à sucre puisque, comme les fractions solubles sont les plus faciles à absorber, ces fractions devraient être les premières prélevées (Kabata-Pendias, 2001). De plus, bien que Courchesne *et al.* (2005) aient observé une augmentation des concentrations de Mn échangeable dans les feuilles de l'érable à sucre à l'Hermine entre 1994 et 1999, les concentrations de Mn dans la biomasse aérienne de l'érable à sucre sont inférieures à celles du bouleau jaune sur ce site d'étude (Anka-Thibaudeau, 2006). Par contre, comme nous l'avons mentionné un peu plus haut, le Mg et Mn sont présents en grandes quantités dans le sol. Donc, l'influence des mécanismes rhizosphériques sur l'abondance du Mg et Mn est moins importante que pour le Cd et Zn qui ont des concentrations nettement plus faibles dans le sol. La diminution de l'effet rhizosphérique crée ainsi des patrons de distribution plus homogènes pour le Mg et Mn dans les rhizosphères des deux espèces d'arbres.

4.2.2 Spéciation en phase solide des métaux dans la matrice de sol du bouleau jaune et de l'érable à sucre

Une partie des concentrations solubles (Cd, Mn et Zn), échangeables (Cd et Zn) et totales (Mn et Zn) des métaux dans la matrice de sol est inférieure sous le bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre. Parmi ces différences, les écarts obtenus pour les concentrations solubles et totales de Mn ne peuvent toutefois pas être attribués uniquement à l'effet de l'arbre sur la distribution des métaux dans le sol. En effet, les écarts de concentrations de Mn sont plus élevés entre les matrices sous les deux espèces d'arbres qu'entre les différences rhizosphère-matrice sous chaque arbre (tableaux 3.6 et 3.7). Ainsi, bien que le bouleau jaune semble jouer un rôle sur le

contenu de Mn soluble dans la rhizosphère (section 4.2.1), les écarts des concentrations de métaux entre les matrices peuvent également être attribués à la variabilité spatiale des propriétés physiques du site d'étude (i.e. topographie du terrain, microtopographie du site, texture du sol). En effet, ces propriétés jouent un rôle sur la distribution spatiale et la spéciation des métaux dans le sol (Brimecombe *et al.*, 2001; Kabata-Pendias, 2001). La topographie, par exemple, influence le régime hydrique du sol et par le fait même, la vitesse de décomposition de la matière organique, l'érosion des particules de sol, la percolation des métaux ainsi que la distribution verticale des racines à travers le profil de sol (Ruel *et al.*, 1988; Donald *et al.*, 1993; Ehrendfeld *et al.*, 1992; Marschner, 1995). Le comportement du Mn est fortement contrôlé par le potentiel redox du sol (Kabata-Pendias, 2001). Ainsi, les irrégularités du terrain favorisent la création de zone d'accumulation d'eau dans les creux entraînant la réduction du Mn (mobilisation) et des zones de lessivage sur les monticules entraînant l'oxydation du Mn (immobilisation) dans le sol. Par ailleurs, selon Ruel *et al.* (1988), le bouleau jaune a tendance à s'installer sur les monticules d'un terrain plutôt que dans les creux comparativement à l'érable à sucre. L'horizon organique plus mince sur les monticules favoriserait l'installation du bouleau jaune sur ces sites (Ruel *et al.*, 1988). Toutefois, Anka-Thibaudeau (2006) a montré que la microtopographie du terrain à l'étude, où l'amplitude d'élévation maximale entre les creux et les monticules est d'environ 1m, est négativement corrélée avec la surface terrière du bouleau jaune. Donc, le bouleau jaune occuperait les points les plus bas c'est-à-dire les creux sur le terrain à St-Hippolyte. Ainsi, malgré ces différences d'observations, la microtopographie du terrain pourrait expliquer en partie les différences des concentrations de Mn dans la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Toutefois, les différences pour les concentrations biodisponibles et totales de Cd et Zn sont plus faibles entre les matrices sous les deux espèces d'arbres qu'entre les compartiments de sol sous chaque arbre (rhizosphère *versus* matrice). Donc, à l'exception du Mn, les différences de concentrations observées peuvent être davantage attribuées à l'effet de l'arbre plutôt qu'à l'effet d'hétérogénéité pédologique sur la distribution des métaux dans le sol. L'analyse discriminante montre également que les différences entre les propriétés chimiques et les métaux au niveau des matrices de sol sont très faibles entre les deux espèces d'arbres (figure 3.1).

Par ailleurs, bien qu'aucune différence n'ait été observée au niveau des autres variables chimiques, le contenu en SPOC est significativement plus élevé dans la rhizosphère et dans la matrice de sol sous le bouleau jaune que sous l'érable à sucre. Cette accumulation de SPOC sous le bouleau jaune peut s'expliquer par le temps de décomposition des ectomycorhizes dans le sol. En effet, les ectomycorhizes, associés aux racines du bouleau jaune, se décomposent plus lentement que les mycorhizes arbusculaires, associés aux racines de l'érable à sucre (Phillips et Fahey, 2005). Les ectomycorhizes contiennent des concentrations élevées de chitine, une substance organique macromoléculaire, qui retardent le temps de décomposition comparativement aux mycorhizes arbusculaires. En outre, Phillips et Fahey (2005) ont montré que le temps de retour au sol du ^{13}C par la décomposition de la biomasse microbienne qui est principalement composée des champignons mycorhiziens est de 2,4 et 4,4 jours dans la rhizosphère et la matrice de sol respectivement sous l'érable à sucre, alors qu'il est de 6,4 et 4,8 jours dans la rhizosphère et la matrice de sol respectivement sous le bouleau jaune. Ainsi, la décomposition moins rapide des racines du bouleau jaune crée une accumulation plus importante de SPOC comparativement à l'érable à sucre. Les racines du bouleau jaune peuvent également libérer jusqu'à trois fois plus de carbone sous forme de rhizodépôts (i.e. cellules mortes, aminoacides, acides organiques) que l'érable à sucre (Smith, 1976; Phillips et Fahey, 2005). La matière organique en phase solide, comme nous l'avons mentionné un peu plus haut, offre des sites d'échange sur lesquels les métaux peuvent s'adsorber facilement. Dans le cas présent, les sites d'échange de la matière organique sont davantage saturés en métaux dans le sol sous l'érable à sucre puisque les ratios molaires établis entre les concentrations échangeables de Cd, Mg, Mn et Zn et les concentrations en SPOC sont plus élevés comparativement au bouleau jaune (tableau 3.12). Ces observations suggèrent que les métaux présents sur les sites d'échange sont plus facilement mis en solution en raison du déséquilibre des charges électriques créé par l'appauvrissement de métaux de la rhizosphère du bouleau jaune. Une fois mis en solution, les métaux seraient rapidement prélevés par les racines de l'arbre. En effet, la diminution des concentrations de certains métaux traces présents sous la forme échangeable, comme le Cd et Zn, dans la rhizosphère est contrôlée par l'équilibre entre les phénomènes de sorption (l'adsorption et la désorption) et l'absorption par les plantes (Hinsinger, 2001). D'ailleurs, les variables qui expliquent

principalement la différence entre les espèces d'arbres dans l'analyse discriminante sont les ratios molaires établies pour les concentrations échangeables de Cd par rapport à la concentration de SPOC (Cd/SPOC échangeable) ainsi que celui du Zn total par rapport au SPOC (Zn/SPOC totaux). Ces résultats concordent avec l'effet du bouleau jaune sur le biorecyclage du Cd et Zn dans un écosystème forestier.

4.3 Synthèse du cycle sol-plante pour le bouleau jaune

Les arbres individuels sont reconnus pour jouer un rôle sur la dynamique des nutriments en influençant la distribution des métaux dans les horizons organiques et minéraux du sol des écosystèmes forestiers (Crampton, 1982; Pelletier *et al.*, 1999; Fujinuma *et al.*, 2005). Cet effet se traduit par une surface d'influence touchant les propriétés du sol s'étendant du tronc jusqu'à la limite de la canopée de l'arbre (Zinke, 1962). De ce fait, le cercle d'influence dépend de la taille de l'arbre. La capacité du bouleau jaune à recycler le Cd, Mg, Mn et Zn dans l'environnement à travers le cycle sol-plante affecte ainsi la composition chimique des horizons organiques sous sa canopée (Manna, 2003; Anka-Thibaudeau, 2006). Cette signature chimique du bouleau jaune dans les horizons de surface résulte du fait que le bouleau jaune accumule les métaux dans ses feuilles et que les feuilles sont la principale matière composant les horizons organiques en milieux forestiers (Whittaker *et al.*, 1979; Hogan et Morrison, 1988). En outre, l'écorce et le tronc sont les deuxièmes compartiments de la biomasse dans lesquels le bouleau jaune accumule les métaux. Selon Crampton (1982), les espèces décidues comme le bouleau (*Betula spp.*) possèdent une morphologie qui favorise l'écoulement sur le tronc comparativement aux espèces non décidues. Cet écoulement correspond à un autre apport important de métaux au sol et ce, particulièrement dans un écosystème tempéré où les précipitations sont abondantes.

Le transport des métaux, surtout les métaux traces, des horizons de surface vers les horizons minéraux est peu documenté dans les écosystèmes forestiers. La migration des métaux dans le profil de sol dépend, entre autres, de l'abondance des précipitations, du temps de décomposition des feuilles, du type de métal, de la magnitude de l'activité microbienne dans les horizons de surface ainsi que de

l'intensité des liens établis entre les métaux et les particules du sol (Kabata-Pendias, 2001). Le plomb (Pb), par exemple, est fortement retenu dans les horizons organiques en raison de son affinité pour le SPOC (Wang *et al.*, 1995; Sauvé *et al.*, 2003). Toutefois, les métaux traces sont davantage affectés par le pH du sol que par le contenu en matière organique. Ainsi, les métaux traces sont habituellement lessivés à travers le profil de sol dans une forêt tempérée en raison du pH acide du sol et des précipitations abondantes qui favorisent leur mise en solution et leur transport subséquent (Kabata-Pendias, 2001). Pour le bouleau jaune, le temps de décomposition des feuilles est plus rapide que pour les feuilles de l'érable à sucre (Gosz *et al.*, 1973). En effet, les feuilles du bouleau jaune ont un ratio C:N faible qui accélèrent le processus de minéralisation de l'azote et, par le fait même, la libération des métaux contenus dans les feuilles de la litière. Ainsi, la libération rapide des métaux par les feuilles du bouleau jaune, le pH acide des horizons de surface et les précipitations annuelles abondantes du site d'étude favoriseraient la migration des métaux dans le profil de sol.

Toutefois, l'appauvrissement des concentrations de Cd, Mn et Zn dans la matrice de sol sous le bouleau jaune ne concorde pas avec cette hypothèse. Ainsi, l'appauvrissement en métaux pourrait être expliqué, d'une part, par une accumulation dans les horizons de surface plus importante que le lessivage des métaux vers le bas du profil de sol. En effet, la bioaccumulation du Cd, Mn et Zn par les racines du bouleau jaune engendrerait une accumulation importante de métaux dans les horizons organiques en raison des fortes concentrations de ces métaux provenant des feuilles du bouleau jaune. De plus, le Cd, Mn et Zn ont une affinité avec la matière organique qui favoriserait leur rétention dans les horizons F à St-Hippolyte (Anka-Thibaudeau, 2006). Cette accumulation accrue des métaux dans les horizons de surface liée au biorecyclage pourrait créer, à long terme, un appauvrissement général en métaux dans la matrice de sol. D'autre part, le jeune âge des arbres sur le site d'étude engendre probablement un biorecyclage d'une magnitude moins forte qu'un peuplement forestier mature. En effet, Anka-Thibaudeau (2006) a soulevé l'importance de l'âge du peuplement dans l'établissement de patrons spatiaux en métaux traces dans les horizons organiques du sol. Cette étude mentionne qu'un temps minimum est requis pour obtenir une forte

relation entre les concentrations de métaux dans les horizons organiques (horizons F et H) et le biorecyclage effectué par les arbres. Comme le biorecyclage consiste au prélèvement des métaux remis au sol par la chute des feuilles, l'empreinte laissée dans les horizons minéraux par ce prélèvement nécessite inévitablement une période minimale avant de s'exprimer et d'être mesurable.

L'étude de l'interface sol-plante a également montré un appauvrissement des concentrations biodisponibles de la plupart des métaux Cd, Mn et Zn dans la rhizosphère sous le bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre. Cette observation concorde avec les concentrations élevées de Cd, Mn et Zn obtenues dans la biomasse aérienne de l'arbre sur le site à l'étude (Manna, 2003; Anka-Thibaudeau, 2006). Cet appauvrissement en métaux sous le bouleau jaune est toutefois très peu expliqué par les variables chimiques (pH, DOC, SPOC, EC) incluent dans cette recherche puisque ces variables sont, pour la plupart, similaires sous les deux espèces d'arbres. Il est donc difficile de dégager des processus distincts découlant du rôle de ces variables chimiques sur la spéciation en phase solide des métaux. Toutefois, le contenu en matière organique (DOC et SPOC) permet d'expliquer une partie des différences de concentrations de métaux entre un arbre bioaccumulateur et un non-accumulateur de métaux. En effet, la décomposition ainsi que la libération d'exsudats racinaires en plus grande quantité par les racines entraînent une accumulation plus substantielle de matière organique dans la rhizosphère du bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre. Cet apport de matière organique engendre possiblement une plus grande complexation des métaux sous le bouleau jaune puisque les métaux ont une affinité à former des liens avec les composés organiques (Marschner, 1995; Hinsinger, 1998). En outre, l'intensité des liens entre les métaux et la matière organique diffère d'un métal à l'autre. En effet, le Zn aurait une plus forte affinité avec les composés organiques dissous que le Cd selon les valeurs des coefficients de K_d estimées par Sauvé *et al.* (2003) dans les horizons organiques à St-Hippolyte. Dans ce contexte, l'efficacité du bouleau jaune à prélever les métaux, surtout le Zn, pourrait s'expliquer par la formation de complexes organo-métalliques solubles activée par des substances organiques dissoutes libérées par les exsudats racinaires. En effet, la formation de chélates avec la matière organique de faible masse moléculaire, par exemple, augmente la concentration des micronutriments

dans la solution de sol et leur transport à la surface des racines par la diffusion (Marschner, 1995). Toutefois, cet énoncé reste hypothétique puisqu'aucune étude n'a jusqu'à maintenant comparé le potentiel de complexation des métaux par les composés organiques libérés par les exsudats racinaires de ces deux espèces d'arbres.

La présence de champignons mycorhiziens (ectomycorhizes vs mycorhizes arbusculaires) différents entre le bouleau jaune et l'érable à sucre permettrait d'expliquer également les différences des concentrations de Cd, Mn et Zn dans la rhizosphère entre un bioaccumulateur et un non-accumulateur de métaux. En effet, les deux types de mycorhizes ont des morphologies différentes (Marschner, 1995). Ainsi, l'appauvrissement des concentrations de métaux en phase solide dans la rhizosphère peut résulter de l'association des racines du bouleau jaune avec les ectomycorhizes. En effet, les ectomycorhizes augmentent la capacité de prélèvement de l'arbre en raison de la grande superficie de sol couverte par les filaments de la mycorhize (Marschner, 1995). De plus, l'activité microbienne et le taux de minéralisation du carbone sont significativement supérieurs pour les arbres colonisés par des ectomycorhizes que ceux colonisés par des mycorhizes arbusculaires (Phillips et Fahey, 2006). Les ectomycorhizes peuvent également prélever des métaux présents dans les structures cristallines des minéraux en les altérant (Van Breemen *et al.*, 2000). Cette altération résulte de la libération d'acides organiques de faible poids moléculaire par la partie apicale des ectomycorhizes qui acidifient l'interface sol-racine et entraînent la dissolution des minéraux. Ainsi, le rôle des microorganismes dans la spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère devrait être pris en considération dans les recherches ultérieures afin de mieux comprendre les mécanismes et les processus du cycle sol-plante des métaux dans un écosystème forestier.

Les différences des concentrations en métaux (Cd, Mn et Zn) pour la rhizosphère et la matrice de sol entre le bouleau jaune et l'érable à sucre sur un sol non contaminé documentées dans cette recherche ont permis de montrer l'influence du bouleau jaune sur la distribution et la spéciation des métaux dans les horizons minéraux. En effet, même si l'effet d'espèce est moins clair que l'effet rhizosphérique sous chaque arbre, nous pouvons dire que les résultats obtenus entre

le bouleau jaune et l'érable à sucre au niveau des concentrations de métaux dans la rhizosphère reflètent la chimie foliaire relative dans leur biomasse aérienne respective. Ainsi, il y aurait un appauvrissement de la rhizosphère pour un accumulateur de métaux et un non-appauvrissement de la rhizosphère pour un non-accumulateur de métaux.

Chapitre 5. Conclusion

Les conditions biogéochimiques particulières de la rhizosphère influencent la distribution et la spéciation des métaux dans le sol. En outre, les conditions rhizosphériques varient d'une espèce végétale à l'autre puisque chaque stratégie de prélèvement dépend de la combinaison sol-plante-microorganismes. Par ailleurs, les recherches de Manna (2003) et Anka-Thibaudeau (2006) ont montré que le bouleau jaune, reconnu pour accumuler des métaux dans sa biomasse aérienne (Gosz *et al.*, 1973; Whittaker *et al.*, 1979; Hogan et Morrison, 1988), contrôle la distribution spatiale de Cd, Mg, Mn et Zn dans les horizons organiques à St-Hippolyte.

Afin d'améliorer les connaissances sur les processus liés à la biodisponibilité des métaux dans la rhizosphère, l'objectif général de cette étude était de comparer la spéciation en phase solide des métaux Cd, Mg, Mn et Zn dans la rhizosphère et dans la matrice de sol d'un bioaccumulateur naturel (bouleau jaune - *Betula alleghaniensis*) et d'un non-accumulateur (érable à sucre - *Acer saccharum*) de métaux. Pour répondre à cet objectif, l'étude visait à : 1) déterminer l'effet rhizosphérique sous le bouleau jaune et l'érable à sucre et 2) déterminer l'effet d'espèce sur la spéciation des métaux dans le sol. Pour ce faire, la rhizosphère et la matrice du sol de sept bouleaux jaunes et six érables à sucre ont été prélevées dans l'horizon B minéral d'un podzol non-contaminé d'une érablière à bouleaux jaunes située à St-Hippolyte.

Les résultats ont révélé un effet rhizosphérique distinct où la majorité des concentrations solubles, échangeables et totales de Cd, Mg, Mn et Zn sont significativement supérieures dans la rhizosphère comparativement à la matrice de sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. Cette accumulation préférentielle s'explique, entre autre, par l'influence des variables chimiques (EC, DOC, SPOC) qui affichent des concentrations significativement plus élevées dans la rhizosphère que dans la matrice de sol sous chaque espèce d'arbres. Parmi ces variables chimiques, la matière organique (DOC et SPOC), qui offre de nombreux sites d'échange permettant aux métaux de former des complexe organo-métalliques solubles ou non, est apparue comme une variables importante dans la distribution des

métaux dans le sol. D'ailleurs, les analyses de redondance ont montré que les concentrations biodisponibles de Cd, Mg, Mn et Zn augmentent avec le contenu de carbone organique dissous (DOC) et en phase solide (SPOC) dans le sol sous le bouleau jaune et l'érable à sucre. De plus, les ratios molaires établis entre les concentrations échangeables de Cd, Mg, Mn et Zn et les concentrations de SPOC sont plus élevés dans la rhizosphère que dans la matrice de sol, ce qui signifie que les sites d'échange de la matière organique sont davantage saturés en métaux dans la rhizosphère sous les deux espèces végétales. Toutefois, le pH ne semble pas être une variable déterminante qui permet d'expliquer les différences au niveau de l'accumulation des métaux dans les rhizosphères du bouleau jaune et de l'érable à sucre.

L'étude a également permis de montrer que la capacité du bouleau jaune à recycler les métaux, particulièrement le Zn, dans l'environnement à travers le cycle sol- plante affecte la spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère et dans la matrice de sol sous sa canopée. En effet, les résultats ont montré un appauvrissement significatif des concentrations solubles, échangeables et totales des métaux Cd, Mn et Zn dans la rhizosphère et la matrice de sol sous le bouleau jaune comparativement à l'érable à sucre. D'un côté, l'appauvrissement des concentrations de métaux dans la rhizosphère ainsi que l'accumulation accrue des métaux dans la biomasse aérienne du bouleau jaune suggèrent que le prélèvement des formes biodisponibles de Cd, Mn et Zn par le bouleau jaune est plus important que l'accumulation de ces métaux à l'interface sol-racine. D'un autre côté, l'appauvrissement des métaux dans la matrice de sol et l'accumulation des métaux dans les horizons organiques suggèrent que l'accumulation des métaux dans les horizons de surface est plus importante que la migration de ceux-ci dans le profil de sol.

Les différences au niveau des concentrations de métaux dans le sol entre les deux espèces d'arbres peuvent être associées à la concentration élevée de SPOC sous le bouleau jaune. Les propriétés physico-chimiques du SPOC favoriseraient l'augmentation des concentrations de métaux qui peuvent être facilement solubilisées et absorbées par la plante. D'ailleurs, les variables qui expliquent principalement la

différence entre les espèces végétales dans l'analyse discriminante sont les ratios molaires établies pour les concentrations échangeables de Cd par rapport à la concentration de SPOC (Cd/SPOC échangeable) ainsi que celui du Zn total par rapport au SPOC (Zn/SPOC totaux). En effet, les caractéristiques particulières de la matière organique peuvent favoriser l'adsorption, la mise en solution et/ou le transport des métaux à l'interface sol-racine. Nous supposons également que les différences au niveau des champignons mycorhiziens pourraient expliquer le prélèvement plus efficace des métaux sous le bouleau jaune. En effet, les ectomycorhizes couvrent une plus grande surface de sol, génèrent un effet rhizosphérique significativement plus grand que les mycorhizes arbusculaires et peuvent prélever des métaux dans la structure cristalline des minéraux (Marschner, 1995; Van Breemen *et al.*, 2000; Phillips et Fahey, 2006).

Par ailleurs, le rôle des variables chimiques sur la spéciation en phase solide des métaux entre un accumulateur et un non-accumulateur de métaux a été difficile à investiguer dans cette recherche en raison du manque de processus distincts entre les deux espèces d'arbres. Ainsi, il serait intéressant d'étudier les conditions rhizosphériques d'un peuplement forestier mature afin de mieux définir les processus d'acquisition des métaux par les arbres. Il serait également utile d'inclure l'étude des microorganismes dans la spéciation en phase solide des métaux dans la rhizosphère afin de compléter l'explication du cycle sol-plante dans un écosystème forestier. De plus, la présente recherche a soulevé l'importance de la matière organique dans la mobilisation ou l'immobilisation des métaux dans le sol sous le bouleau jaune. En outre, des études antérieures ont montré que les exsudats racinaires, qui représente un apport important de matière organique à l'interface sol-plante, diffèrent en quantité et en qualité entre le bouleau jaune et l'érable à sucre (Smith, 1976; Philips et Fahey, 2005). Dans ce contexte, les différences observées entre les espèces végétales au niveau des concentrations de métaux biodisponibles dans la rhizosphère pourraient être associées au potentiel de complexation des substances organiques dissoutes de chaque espèce d'arbre. De la sorte, l'utilisation d'un modèle de spéciation comme *MINEQL+* (version 4.5) ou *WHAM 6* pourrait nous aider à estimer la nature des composés organiques sous les deux espèces et ainsi mieux comprendre l'effet d'espèces sur le prélèvement des métaux à l'interface sol-racine.

Références

- Adriano D.C. (1986). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer-Verlag, New York, 533 p.
- Alloway B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Second edition. Blackie Academic & Professional, New York, 368 p.
- Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K., Strobel B.W. et Hansen H.C.B. (2004). The effects of tree species and site on the solubility of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 154 (1-4): 357-370.
- Anka-Thibaudeau I. (2006). *Le contrôle exercé par le bouleau jaune sur la mosaïque spatiale des concentrations en métaux traces des horizons organiques d'un sol forestier*. Mémoire de maîtrise. Département de géographie. Université de Montréal. 90 p.
- Antoniadis V. et Alloway B.J. (2002). The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 117 (3): 515-521.
- April R. et Keller D. (1990). Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States. *Biogeochemistry*, 9: 1-18.
- Auteurs anonymes (2005). *SPSS: Statistical Package for the Social Sciences*, version 13.0. McGraw-Hill, New York.
- Baker A.J.M. (1981). Accumulation and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3: 643-654.
- Barber S.A. (1995). *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*. Second edition. Wiley-Interscience, New York, 414 p.
- Borgegård S.O. et Rydin H. (1989). Biomass, root penetration and heavy metal uptake in birch in a soil over cover tailing. *Journal of Applied Ecology*, 26: 585-595.
- Bowen G.D. et Rovira A.D. (1991). The rhizosphere: the hidden half of the hidden half. In: Waisel Y., Eshel A. et Kafkafi U. (eds.). *Plant Roots: The Hidden Half*. Marcel Dekker, New York, p. 641-669.
- Brandtberg P.O., Bengtsson J. et Lundkvist H. (2004). Distributions of the capacity to take up nutrients by *Betula spp.* and *Picea abies* in mixed stands. *Forest Ecology and Management*, 198 (1-3): 193-208.
- Brimecombe M.J., De Leij F.A. et Lynch J.M. (2001). The effect of root exudates on rhizosphere microbial populations. In: Lynch J.M. (ed.). *The Rhizosphere*. John Wiley & Sons, New York, p. 95-140.

Brindley G.W. et Brown G. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical society, London, 495 p.

Brown M.T. et Wilkins D.A. (1985). Zinc tolerance in *Betula*. *New Phytologist*, 99: 91-100.

Bruand A., Cousin I., Nicoulland B., Duval O. et Begon J.C. (1996). Backscattered electron scanning images of soil porosity for analyzing soil compaction around roots. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 895-901.

Cabrera D., Young S.D. et Rowell D.L. (1988). The toxicity of cadmium to barley plants as affected by complex formation with humic acid. *Plant & Soil*, 105: 195-204.

Calvaruso C., Turpault M-P. et Frey-Klett P. (2006). Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: a budgeting analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 72 (2) : 1258-1266.

Carter M.R. (1993). *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Canadian Society of Soil Science, Ottawa, 823 p.

Chaignon V., Bedin F. et Hinsinger P. (2002). Copper bioavailability and rhizosphere pH changes as affected by nitrogen supply for tomato and oilseed rape cropped on an acidic and a calcareous soil. *Plant & Soil*, 243: 219-228.

Chen Y.X., Wang Y.P., Lin Q. et Luo Y.M. (2005). Effect of copper-tolerant rhizosphere bacteria on mobility of copper in soil and copper accumulation by *Elsholtzia splendens*. *Environment International*, 31: 861-866.

Cieśliński G., Van Rees K.C.J., Szmigielska A.M., Krishnamurti G.S.R. et Huang P.M. (1998). Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant & Soil*, 203 (1): 109-117.

Côté B., Bélanger N., Courchesne F., Fyles J.W. et Hendershot W.H. (2003). A cyclical but asynchronous pattern of fine root production and radial growth in a hardwood forest of southern Quebec and its relationship with annual variation of temperature and nutrient availability. *Plant & Soil*, 250: 49-57.

Courchesne F. et Gobran G. R. (1997). Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a norway spruce stand. *Soil Science Society of America Journal*, 61: 1245-1249.

Courchesne F., Côté B., Fyles J.W., Hendershot W.H., Biron P.M., Roy A.G. et Turmel M-C. (2005). Recent changes in soil chemistry in a forested ecosystem of southern Quebec, Canada. *Soil Science Society of America Journal*, 69: 1298-1313.

Courchesne F., Hallé J-P. et Turmel M-C. (2002). Bilans élémentaires holocènes et altération des minéraux dans trois sols forestiers du Québec méridional. *Géographie Physique et Quaternaire*, 56 : 5-17.

Courchesne F., Séguin V. et Dufresne A. (2001). Solid phase fractionation of metals in the rhizosphere of forest soils. In: Gobran G.R., Wenzel W.W. et Lombi E. (eds.). *Trace Elements in the Rhizosphere*. CRC Press, Boca Raton, p. 189-206.

Crampton C.B. (1982). Podzolisation of soils under individual tree canopies in southwestern British-Columbia, Canada. *Geoderma*, 28 (1): 57-61.

Denny H.J. et Wilkins D.A. (1987). Zinc tolerance in *betula spp.*: effect of external concentration of zinc on growth and uptake. *New Phytologist*, 106 (3): 517-524.

Dieffenbach A. et Matzner E. (2000). *In situ* soil solution chemistry in the rhizosphere of mature Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) trees. *Plant & Soil*, 222: 149-161.

Dinkelaker B., Römheld V. et Marschner H. (1989). Citric acid secretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant, Cell & Environment*, 12: 285-292.

Donald R.G., Andersen D.W. et Stewart J.W.B. (1993). The distribution of selected soil properties in relation to landscape morphology in forested grey luvisol soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 73: 165-172.

Ehrendfeld J.G., Kaldor E. et Parmelee R.W. (1992). Vertical distribution of roots along a soil toposequence in the New Jersey Pinelands. *Canadian Journal of Forest Research*, 22 (12): 1929-1936.

Fahey T.J., Siccama T.G., Driscoll C.T., Likens G.E., Campbell J., Johnson C.E., Battles J.J., Aber J.D., Cole J.J., Fisk M.C., Groffman P.M., Hamburg S.P., Holmes R.T., Schwarz P.A. et Yanai R.D. (2005). The biogeochemistry of carbon at Hubbard Brook. *Biogeochemistry*, 75: 109-176.

Finzi A.C., Canham C.D. et Van Breemen N. (1998). Canopy tree soil interactions within temperate forests: species effects on pH and cations. *Ecological Applications*, 8 (2): 447-454.

Fogel R. et Hunt G. (1983). Contribution of mycorrhizae and soil fungi to nutrient cycling in a Douglas-fir ecosystem. *Canadian Journal of Forest Research*, 12: 219-232.

Friedland A.J., Johnson A.H. et Siccama T.G. (1984). Trace metal content of the forest floor in the green mountains of Vermont: spatial and temporal patterns. *Water Air and Soil Pollution*, 21 (1-4): 161-170.

Fujinuma R., Bockheim J. et Balster N. (2005). Base-cation cycling by individual tree species in old-growth forest of upper Michigan, USA. *Biogeochemistry*, 74: 357-376.

Gadd G.M. (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, 122: 109-119.

- Gahoonia T.S., Classen N. et Jungk A. (1992). Mobilisation of phosphate in different soils by ryegrass supplied with ammonium or nitrate. *Plant & Soil*, 140: 241-248.
- Gobran G.R. et Clegg S. (1996). A conceptual model for nutrient availability in the mineral soil-root system. *Canadian Journal of Soil Science*, 76: 125-131.
- Gobran G.R., Clegg S. et Courchesne F. (1998). Rhizospheric processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems. *Biogeochemistry*, 42: 107-120.
- Gobran G.R., Clegg S. et Courchesne F. (1999). The rhizosphere and the trace element acquisition in soils. In: Selim H.M. (ed.). *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone*. Lewis Publishers, New York, p. 225-250.
- Gosz J.R., Likens G.E. et Bormann F.H. (1973). Nutrient release from decomposing leaf and branch litter in the Hubbard Brook forest. *Ecological Monographs*, 43 : 143-191.
- Grayston S.J., Vaughn D. et Jones D. (1996). Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Applied Soil Ecology*, 5: 29-56.
- Greger M. (2004). Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. In: Prasad M.N.V. (ed.) *Heavy Metal Stress in Plants*. Second edition. Springer-Verlag, Berlin, p. 1-27.
- Gregory P.J. (2006). Roots, rhizosphere and soil: the route to a better understanding of soil science ? *European Journal of Soil Science*, 57: 2-12.
- Guo Y., George G. et Marschner H. (1996). Contribution of an arbuscular mycorrhizal fungus to the uptake of cadmium and nickel in bean and maize plants. *Plant & Soil*, 184 (2): 195-205.
- Hamon R., Wundke J., McLaughlin M. et Naidu R. (1997). Availability of zinc and cadmium to different plant species. *Australian Journal of Soil Research*, 35: 1267-1277.
- Hayes K.F. et Traina S.J. (1998). Metal ion speciation and its significance in ecosystem health. In: Huang P.M., Adriano D.C., Logan T.J et Checkai (eds.). *Soil Chemistry and Ecosystem Health*. SSSA, Special Publication 52, Soil Science Society of America, Madison, p.45-84.
- Hendershot W.H., Lalande H. et Duquette M. (1993). Ion exchange and exchangeable cations. In: Carter M.R. *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Lewis publishers, Boca Raton, p. 167-176.
- Hiltner L. (1904). Über neuere Erfahrungen und Probleme auf dem Gebiet der Bodenbakteriologie und unter besonderer Berücksichtigung der Grundung und Brache. *Arb Dtsch. Landwirt Ges.*, 98: 59-78.

Hinsinger P. (1998). How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Advances in Agronomy*, 64:225-265.

Hinsinger P. (2001). Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. In: Gobran G.R., Wenzel W.W. et Lombi E. (eds.). *Trace Elements in the Rhizosphere*. CRC Press, Boca Raton, p. 25-37.

Hinsinger P., Elsass F., Jaillard B., et Robert M. (1993). Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *Journal of Soil Science*, 44: 535-545.

Hinsinger P., Gobran G.R., Gregory P.J. et Wenzel W.W. (2005). Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytologist*, 168: 293-303.

Hinsinger P., Jaillard B. et Dufey J.E. (1992). Rapid weathering of a trioctahedral mica by the roots of ryegrass. *Soil Science Society of America Journal*, 56: 977-982.

Hinsinger P., Plassard C., Tang C. et Jaillard B. (2003). Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. *Plant & Soil*, 48: 43-59.

Hobbie S.E. (1992). Effects of plant species on nutrient cycling. *TREE*, 7 (10): 336-339.

Hogan G.D. et Morrison I.K. (1988). Distribution of trace metals within the aboveground phytomass of *Acer saccharum* Marsh. and *Betula alleghaniensis* Britt. at the Turkey Lakes Watershed. *Canadian Journal of Aquatic Science*, 45: 101-106.

Hoyle M.C. (1969). Variation in content of microelements in yellow birch foliage due to season and soil drainage. *Soil Science*, 108 (5): 354-358.

Johnson A.H., Siccama T.G. et Friedland A.J. (1982). Spatial and temporal patterns of lead accumulation in the forest floor in the northeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, 11 (4): 577-580.

Kabata-Pendias A. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. Third edition. CRC Press, New York, 413 p.

Kabata-Pendias A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*, 122: 143-149.

Kloke A., Sauerbeck D.R. et Vetter H. (1984). The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: Nriagu J.O. (ed). *Changing Metal Cycles and Human Health*. Springer-Verlag, Berlin, p. 113-141.

Klute A. (1986). *Methods of Soil Analysis. Part I: Physical and Mineralogical Methods*. 2nd edition. American Society of Agronomy, Madison, 1188 p.

Knight B., Zhao F.J., McGrath S.P. et Shen Z.G. (1997). Zinc and cadmium uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentrations and chemical speciation of metals in soil solution. *Plant & Soil*, 197: 71-78.

Kolb T.E. et McCormick L.H. (1993). Etiology of sugar maple decline in four Pennsylvania stands. *Canadian Journal of Forest Research*, 23 (11) : 2395-2402.

Krishnamurti G.S.R. et Naidu R. (2000). Speciation and phytoavailability of cadmium in selected surface soils of South Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 38: 991-1004.

Krishnamurti G.S.R. et Naidu R. (2002). Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environmental Science and Technology*, 36 (12): 2645-2651.

Legendre P. et Legendre L. (1998). *Numerical Ecology*. 2nd edition. Elsevier Science, Amsterdam, 853 p.

Legrand P. (2004). *Spéciation et biodisponibilité des métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) dans la rhizosphère de sols contaminés*. Mémoire de maîtrise. Département de géographie. Université de Montréal. 100 p.

Legrand P., Turmel M-C., Sauvé S. et Courchesne F. (2005). Speciation and bioavailability of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in the rhizosphere of contaminated soils. In: Huang P.M. et Gobran G.R. (eds.). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*. Elsevier, New York. p. 261-299.

Leyval C. et Berthelin J. (1991). Weathering of a mica by roots and rhizospheric microorganisms of pine. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 1009-1016.

Leyval C. et Joner E.J. (2001). Bioavailability of heavy metals in the mycorrhizosphere. In: Gobran G.R., Wenzel W.W. et Lombi E. (eds.). *Trace Elements in the Rhizosphere*. CRC Press, Boca Raton, p. 165-185.

Likens G.E. et Bormann F.H. (1995). *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. Second Edition. Springer-Verlag, New York, 159 p.

Linehan D.J., Sinclair A.H. et Mitchell M.C. (1989). Seasonal change in Cu, Mn, Zn and Co concentrations in soil in the root zone of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Journal of Soil Science*, 40: 103-115.

Lombi E., Wenzel W.W., Gobran G. et Adriano D.C. (2001). Dependency of phytoavailability of metals on indigenous and induced rhizosphere processes : a review. In: Gobran G.R., Wenzel W.W. et Lombi E. (eds.). *Trace Elements in the Rhizosphere*. CRC Press, Boca Raton, p. 3-24.

Lorenz S.E., Hamon R.E., Holm P.E., Domingues H.C., Sequeira E.M., Christensen T.H. et McGrath S.P. (1997). Cadmium and zinc in plants and soil solutions from contaminated soils. *Plant & Soil* 189: 21-31.

Lorenz S.E., Hamon R.E., McGrath S.P., Holm P.E. et Christensen T.H. (1994). Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentrations in soil solutions and uptake by plants. *European Journal of Soil Science*, 45 (2): 159-165.

Luo Y.M., Christie P. et Baker A.J. (2000). Soil solution Zn and pH dynamics in non-rhizosphere soil and in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* grown in a Zn/Cd-contaminated soil. *Chemosphere*, 41 (1-2): 161-164.

Manna S. (2003). *La variabilité spatiale du contenu en métaux traces biodisponibles dans les horizons organiques d'un sol forestier non contaminé*. Mémoire de maîtrise. Département de géographie. Université de Montréal. 81 p.

Marschner H. (1995). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Second edition. Academic Press, London, 889 p.

Marschner H. et Römheld V. (1996). Root-induced changes in the availability of micronutrients in the rhizosphere. In : Waisel Y., Eshel A. et Kafkafi U. (eds.). *Plant Roots : The Hidden Half*. Second edition. Marcel Dekker, New York, p.557-579.

Marschner P., Crowley D. et Yang C.H. (2004). Development of specific rhizosphere bacterial communities in relation to plant species, nutrition and soil type. *Plant & Soil*, 261: 199-208.

McGrath S.P., Shen Z.G. et Zhao F.J. (1997). Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant & Soil*, 188: 153-159.

McGrath S.P., Zhao F.J. et Lombi E. (2001). Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils. *Plant & Soil*, 232: 207-214.

McLaughlin M. (2002). Bioavailability of metals to terrestrial plants. In: Allen H.E. (ed.). *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*. SETAC Press, Pensacola, 158 p.

McQuattie C.J. et Schier G.A. (2000). Response of sugar maple (*Acer saccharum*) seedlings to manganese. *Canadian Journal of Forest Research*, 30: 456-467.

Mench M. et Martin E. (1991). Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates by *Zea mays* L., *Nicotina tabacum* L., and *Nicotina rustica* L. *Plant & Soil*, 132: 187-196.

Moyse D.W. et Fernandez I.J. (1987). Trace-metals in the forest floor at Saddleback Mountain, Maine, in relation to aspect, elevation, and cover type. *Water Air and Soil Pollution*, 34 (4): 385-397.

- Nriagu J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338: 47-49.
- Nye P.H. (1981). Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant & Soil*, 61: 7-26.
- Nye P.H. (1986). Acid-base changes in the rhizosphere. In: Tinker B. et Lauchli A. (eds.). *Advance in Plant Nutrition*, Vol. 2. Praeger, New York, p. 129-153.
- Pelletier B., Fyles J.W. et Dutilleul P. (1999). Tree species control and spatial structure of forest floor properties in a mixed-species stand. *Ecoscience*, 6 (1): 79-91.
- Persson H. (1983). The distribution and productivity of fine roots in boreal forest. *Plant & Soil*, 71: 87-101.
- Phillips R.P. et Fahey T.J. (2005). Patterns of rhizosphere carbon flux in sugar maple (*Acer saccharum*) and yellow birch (*Betula alleghaniensis*) sapling. *Global Change Biology*, 11: 983-995.
- Phillips R.P. et Fahey T.J. (2006). Tree species and mycorrhizal associations influence the magnitude of rhizosphere effects. *Ecology*, 87 (5): 1302-1313.
- Römheld V. (1991). The role of phytosiderophores in acquisition of iron and other micronutrients in graminaceous species: an ecological approach. *Plant & Soil*, 130, 127-134.
- Ross S.M. et Kaye K.J. (1994). The meaning of metal toxicity in soil-plant systems. In: Ross S.M. (ed.). *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. John Wiley & Sons, New York, p. 27-61.
- Ruel J-C., Loustau D. et Pineau M. (1988). Relations entre la microtopographie, les caractéristiques de la couverture morte et la répartition des essences dans une érablière à Bouleau jaune. *Revue Canadienne de Recherche Forestière*, 18 (9) :1196-1202.
- Sauvé S. (2002). Speciation of metals in soils. In: Allen H.E. (ed.). *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*. SETAC Press, Pensacola, 158 p.
- Sauvé S., Manna S., Turmel M-C., Roy A.G. et Courchesne F. (2003). Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the organic horizons of a forest soil. *Environmental Science & Technology*, 37 (22): 5191-5196.
- Shaw B.P., Sahu S.K. et Mishra R.K. (2004). Heavy metal induced oxidative damage in terrestrial plants. In: Prasad M.N.V. (ed.). *Heavy Metal Stress in Plants*. Second edition. Springer-Verlag, Berlin, p. 84-126.
- Scherrer B. (1984). *Biostatistique*, Gaëtan Morin, Montréal, 850 p.

- Séguin V., Courchesne F., Gagnon C., Martin R.R., Naftel S.J. et Skinner W. (2005). Mineral weathering in the rhizosphere of forested soils. In: Huang P.M. et Gobran G.R. (ed.). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*. Elsevier, Amsterdam, p. 29-55.
- Séguin V., Gagnon C. et Courchesne F. (2004). Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils. *Plant & Soil*, 260: 1-17.
- Smith W.H. (1976). Character and significance of forest tree root exudates. *Ecology*, 57: 324-331.
- So L.M., Chu L.M. et Wong P.K. (2003). Microbial enhancement of Cu^{2+} removal capacity of *Eichhornia crassipes* (Mart.). *Chemosphere*, 52: 1499-1503.
- Sparks D.L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Second edition. Academic Press, New York, 352 p.
- Starr M., Lindroos A.-J., Ukonmaanaho L., Tarvainen T. et Tanskanen H. (2003). Weathering release of heavy metals from soil in comparison to deposition, litterfall and leaching fluxes in a remote, boreal coniferous forest. *Applied Geochemistry*, 18: 607-613.
- Stevenson F.J. et Cole M.A. (1999). *Cycles of Soil*. Second edition. John Wiley & Sons, New York, 427 p.
- Tack F.M. et Verloo M.G. (1995). Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59: 225-238.
- Ter Braak C.J.F. et Smilauer P. (2002). *CANOCO*, version 4.5. Microcomputer Power, New York, 500 p.
- Turner A.P. (1994). The responses of plants to heavy metals. In: Ross S.M. (ed.). *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. John Wiley & Sons, New York, p. 153-187.
- Ukonmaanaho L., Starr M., Mannio J. et Ruoho-Airola T. (2001). Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environmental Pollution*, 114 (1): 63-75.
- US-Environmental Protection Agency (EPA). (1998). *Microwave assisted acid digestion for sediments and soil, SW 3051-A*. Washington, DC.
- Van Beusichem M.L., Kirkby E.A. et Baas R. (1988). Influence of nitrate and ammonium nutrition and the uptake, assimilation, and distribution of nutrients in *Ricinus communis*. *Plant Physiology*, 86: 914-921.
- Van Breemen N. (1995). Nutrient cycling strategies. *Plant & Soil*, 168-169: 321-326.

Van Breemen N., Lundstrom U.S. et Jongmans A.G. (2000). Do plants drive podzolization via rock-eating mycorrhizal fungi? *Geoderma*, 94 (2): 163-171.

Van der Lelie D., Corbisier P., Diels L., Gilis A., Lodewyckx C., Mergeay M., Taghavi S., Spelmans N. et Vangronsveld J. (2000). The role of bacteria in the phytoremediation of heavy metals. In: Terry N. et Bañuelos G. (eds.). *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Levis Publisher, Boca Raton, p. 265-281.

Wang E.X., Bormann F.H. et Benoît G. (1995). Evidence of complete retention of atmospheric lead in the soils of the northern hardwood forested ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 29: 735-739.

Wang Z., Göttlein A. et Bartonek G. (2001). Effects of growing roots of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) on rhizosphere soil solution chemistry. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 164: 35-41.

Watmough S.A. (2002). A Dendrochemical Survey of Sugar Maple (*Acer saccharum* Marsh) in South-Central Ontario, Canada. *Water, Air, & Soil Pollution*, 136: 165-187

Wenzel W.W., Bunkowski M., Puschenreiter M. et Horak O. (2003). Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environmental Pollution*, 123: 131-138.

Wenzel W.W., Lombi E. et Adriano D.C. (2004). Root and rhizosphere processes in metal hyperaccumulation and phytoremediation technology. In: Prasad M.N.V. (ed.). *Heavy Metal Stress in Plants*. Second edition. Springer-Verlag, Berlin, p. 313-344.

Whittaker R.H., Likens G.E., Bornamm F.H., Eaton J.S. et Siccama T.G. (1979). The Hubbard Brook ecosystem study: forest nutrient cycling and element behavior. *Ecology*, 60 (1): 203-220

Youssef R.A. et Chino M. (1989). Root-induced changes in the rhizosphere of plants. I. pH changes in relation to the bulk soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 35: 461-468.

Zhao F.J., Lombi E., Breedon T. et Chang M. S. P. (2000). Zinc hyperaccumulation and cellular distribution in *Arabidopsis halleri*. *Plant, Cell & Environment*, 23 (5): 507-514.

Zinke P.J. (1962). The pattern of influence of individual forest trees on soil properties. *Ecology*, 43(1): 130-133.