



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**OS ISÓTOPOS DO FERRO COMO NOVOS
INDICADORES DA PRESSÃO ANTRÓPICA: CASO DA
BACIA AMAZÔNICA**

ALISSON AKERMAN

TESE DE DOUTORADO N° 15

Brasília - DF

2013



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**OS ISÓTOPOS DO FERRO COMO NOVOS INDICADORES DA PRESSÃO
ANTRÓPICA: CASO DA BACIA AMAZÔNICA**

ALISSON AKERMAN

Tese de Doutorado nº 15

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geociências Aplicadas da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de doutora.

ORIENTADORES:

GERALDO RESENDE BOAVENTURA – UNB – BRASÍLIA

FRANCK POITRASSON – CNRS–GET/TOULOUSE- FRANÇA

PRISCIA OLIVA, UNIVERSIDADE TOULOUSE III - FRANÇA

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Adriana M. C. Horbe, Universidade Federal do Amazonas

Prof. Yves Lucas, Universidade de Toulon - França

Prof. Jérôme Gaillardet, Universidade de Paris VII

Prof. Jérôme Viers, Universidade de Toulouse III

Profa. Lucieth Cruz Vieira, Universidade de Brasília

**Brasília – DF
2013**

Avant-propos

Ce travail de thèse et ce mémoire ne seraient pas ce qu'ils sont sans la collaboration, l'aide et Le soutien de nombreuses personnes. Ces quelques lignes sont destinées à leur rendre hommage.

Je remercie tout d'abord Franck Poitrasson et Geraldo Resende Boaventura, mes directeurs de thèse pour m'avoir proposé ce sujet de recherche. Je tiens également à remercier chaleureusement Priscia Oliva d'avoir accepté de co-encadrer ce travail de thèse en cours de route. Merci à tous les trois pour m'avoir soutenue dans les moments difficiles, aiguillée et aidée au cours de ces travaux. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir donnée l'opportunité de travailler sur ce sujet, qui m'a conduite entre autre à traverser l'Atlantique, découvrir un pays extraordinaire, ainsi que la flore et la faune amazonienne.

Je remercie tout particulièrement Adriana Horbe, Yves Lucas et Jérôme Gaillardet qui ont accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je tiens également à remercier Lucieth Cruz Vieira et Jérôme Viers d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Un grand merci également à Patrick Seyler pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ses conseils avisés, ses connaissances, son aide précieuse sur le terrain et son soutien moral. Merci à Stéphane Audry pour ses discussions très intéressantes autour d'un café-clope !

Un énorme merci à toutes les personnes de Toulouse et de Brasilia, qui de près ou de loin, à un moment ou un autre, pendant ces quatre années m'ont aidée techniquement, scientifiquement et/ou simplement par leur bonne humeur et sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui. Je pense en particulier à Manu et Jonathan de la salle blanche du GET (où j'ai passé de très nombreuses heures) que j'ai sollicité un nombre incalculable de fois, et à Jérôme pour sa patience, son dévouement sur le Neptune, son aide précieuse et sa bonne humeur. Merci également à Barbara, Luis, Alain, Edi (ET TOUTE SA FAMILLE), et bien évidemment Jérémie Garnier pour leur accueil, leur aide et leur soutien au Brésil.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des thésards avec qui j'ai partagé des moments inoubliables autour de nombreux cafés au labo ou autres en dehors. Merci d'avoir été présents dans les bons comme les mauvais moments ! Un grand merci à Camille, Sophie, Aude, Sylvaine, Jérémie, Fix, Irina, Thomas, Quentin, Alex, Tristan, Ana, Aymen, Adrien (pour la bonne humeur dans le bureau), Skan, Vassilis, Niklas, Raul, Beatriz, Cristina, Daniel, Giana, Elissa, Dina, Raquel, Leandro, Elisa, Pascal (les acolytes brésiliens) et tous ceux que j'oublie... Mille merci à ceux qui malheureusement ont une amie qui a fait une thèse : Jonathan, Kalev, Franky, Rico, Valéri, Sophie, Marjorie, Loic, Sisi, Nico... qui m'ont supporté et me supportent encore !

Enfin je remercie mes parents, Carole et Patrick, ainsi que toute ma famille pour leur soutien inconditionnel et leur patience.

Merci à tous d'avoir été et d'être là... Finalizo agradencedo o Brasil inteiro !

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'étude des compositions isotopiques du fer dans différents réservoirs naturels d'environnements tropicaux. C'est un élément abondant dans la croûte continentale, un structurant essentiel des reliefs en milieux tropicaux et un nutriment indispensable fourni aux plantes par les sols. Il joue donc un rôle clé dans de nombreux processus biogéochimiques au sein du système eau-sol-végétation. Cependant, beaucoup de questions subsistent au niveau du cycle de cet élément et de ses transferts, en particulier entre différents compartiments (eau-sol-végétation) en milieu tropical.

Cette étude a été conduite sur un site en Afrique de l'Ouest (Cameroun) et deux en Amazonie brésilienne (Etat du Para et d'Amazonie), afin d'évaluer le potentiel des isotopes stables du Fe comme nouvel outil géochimique quantitatif et dynamique de la pression anthropique sur les processus de transformation des sols et le transfert d'éléments des continents vers les océans.

Les résultats obtenus montrent qu'un fractionnement isotopique du Fe important ($\delta^{57}\text{Fe} \sim 0,7\text{‰}$) se produit dans les sols le long de toposéquences en zone forestière tropicale. L'altération chimique et la pédogénèse sont responsables de la mobilisation et de la perte en fer isotopiquement léger dans les sols de bas de versant. Après déforestation, l'érosion et le colluvionnement entraînent un rajeunissement apparent du sol de bas de versant se traduisant par une signature isotopique en fer différente du sol de forêt.

Le Fe dissous des eaux de ruisseau, drainant les bassins versants étudiés, montre une signature en fer isotopiquement lourde ($\delta^{57}\text{Fe}$ jusqu'à $1,1\text{‰}$) en forêt. En revanche, les eaux de zones déforestées sont enrichies en Fe isotopiquement léger ($\delta^{57}\text{Fe}$ jusqu'à $-0,3\text{‰}$ en pâturage de 50 ans et $-1,1\text{‰}$ en abattis brûlis). Cette différence est due à une mobilité du Fe^{III} complexé par la matière organique dans les eaux noires, riches en matière organique des forêts, et à des modifications géomorphologiques induisant des processus d'oxydoréduction qui peuvent fractionner les isotopes du Fe, après déforestation.

Les activités humaines contribuent à des modifications de l'environnement qui influencent les compositions isotopiques en fer. Cette première étude comparative entre forêts tropicales et zones déforestées prouve l'intérêt de l'étude des isotopes stables du Fe puisqu'ils permettent clairement de mettre en évidence l'impact sur le système eau-sol-végétation des activités anthropiques en environnement tropical.

Mots-clés : Isotopie fer, oxygène et hydrogène, Cycle biogéochimique du fer, Erosion des sols, Processus d'altération minérale et pédogénèse, Oxydoréduction, Complexation, Matière organique, Anthropisation

Abstract

This research work deals with iron isotope compositions from various natural reservoirs in tropical environments. Iron is abundant in the continental crust and notably in laterites. It is also an essential nutrient for vegetation. Given this, Fe plays a critical role in numerous biogeochemical processes within the water-soil-vegetation system.

The present study has been conducted in a West African site (Cameroon) as well as two Amazonian sites (Para State and Amazonia Sate, Brazil). The aim of this work was to evaluate whether or not stable Fe isotopes can be used as a new geochemical tool to trace soil transformations and mass transfers from continents to oceans. This will help quantifying the impact of anthropogenic activities like deforestation.

Results show significant Fe isotope fractionation ($\delta^{57}\text{Fe}$ up to 0.7‰), occurring within soils along toposequences in tropical forest. Chemical alteration and pedogenesis are interpreted to be responsible for the preferential loss of light Fe isotopes in footslope soils. After deforestation, erosion and colluviation lead to an apparent rejuvenation of the soil valley that results into a different Fe isotope signature compared to the forest soils.

Dissolved Fe from the rivers draining the studied watersheds show high isotopic signatures ($\delta^{57}\text{Fe}$ up to 1.1‰) in forest. In contrast, waters originating from deforested areas appear enriched in light Fe isotopes ($\delta^{57}\text{Fe}$ down to -1.1‰). Such a difference is due to 1) Fe^{III} mobility when complexed by organic ligands in black waters, the latter being enriched in organic matter from the forest, and 2) geomorphological modifications after deforestation leading to Fe isotope fractionation from oxydo-reduction processes.

Human activities are actively contributing to environmental changes that generate significant variations in Fe isotopic compositions. This study is to date the first one that compares Fe isotopic signatures between tropical forests and deforested environments. It demonstrates here that Fe stable isotopes record significant variations in the water-soil-vegetation system in response to anthropogenic activities.

Keywords : Iron, oxygen and hydrogen Isotopes, Biogeochemical cycling of iron, Soil Erosion, Mineral weathering process and pedogenesis, Redox process, Complexation, Organic Matter, Anthropisation

Resumo

Esta pesquisa se focaliza no estudo das composições isotópicas de ferro, em vários ambientes tropicais num contexto de desmatamento. O Fe é elemento estrutural essencial dos relevos em meio tropical (crostas lateríticas), e um nutriente essencial ao crescimento e desenvolvimento das plantas. Este elemento, desempenha um papel fundamental em muitos processos bioquímicos no sistema solo-água-vegetação. No entanto, persistem ainda muitas questões quanto ao ciclo deste elemento e as suas transferências, principalmente entre os diferentes compartimentos nos ambientes tropicais.

Este estudo foi realizado em uma área no oeste da África (Camarões) e em duas áreas na Amazônia brasileira (Estado do Pará e da Amazônia), para avaliar o potencial de isótopos estáveis de ferro como um novo indicador quantitativo da pressão antrópica sobre os processos de transformação dos solos e transferência dos elementos dos continentes para os oceanos.

Os resultados mostram que um fracionamento isotópico do Fe de 0,7 ‰ ocorre em solos ao longo de toposequências na área de floresta tropical. A alteração química e a pedogênese são responsáveis pela mobilização e perda de ferro isotopicamente leve em solos do fundo de declive. Após o desmatamento, erosão e transporte de materiais geram um aparente rejuvenescimento do solo na base da vertente, resultando na assinatura isotópica do ferro diferente do solo da floresta.

O Fe dissolvido dos iguarapés, drenam as bacias hidrográficas estudadas, e mostra uma assinatura de ferro enriquecida em isótopos pesados (até 1,1‰) em floresta, contrariamente as águas em áreas desmatadas que são enriquecidos em ferro isotopicamente leve (até -0,3‰ em pastagem de 50 anos e -1,1‰ em área queimada). Esta diferença se deve à mobilidade do Fe^{III} complexado pela matéria orgânica nas águas pretas, ricas em matéria orgânica nas florestas, e às mudanças geomorfológicas induzindo processos redox que podem fracionar os isótopos do Fe, após o desmatamento.

As atividades humanas contribuem para as mudanças ambientais que influenciam a composição isotópica de ferro. Este primeiro estudo comparativo das florestas tropicais e áreas desmatadas mostra o interesse no estudo de isótopos estáveis do Fe porque eles podem destacar claramente o impacto das atividades humanas em um ambiente tropical.

Palavras-chaves : Isótopos de ferro, oxigênio e hidrogênio, Ciclo biogeoquímico de ferro, Erosão dos solos, Alteração química e pedogênese, Processos redox, Complexação, Matéria Orgânica, Antrópização

Resumo estendido

O objetivo do presente trabalho foi determinar as assinaturas isotópicas $\delta^{57}\text{Fe}$ (‰ relativamente a um padrão IRMM-014) de diferentes reservatórios naturais (água, solo, vegetação) em ambiente tropical, para avaliar o potencial de isótopos estáveis de ferro como um novo indicador quantitativo e dinâmico da pressão antrópica sobre os processos de transformação dos solos e transferência dos elementos dos continentes para os oceanos.

Estudámos nos capítulos III e V variações isotópicas do ferro nos solos ao longo de toposequências na área de floresta tropical nas microbacias em Camarões (Nsimi) e no Brasil (tributários do Rio Capim). Estas toposequências mostram uma evolução clássica entre o topo da colina e o fundo do declive. De fato, em ambos os casos, a evolução e/ou a degradação dos solos lateríticos (*ferralsol-WRB* FAO / *ferrallitisol-RP*) geram à formação de solos arenosos hidromórficos (*albic gleysol-WRB* FAO / *réductisol-RP*) na base da vertente. No Brasil e em Camarões, estes solos são comparáveis do ponto de vista geoquímico e isotópico. As composições isotópicas de ferro nesses solos mostram um fracionamento do Fe de 0,7 ‰, entre os solos lateríticos do topo da colina e os solos arenosos da zona plana do fundo do vale. Neste estudo foi mostrado, além dos tradicionais processos de alterações minerais (i.e., hidrólise), o processo redox. Possivelmente os processos, acoplado ou não aos mecanismos de ácido-complexos (Nsimi) ou de lixiviação (Rio Capim), foram responsáveis pela mobilização e perda de ferro isotopicamente leve em solos do fundo do declive. Estes resultados sugerem que a alteração química e os outros processos de pedogênese podem fracionar os isótopos do Fe em um ambiente tropical, de acordo com os resultados obtidos por Thompson et al. (2007) em um contexto diferente.

No capítulo V, comparamos dados obtidos ao longo de toposequências na floresta primária e área desmatada (pastagem de 50 anos) no Brasil, em duas pequenas bacias hidrográficas do Rio Capim. As composições isotópicas de ferro nos solos ao longo da toposequência em pastagem, mostram assinaturas de ferro enriquecida em isótopos mais pesados ($\delta^{57}\text{Fe}$ de 0,24 a 0,48‰) que o solo laterítico de referência e que o valor médio da crosta continental ($0,1 \pm 0,03\%$ em $\delta^{57}\text{Fe}$; Poitrasson, 2006) apesar de um teor menor em ferro. Este enriquecimento em ferro isotopicamente pesado foi atribuído a processos redox destacados na descrição pedológica destes solos. De fato, a evolução dos solos lateríticos é diferente em pastagem porque ela é afectada por processos de mobilização de material de superfície (i.e., erosão/transporte de materiais), sendo consequência do efeito combinado da técnica de corte e queima de pastagem. Os solos na base da vertente são, portanto, caracterizados por traços recentes de processo redox causando o aparecimento de novos horizontes de oxidação e redução, respectivamente, no meio da área de inclinação (*Gleyic acrisol-WRB* FAO / *Ferruginosol-RP*) e no fundo do vale (*Gleysol-WRB* FAO / *Réductisol-RP*). Porém, estas assinaturas são mais leves do que aquelas obtidas para os solos da base da vertente na floresta. As composições isotópicas em Fe obtidas têm valores semelhantes em $\delta^{57}\text{Fe}$, qualquer que seja a posição do solo na base da vertente, ao contrário do gradiente observada ao longo da toposequência

na floresta. Esta uniformidade das assinaturas isotópicas é atribuída à combinação dos dois processos: 1 - os mecanismos redox causando perda do ferro leve e 2 - acumulação de materiais de erosão a partir do topo da colina com assinatura isotópica em Fe menos pesado. Erosão, alteração química e transporte acoplado à acumulação de material erodido são responsáveis por um aparente rejuvenescimento do solo na base da vertente, resultando na assinatura isotópica do ferro diferente do solo da floresta.

Estes resultados mostram, portanto, que as atividades humanas contribuem para as mudanças ambientais que influenciam a composição isotópica de ferro nos solos. Por conseguinte, este primeiro estudo mostra que os isótopos do Fe podem ser usados como novo indicador geoquímico para qualificar e quantificar os impactos da pressão antrópica e, em particular, os efeitos do desmatamento sobre a evolução geoquímica de solos em ambiente tropical.

Os resultados deste estudo sobre as composições isotópicas em Fe parecem contradizer as investigações anteriores sobre as variações isotópicas do Fe nos solos lateríticos tropicais (bacia hidrográfica de Nsimi ; Poitrasson et al., 2008) que levaram os autores a sugerir que a composição isotópica de ferro da água de superfície e solos lateríticos devem ser semelhantes.

Nos capítulos III e VI, determinamos as composições isotópicas da fração dissolvida de ferro nas águas dos córregos que drenam as mesmas bacias hidrográficas de Nsimi (Camarões) e do Rio Capim (Brasil). As águas dos córregos de uma terceira área de estudo correspondem a um par de microbacias, respectivamente em área queimada de menos de um ano e em floresta situada ao norte de Manaus (Presidente Figueiredo, Brasil) também foram estudadas. Na floresta, qualquer que seja a bacia hidrográfica estudada, o ferro em solução mostra uma assinatura de ferro isotopicamente pesado ($\delta^{57}\text{Fe} \sim +1,1\text{‰}$). Estas composições isotópicas pesadas são explicadas pela especiação de ferro nestas águas, essencialmente em forma complexada à matéria orgânica dissolvida. Realmente, mesmo que pareçam claras estas águas de córregos são comparáveis em razões molares Fe/C às águas pretas ricas em matéria orgânica encontradas na bacia do Amazonas e Congo (Fritsch et al., 2009 ; Olivé-Lauquet et al., 1999). A acumulação física de matéria orgânica associada com degradação ruim no solo do fundo de declive nessas áreas de estudo, induz a formação de moléculas orgânicas ácidas e complexantes. A presença dessas moléculas em soluções que drenam os solos, provoca um aumento na alteração química de minerais de argila e oxihidróxidos de ferro, que provoca a libertação de ferro em solução. O grau de afinidade elevado do ferro para os ligantes orgânicos na fração dissolvida desempenha um papel importante na transferência de ions metálicos para águas de superfície. O ferro da alteração química dos oxihidróxidos de ferro, como Fe^{III} torna-se móvel e isotopicamente pesado quando está complexada com a substância orgânica, e por conseguinte pode ser transportado para águas de superfície.

Por outro lado, o ferro em solução das amostras de águas coletadas em córregos nas zonas anteriormente desmatadas é enriquecido em isótopos leves, com valores $0,3\text{‰}$ em $\delta^{57}\text{Fe}$ em

pastagem. O desmatamento é responsável por um aumento de processos de erosão e acumulação de materiais erodidos ao longo das vertentes. Isso se traduz em um aparente rejuvenescimento dos solos, mas também a instalação de condições ruins de drenagem na zona de influência do córrego após o desmatamento. Estas modificações dão lugar ao aparecimento de processos redox com características de redução marcantes. Mecanismos redox são conhecidos por induzir um fracionamento isotópico de ferro. Mudanças nos estados de oxidação de ferro acoplado a uma concentração elevada em Fe^{II} (Neill et al., 2006) nas águas filtradas podem explicar as assinaturas observadas de ferro isotopicamente leve.

Outro estudo na área recentemente desmatada e queimada, parece mostrar as mesmas tendências. Por razões analíticas, apenas uma amostra foi analisada. Com valor de $\delta^{57}\text{Fe}$ de $-1,1\text{‰}$, a composição isotópica de ferro na amostra é ainda mais leve do que a composição medida em água do córrego que drena a pastagem há 50 anos na região de Paragominas. Isto sugere que o efeito do desmatamento sobre as assinaturas isotópicas de ferro nas águas de superfície é muito mais forte nas primeiras fases do processo de desmatamento. A elevada taxa de erosão resultante do desmatamento e da queima, muda ao longo de dezenas de centímetros, as propriedades físicas do solo e sua composição mineralógica. O importante rejuvenescimento dos solos na base da vertente e lixiviação de cinzas de madeira são as principais hipóteses para explicar o valor de $\delta^{57}\text{Fe}$ de $-1,1\text{‰}$ da fração dissolvido, aspecto que ainda deve ser confirmado.

Os isótopos estáveis de ferro são traçadores geoquímicos relevantes para a identificação e quantificação da importância da complexação organometálica, dos processos redox na especiação de ferro em solução e nas trocas deste elemento na interface solo / água de superfície na floresta ou na pastagem, após o desmatamento. Por conseguinte, este primeiro estudo demonstra que os isótopos de ferro podem ser usados para entender melhor o impacto do desmatamento no ciclo biogeoquímico de ferro em pequenas bacias hidrográficas tropicais.

Os isótopos de oxigênio e hidrogênio, medidos nas águas de córregos nos dois locais de estudo no Brasil, também mostraram o efeito do desmatamento. Em áreas desmatadas, águas de superfície têm taxas de evaporação importantes em relação as águas da floresta, onde a vegetação tende a contrariar esta evaporação. Realmente, evaporação e transpiração das gramíneas são inferiores em relação a vegetação na floresta. Assim, três traçadores isotópicos diferentes (oxigênio, hidrogênio e ferro) são sensíveis ao efeito do desmatamento e nos mostra o impacto da pressão antrópica em ambiente tropical.

As composições isotópicas de ferro nas plantas I e seu metabolismo relativo ao ferro da floresta também foram analisados. Os resultados obtidos nas folhas das duas espécies dominante e amostras de liteira, coletadas nestas duas localidades na bacia hidrográfica de Nsimi (Camarões), são consistentes com estudo anterior sobre as culturas experimentais (Guelke and von Blanckenburg, 2007). Os isótopos de ferro são fracionados em relação aos solos durante as suas incorporações nas folhas e a reciclagem nas plantas. As folhas das árvores são significativamente enriquecidas em ferro

leve com valores de $\delta^{57}\text{Fe}$ muito negativos (-0,6 e -1,1‰ em $\delta^{57}\text{Fe}$) em relação a liteira (de 0,07 a -0,26‰ em $\delta^{57}\text{Fe}$, em função das estações). Em compensação tem sido mostrado que a vegetação é um reservatório menor de ferro na escala da bacia hidrográfica.

Os primeiros resultados obtidos em quatro espécies de folhas das plantas I, representante da floresta tropical na base da vertente da bacia hidrográfica do Rio Capim, mostram grande heterogeneidade nas composições isotópicas de ferro, com valores de $\delta^{57}\text{Fe}$ de -0,229 a 0,792‰. Estes resultados preliminares parecem contradizer os resultados observados por Guelke and von Blanckenburg (2007) por não apresentar uma assinatura isotópica de ferro sistematicamente leve nas folhas. Considerando a composição isotópica pesada do solo na base da vertente neste local de estudo, parece que não há fracionamento isotópico sistemática entre o ferro nos solos e o ferro absorvido pela planta. Esta heterogeneidade em assinaturas isotópicas observadas em relação ao estudo de Guelke and von Blanckenburg (2007), pode vir da natureza das amostras (plantas *in vitro* no estudo de Guelke and von Blanckenburg (2007) contra espécies tropicais coletadas *in situ* para este estudo.

Qualquer que seja o compartimento estudado (solo, água, vegetação), este primeiro estudo comparativo das florestas tropicais e áreas desmatadas demonstra que os isótopos de ferro podem ser utilizados como um novo indicador geoquímico para melhor compreender o ciclo biogeoquímico de ferro. Os resultados globais obtidos nesta tese mostram o interesse no estudo dos isótopos estáveis do ferro porque eles podem destacar claramente o impacto das atividades humanas em um ambiente tropical.

TABLES DES MATIERES

Introduction générale	23
Chapitre I	39
Etat de l'art	39
1 Notions élémentaires en géochimie du fer	41
1.1 Biogéochimie du fer	41
1.1.1 Spéciation physique versus spéciation chimique	41
1.1.1.1 Spéciation physique	41
1.1.1.2 Spéciation chimique dans les rivières	42
1.1.1.3 Spéciation chimique dans les sols tropicaux	44
2 Isotopes stables « traditionnels » et « non-traditionnels »	46
3 Contexte scientifique et buts de l'étude	49
3.1 Mesures des isotopes du fer	49
3.2 Compositions isotopiques du fer des différents compartiments environnementaux	53
3.2.1 Rivières :	53
3.2.2 Biosphère :	58
3.2.3 Sols :	61
Chapitre II	67
Matériel et Méthodes	67
1 Echantillonnage et conditionnement	69
1.1 Eaux de ruisseaux	69
1.2 Sols prélevés sur le site d'étude de la fazenda « Rio Capim »	71
1.2.1 Sol « latéritique » rouge de forêt de haut de versant	73
1.2.2 Sol de mi pente sous forêt	74
1.2.3 Sol de bas de versant sous forêt	76
1.2.4 Sol de mi pente en zone de pâturage	77
1.2.5 Sol de bas de versant en zone de pâturage	78
1.3 Végétaux	79
2 Méthodes d'analyses des échantillons	80
2.1 Eaux de ruisseaux	80
2.1.1 Analyses chimiques	80
2.1.1.1 Mesures de concentrations à l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)	80
2.1.1.2 Chromatographie	82
2.1.1.3 Dosage du Carbone Organique Dissous (COD)	82
2.1.1.4 Mesures des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène	82
2.2 Echantillons de sols	83
2.2.1 Traitement des échantillons	83
2.2.1.1 Tamisage des échantillons	83
2.2.1.2 Quartage	83
2.2.1.3 Broyage	83
2.2.2 Attaque des échantillons de sols	84
2.2.2.1 Attaque au micro-onde en milieu acide	84
2.2.2.2 Attaque en milieu alcalin	84
2.2.3 Caractéristiques physiques et minéralogiques	85
2.2.3.1 Mesures du pH et de la conductivité	85
2.2.3.2 Diffractions des Rayons X	85
2.2.3.3 Microsonde	86
2.2.4 Analyses chimiques	87
2.2.4.1 Mesures à l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)	87
2.2.4.2 Détermination du pourcentage en carbone total (C total)	87
3 Mesures des rapports isotopiques en fer: préparation des échantillons et principe du MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)	88
3.1 Préparation des échantillons	88
3.1.1 Echantillon liquide	89

3.1.2	Echantillon sous forme de poudre	89
3.2	Principe du MC-ICP-MS	91
3.3	Corrections du biais de masse	95
3.3.1	Encadrement avec des standards (SSB)	96
3.3.2	Technique de normalisation interne inter-élémentaire	97
3.3.3	Reproductibilité analytique	100
Chapitre III		103
Empreinte isotopique du fer dans un système équatorial sol-plante-eau : le bassin versant de Nsimi, Sud du Cameroun		103
1	Résumé de l'article : « Isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil-plant-water system : The Nsimi watershed, South Cameroon » Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Audry S. and Prunier J. (en préparation pour <i>Chemical Geology</i>)	104
2	Article : « Isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil-plant-water system : The Nsimi watershed, South Cameroon » Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Audry S. and Prunier J. (en préparation pour <i>Chemical Geology</i>)	105
2.1	Abstract	106
2.2	Introduction	106
2.3	The Nsimi experimental watershed	108
2.3.1	Site description	108
2.4	Sample collection, treatment and chemical analysis	111
2.4.1	Sample collection	111
2.4.1.1	Parent Rock and Soils	111
2.4.1.2	Litters and plants	112
2.4.1.3	Water samples	112
2.4.2	Chemical analysis	113
2.4.3	Iron isotope composition measurements	113
2.5	Results	114
2.5.1	Fe concentrations in rocks, soil, water and plant samples	114
2.5.2	Fe isotope compositions in rock, soil, water and plant samples	118
2.6	Discussion	119
2.6.1	Comparison with other lateritic soil studies and Fe enrichment	119
2.6.2	Iron mobility and transfer in the swamp zone system	122
2.7	Conclusion	128
2.8	Acknowledgements	129
2.9	References	130
Chapitre IV		135
Apport de la géochimie des terres rares dans la compréhension de l'évolution des sols tropicaux en contexte de déforestation		135
1	Introduction	136
2	Contextes de l'étude	137
2.1	Localisation géographique des sites d'étude	137
2.2	Contexte climatique	138
2.3	Contexte géologique, pédologique et géomorphologique	138
3	Matériels et methods	139
3.1	Description des sols étudiés	140
3.1.1	La toposéquence de sols sous forêt	141
3.1.2	La toposéquence de sols de paturages	144
3.1.3	Description des nodules	146
4	Résultats et discussions	147
4.1	Minéralogie des sols	147
4.2	Géochimie des sols	149
4.2.1	Choix d'un élément invariant	150
4.2.2	Profils des teneurs élémentaires normalisés au Zr	152

4.2.3	Les profils de terres rares	156
5	Apport de la géochimie et minéralogie des nodules dans le contexte de l'étude	160
5.1	Minéralogie des nodules	160
5.1.1	Géochimie des nodules	164
6	Conclusions sur les conséquences géochimiques de la déforestation sur les sols	168
Chapitre V		171
Impact of deforestation on soil iron isotope signatures: a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Pará, Brazil).		171
1	Résumé de l'article : « Impact of deforestation on soil iron isotope signatures : a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Para, Brazil)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Boaventura R. G. and Seyler P. (soumis à ES&T)	172
2	Article : « Impact of deforestation on soil iron isotope signatures : a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Para, Brazil)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Boaventura R. G. and Seyler P. (soumis à ES&T)	172
2.1	Abstract	173
2.2	Introduction	174
2.3	The Rio Capim watersheds	175
2.3.1	Site description	175
2.4	Sample collection, treatment and chemical analysis	178
2.4.1	Sample collection and treatment	178
2.4.2	Chemical analysis	181
2.4.3	Iron isotope composition measurements	181
2.5	Results	182
2.5.1	Fe total contents in soils	182
2.5.2	Fe isotope compositions	183
2.6	Discussion	185
2.6.1	Iron mobility in lateritic systems under forest cover	185
2.7	Iron mobility in lateritic systems in the context of deforestation	186
2.8	Acknowledgements	189
2.9	References	190
Chapitre VI		195
Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams.		195
1	Résumé de l'article : « Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Seyler P., Fraizy P., Souza V. and Ponzevera E. (en préparation)	196
2	Article : « Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Seyler P., Fraizy P., Souza V. and Ponzevera E. (en préparation)	197
2.1	Abstract	198
2.2	Introduction	198
2.3	Sites description	200
2.3.1	The Rio Capim watersheds	200
2.3.2	The Presidente Figueiredo watersheds	202
2.4	Sample collection, treatment and chemical analysis	203
2.4.1	Sample collection and treatment	203
2.4.2	Chemical analyses	203
2.4.3	Iron isotopes measurements	204
2.4.4	Oxygen and hydrogen isotopes measurements	205
2.5	Results	205
2.5.1	DOC concentrations	205
2.5.2	Iron concentrations	207
2.5.3	Major element contents	209

2.5.4	Iron isotope compositions	210
2.5.5	O and H isotopes compositions	213
2.6	Discussion	215
2.6.1	The $\delta^{18}\text{O}$ - δD relationship	215
2.6.2	Solute dynamics in dissolved loads in the Amazon watersheds undergoing deforestation	217
2.6.3	Variations of dissolved Fe, organic carbon and Fe/C ratio in waters under forest cover	220
2.6.4	Effect of deforestation on iron isotope signatures	222
2.7	Conclusion	224
2.8	Acknowledgements	225
2.9	References	226
Chapitre VII		235
Contribution à l'étude du rôle de la végétation sur l'isotopie du fer dans un écosystème forestier tropical : cas du bassin versant du Rio Capim (étude en cours)		235
1	Introduction	236
2	Site d'étude	238
3	Matériel et méthodes	239
4	Résultats et discussion	240
Chapitre VIII		243
Etude exploratoire à l'échelle de bassins versants et de profils de sols au nord de Presidente Figueiredo (Brésil)		243
1	Contexte scientifique et but de l'étude exploratoire	244
1.1	La composition isotopique en fer légère et peu fractionnée par rapport à la croûte continentale dans les sols latéritiques épais est elle généralisable ?	244
1.2	Effet de la déforestation dans le temps sur les signatures isotopiques en Fe dans les sols ?	246
1.3	L'effet de la déforestation se voit-elle dans la signature isotopique du fer dans les eaux de ruisseaux drainant les bassins versants en zones déforestées ?	253
1.4	Effet de la roche mère ?	254
Conclusions générales et perspectives		259
1	Conclusions générales	260
2	Perspectives	265
Références bibliographiques		269
Annexes		287

Introduction générale

Le bassin amazonien s'étend sur plus de 6 millions de km² (Fig. 1) et la forêt amazonienne sur environ 5,5 millions de km², représentant ainsi la plus grande superficie continue de forêt tropicale de la planète (40% de la surface totale des forêts tropicales, FAO 2005). Elle couvre 60% du territoire brésilien, ce qui correspond à un bassin versant d'une superficie d'environ 4 millions de km². Le Brésil qui représente 47% du continent Sud américain, possède un bassin hydrographique de plus de 6 millions de km², constituant la principale réserve d'eau de la planète avec 12% des ressources hydriques mondiales. La végétation, dense et humide, est essentiellement constituée d'arbres aux troncs élancés (35-60 m), abritant plus de 50% de la biodiversité de la planète. La densité importante d'arbres permet le stockage d'environ 30% du carbone végétal de la planète (Vieira et al., 2004) et fait de la forêt tropicale un important réservoir de CO₂. La forêt amazonienne, principale forêt tropicale du monde, joue donc un rôle essentiel dans les échanges d'eau et de carbone importants pour le climat mondial.



Figure 1: Le bassin Amazonien et son réseau hydrographique.

Cependant l'action de l'homme sur cet environnement est de plus en plus importante et s'exprime tout particulièrement sous forme de déforestation en vue, dans la majorité des cas, d'exploitations de ressources (forestières ou minières), de production de nourriture (pâturage ou cultures), mais aussi à moindre échelle d'urbanisation et de développement liés à la production d'énergie (barrages, extraction de pétrole, etc.).

Durant la décennie 1980-1990, les forêts tropicales auraient perdu annuellement 15 millions d'hectares de leur superficie, soit un taux annuel de déforestation de 0,8%. Entre 1990 et 1995, un léger ralentissement de ce rythme a fait passer ce taux annuel de déforestation à 0,6%, avant de connaître une nouvelle accélération qui a ramené ce taux de la décennie 1990-2000 au même niveau que celui de la décennie précédente. Bien que le pourcentage de déforestation annuelle ait été relativement plus faible entre 1990 et 1995 en Amérique du Sud par rapport à d'autres parties du monde (0,6%, contre 1,1% en Asie et 0,7% en Afrique), il demeure malgré tout le continent qui enregistre les plus grandes pertes annuelles de forêt (4,6 millions d'hectares, contre 3 millions d'hectares en Asie et 3,6 en Afrique). Les rapports publiés par l'INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) fournissent les taux moyen de déforestation de la forêt tropicale humide dans la région amazonienne entre 1988 et 2009 (Fig. 2). Après un taux de déforestation accru de plus de 20 000 km²/an entre 1977 et 1988, on note ensuite une diminution à la veille de la conférence mondiale de l'UNCED à Rio de Janeiro en 1992. Le niveau de déforestation a ensuite augmenté pour atteindre le record absolu en 1995 avec un taux de quasiment 30 000 km², pour diminuer à nouveau jusqu'à 1997. Depuis 1998, ces taux augmentent à nouveau régulièrement jusqu'en 2004, année à partir de laquelle le total des superficies défrichées en Amazonie tend à diminuer jusqu'en 2009 selon les estimations de l'INPE.

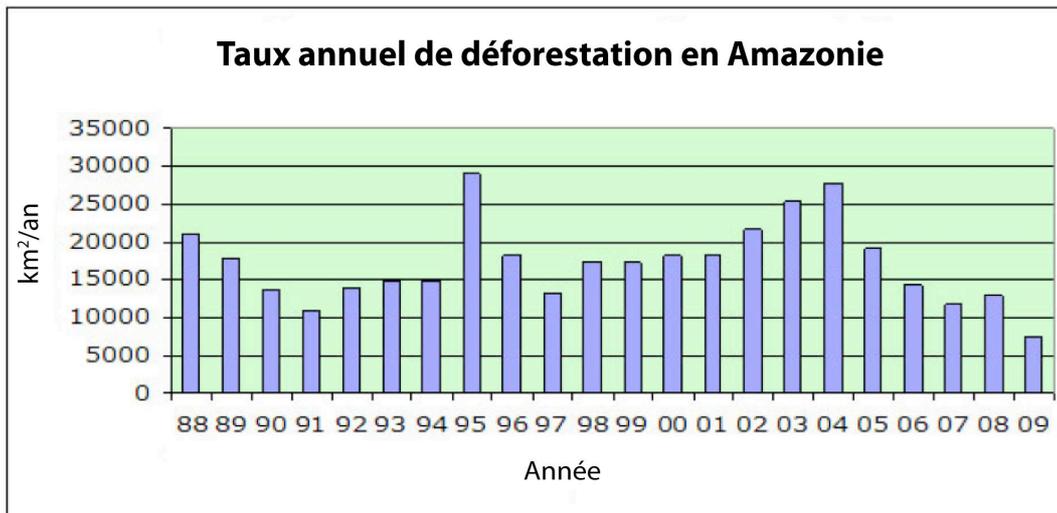


Figure 2: Taux moyen de déforestation par an en Amazonie. Période 1988-2009, Source PRODES/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

La déforestation de la forêt tropicale est un phénomène préoccupant en Amérique latine et plus spécialement au Brésil (jusqu'à 3ha/an/famille dans la province de Rondônia). Cette pratique est encouragée par la politique brésilienne qui subventionne la construction de routes intra amazoniennes et la mise en place de pâturages et de cultures vivrières telles que le maïs, le riz ou les haricots. Myers (1991) a estimé que l'expansion des zones agricoles en forêt tropicale est responsable d'au moins 50% de la déforestation au cours des deux dernières décennies. En Amazonie brésilienne, trois types de déforestation par l'agriculture sont imbriqués dans l'espace. Il y a d'abord l'agriculture itinérante traditionnelle pratiquée par les autochtones. Ensuite, le défrichage est opéré de manière radicale et définitive sur d'immenses étendues et cède la place aux pâturages permanents pour l'élevage bovin productiviste (Fig. 3a et b). Ce type d'agriculture permanente est qualifié de front pionnier issu de la colonisation privée. On estime que cet élevage extensif est responsable de 70 % du déboisement de la forêt amazonienne (Fearnside et al., 1997). Enfin le troisième type de déforestation concerne les défrichements opérés dans le cadre de la politique de colonisation agricole publique élaborée par l'Etat au profit des migrants.



Figure 3 : Photographies de défrichements définitifs et installation de pâturages au Brésil, a) Etat du Para, b) Etat d'Amazonie.

En contexte tropical, les sols sont relativement peu fertiles et pour la plupart peu adaptés à la mise en place d'une agriculture intensive pérenne. Au-delà de deux ans de culture vivrière, ces sols doivent être laissés en jachère huit à dix ans avant d'initier une nouvelle culture. Ce temps d'attente important contribue largement à la déforestation des forêts primaires et à l'utilisation de la technique d'abattis-brûlis pour rendre disponible de nouvelles terres cultivables dans le cadre d'une agriculture itinérante traditionnelle.

Cette technique consiste à abattre la végétation en place avant d'incendier la parcelle. Le déroulement des opérations d'abattis est calqué sur le rythme climatique. Le calendrier agricole débute par le sabrage qui intervient dès la fin de la saison des pluies. Cette première opération consiste à rendre moins touffu le site choisi pour accueillir l'abattis. Les arbustes et les herbes sont tout d'abord éliminés à la machette en août, avant d'abattre les arbres au niveau de la base en septembre, en laissant les souches sur place, et d'incendier la parcelle en octobre. Le brûlage a pour but de « nettoyer » la parcelle et de l'enrichir d'une couche de cendre. Cette première étape du calendrier agricole aboutit à la mise en place d'une parcelle caractérisée par la présence de souches et de troncs d'arbres calcinés qui jonchent le sol (Fig. 4a). La deuxième étape correspond essentiellement à la mise en culture de ces parcelles défrichées et brûlées. Elle a lieu dès le début de la saison des pluies, vers mi-novembre, et s'étend jusqu'en janvier. En général, une seule culture occupe l'essentiel de la surface défrichée, mais d'autres cultures peuvent être introduites de manière dispersée dans les abattis (Fig. 4b). La période des récoltes constitue la dernière étape du cycle agricole. Elle commence dès le mois de mars et s'étend jusqu'en juin. Les parcelles sont ensuite laissées en jachère après deux ans d'exploitation, lorsque le sol devenu peu fertile ne permet plus une bonne productivité. Durant cette période de jachère, les parcelles passent successivement par différents stades pour atteindre le stade de forêt secondaire (Fig. 4c) puis dense. C'est alors que débutent la prospection et l'ouverture de nouvelles parcelles (communication personnelle de Joao propriétaire des parcelles d'abattis ; Moïse TSAYEM DEMAZE, 2002).



Figure 4 : Photographies des étapes de mise en place des abattis. a) Première étape de défrichage et brûlage, b) Deuxième étape de mise en culture (riz) et c) Dernière étape de reconquête par la végétation herbeuse et arbustives.

La technique des abattis brûlés en 1980, concernait 1,8 millions d’hectares soit 32% de la forêt tropicale américaine (Fujisaka et al., 1996). Mais contrairement aux fronts pionniers caractérisés par une déforestation quasiment définitive, de grande ampleur (100 à 10000 ha) et ayant une finalité productiviste et commerciale, les abattis ne se propagent pas dans l’espace de manière inconsidérée (0,3 à 2 ha) et ils sont caractérisés par une culture d’autosubsistance temporaire de la forêt.

Cette déforestation n’est pas sans effets sur l’environnement, à différents niveaux. Les conséquences des actions humaines se manifestent par une déforestation accrue, une

reforestation secondaire, un changement des systèmes de cultures, une désertification et salinisation, des inondations localisées, une perte des zones humides et des changements dans les propriétés chimiques et biologiques des systèmes aquatiques (Mackenzie et al., 2002).

Les conséquences que pourraient impliquer la réduction accrue de la forêt amazonienne sur les changements climatiques globaux, régionaux ou locaux ont fait l'objet de nombreuses études (Nobre et al., 1991 ; Dickinson and Kennedy, 1992 ; Henderson-Sellers et al., 1993 ; Lean et al., 1996 ; Manzy and Planton, 1996 ; Culf et al., 1998 ; Laurance et al., 2001). D'une manière générale, ces changements se traduisent par des diminutions des taux d'évapotranspiration, des précipitations et des surfaces de radiation, ainsi que par un réchauffement de la température de surface (e.g., McGuffie et al., 1993 ; Eltahir et al., 1994 ; Polcher et al., 1994 ; Tinker et al., 1996 ; DeFries and Eshleman, 2004). Sur le plan hydrologique, le remplacement des forêts par des pâturages augmente les écoulements de subsurface vers les rivières (Whitehead and Robinson, 1993 ; Fritsch, 1992) et diminue les réserves d'humidité du sol (Ray et al., 2003). L'interception et la transpiration des graminées (en pâturages) sont inférieures à celles de la forêt, ce qui augmente le flux hydrique exporté par la nappe (Hodnett et al., 1995).

La contribution de la forêt tropicale à la protection des couvertures pédologiques a également fait l'objet de nombreuses études (Pomel et Salomon, 1998 ; Pasquis, 1999 ; Levêque, 1994), montrant que la déforestation est considérée comme synonyme d'érosion des sols. Chaque décennie, tant le réchauffement climatique que la déforestation augmentent le degré d'érosion des régions continentales. Ces phénomènes sont responsables du transfert de matières des terres vers les côtes par les processus d'érosion des sols, de dissolution des minéraux et d'écoulement des eaux de surfaces (Lerman et al., 2004). Les travaux de Markewitz et al. (2001, 2006) réalisés dans une région d'Amazonie, suite à une déforestation récente, montrent une hausse des teneurs en acides carboniques dans la solution de sol couplée à un flux de cations (d'une durée non définie) et à une acidification des sols. La conversion des forêts primaires en pâturages sur ces sols ou en forêts secondaires conduisent également à une perte accrue d'éléments par lessivage (Markewitz et al., 2001). En zone tempérée, une étude réalisée dans le bassin expérimental d'Hubbard Brook (Etats Unis) révèle un flux important de Ca et K qui s'est maintenu pendant plus de 30 ans après la déforestation (Likens et Bormann, 1995). Parallèlement, une publication récente montre une augmentation de 40% de la concentration en bicarbonates dans le fleuve Mississippi, due à l'augmentation

des taux d'altération associés à des changements de pratiques agricoles. Cette dernière observation suggère que la charge dissoute transportée par les grands fleuves est, également, extrêmement sensible aux perturbations anthropiques (Schilling et al., 2010 ; Raymond et al., 2008). Il y a donc un besoin pressant de comprendre la réactivité de ces processus environnementaux. Ceci principalement car les réactions d'altération consomment le CO₂, avec un taux d'au moins 30% du flux de la biosphère vers l'atmosphère, qui est très important en terme de régulation de la concentration (pression partielle) de CO₂ dans l'atmosphère. D'autres études, plus spécifiques au sol ont mis en évidence des modifications du pH, des cations échangeables et du carbone dans les sols mis en pâturage (De Moraes et al., 1995). Ceci joue un rôle important sur le cycle global du C et l'émission de CO₂ des sols vers l'atmosphère du fait entre autre, de la compaction des sols et de la modification de leur teneur en argile (Fearnside et al., 1997 ; Desjardins et al., 2004). Parallèlement au carbone, la déforestation entraîne aussi des modifications sur les cycles de l'azote et du phosphore dans les sols (Neill et al., 2001).

En effet, certains auteurs ont constaté que les changements de modes d'utilisation du sol entraînaient des modifications à l'échelle des écosystèmes (Farella et al., 2001 ; Horgan, 2005) avec de fortes conséquences sur le cycle du carbone et augmentant les émissions de carbone vers l'atmosphère (Tinker et al., 1996 ; Fitzsimmons et al., 2003 ; Bryan et al., 2009 ; Houghton et al., 1991 ; Fearnside et al., 1997). Les forêts tropicales représentent un important puits de carbone (20% du stock de carbone terrestre), mais après déforestation, elles deviennent la principale source d'émission de CO₂ émanant des écosystèmes terrestres (Houghton, 1999 et 1996). Les sols représentent également un puits de carbone avec une capacité de stockage du carbone atmosphérique comprise entre 1500 et 2000 Gt de carbone à une profondeur d'un mètre maximum. La conversion des écosystèmes forestiers en zone agricole, au rythme de 10 à 25 000 km²/an, libérerait dans l'atmosphère une quantité équivalente à 52% des émissions de CO₂ du Brésil (Cerri et al., 2000).

Les oligoéléments entraînent une sélectivité importante des organismes tels que les bactéries ou les organismes planctoniques. Le fer en tant que nutriment indispensable pour ces organismes apparaît comme un facteur de contrôle de croissance limitant au niveau de l'océan. Toute modification dans le cycle continental du fer (qui alimente le fer dans l'océan) va avoir un effet direct sur le cycle océanique du fer, et donc sur les organismes

planctoniques, sur la teneur atmosphérique en CO₂ et par conséquent, sur le réchauffement de l'atmosphère.

Des aspects importants du cycle biogéochimique du fer sont encore mal connus. Parmi eux, on peut noter les interactions avec les sulfures ou les carbonates, la distribution spatiale et temporelle lors des transferts par les fleuves, le rôle de la biosphère terrestre encore mal caractérisé, notamment les aspects microbiologiques ou encore les rôles biochimiques du fer dans les organismes vivants. Cette énumération exhaustive montre l'importance de l'étude du cycle de cet élément.

Cette thèse s'articule autour de l'étude des fractionnements isotopiques du fer dans différents compartiments (eau, sol, végétation) en environnement tropical dans un contexte de déforestation. Nous verrons dans le premier chapitre pourquoi le cycle du fer dans le système eau-sol-végétation est une question importante pour l'étude du climat. Le rôle de la pression anthropique sur la dégradation des sols, le réchauffement global de la planète et le transfert d'éléments des continents vers les océans est de plus en plus connu. Paradoxalement, nous verrons que notre connaissance sur l'importance et l'impact de cette action humaine sur les systèmes naturels reste incomplète étant donné que les sols, les végétaux et les eaux de rivières sont des systèmes complexes qui interagissent entre eux. En particulier, beaucoup de questions subsistent au niveau du cycle du fer et de ses transferts entre différents compartiments en milieu tropical. Il est donc essentiel de créer des outils de mesure pouvant être utilisés pour mieux comprendre le cycle du fer et quantifier les impacts anthropiques sur l'altération et l'érosion des sols, ainsi que sur le transfert de matière des continents vers les océans.

Les présents travaux regroupent les analyses d'échantillons de roches, de sols formés à partir de l'altération des roches mères, de différents échantillons de végétaux ainsi que d'échantillons d'eaux filtrées drainant chacun des bassins versants étudiés. Les objectifs de cette étude consistent donc à réaliser un bilan de masse complet du fer ainsi qu'un suivi spatiotemporel limité des variations de composition isotopique du fer en vue de proposer une réponse aux questions suivantes :

- Quels sont les différentes sources et le devenir du fer ?
- Les différents types de sols étudiés présentent-ils des signatures isotopiques du fer différentes ? Le cas échéant, peut-on déterminer l'implication du fer dans les processus de pédogénèse et de dégradation des sols en milieu tropical ?
- Existe-t-il un fractionnement significatif des isotopes stables du fer entre les différents réservoirs (eau, sol, végétaux) ? Le cas échéant, peut-on mettre en évidence les interactions entre différents compartiments ?
- Les isotopes stables du fer peuvent-ils être considérés comme des marqueurs dynamiques et quantitatifs de l'effet du réchauffement global et de la déforestation sur l'érosion des sols et les transferts de matière vers les océans ? Si oui, que suggèrent-ils et quels sont les mécanismes mis en évidence ?

Le but de cette étude étant de voir si les isotopes du fer pourraient être un indicateur quantitatif et dynamique de l'effet de la déforestation sur l'érosion des sols et comment cette déforestation affecte les rapports isotopiques du fer à l'échelle de micro bassins versants. Comme ces bassins versants expérimentaux sont drainés par des ruisseaux qui alimentent l'Amazone via ses affluents, les isotopes du fer peuvent également être utilisés dans ce contexte comme un traceur des modalités du transfert de matière vers l'océan.

Pour déterminer et quantifier le rôle de cette pression anthropique, la démarche est de comparer la quantité de fer et sa signature isotopique dans le système eau-sol-végétation au niveau de petits bassins versants non anthropisés (forêts préservées) à d'autres anthropisés et adjacents (zones mises en pâturages). Afin d'observer l'impact de cette pression anthropique au cours du temps, l'étude est donc réalisée dans des zones de pâturages d'une cinquantaine d'années à des zones d'abattit-brûlis de novembre 2010, en passant par des pâturages d'une dizaine d'années.

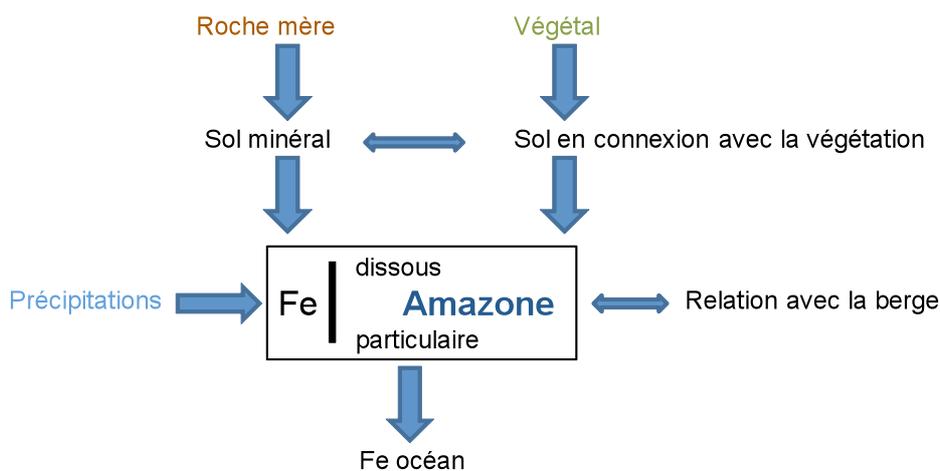


Figure 5 : Schéma illustrant les connexions entre les différents compartiments (sol-eau-végétaux).

Ce travail est réalisé en prenant en compte le contexte du cycle de cet élément, c'est à dire qu'il faut réaliser les observations et mesures permettant de caractériser la nature des sols (minéralogie, composition chimique, pH, conductivité, humidité...), la nature des végétaux principaux susceptibles de jouer un rôle dans le cycle du fer et aussi les propriétés physico-chimiques des eaux de surface (débit, conductivité, température, pH, alcalinité, cations, anions majeurs, éléments traces et carbone dissous). L'analyse isotopique du fer, quant à elle,

est réalisée sur les eaux, les sols et les feuilles des plantes (de stratégie d'extraction du Fe dans les sols de type I et II c'est à dire les non graminées et les graminées), échantillonnées dans le cadre de campagnes de terrain pluridisciplinaires. Des campagnes de terrain mensuelles en Amazonie brésilienne ont donc été nécessaires pour couvrir une année avec une saison sèche et une saison humide.

Le premier chapitre de cette thèse introduit tout d'abord quelques rappels sur les notions les plus couramment utilisées en géochimie isotopique, sur le cycle biogéochimique du fer de manière générale et au sein de différents compartiments, et situe la présente étude dans son contexte scientifique en réalisant un état de l'art des connaissances des fractionnements isotopiques du fer en milieu naturel.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré aux matériels et méthodes essentiels pour la réalisation de mes travaux de thèse présentés dans les chapitres suivants.

Le troisième chapitre présenté en tant que manuscrit d'article (en préparation), présente un état des lieux ainsi que de nouvelles mesures isotopiques du fer dans différents compartiments d'un petit bassin versant expérimental situé au Sud du Cameroun (Nsimi). Ce bassin versant a fait l'objet de nombreuses recherches depuis une vingtaine d'années. Des analyses isotopiques complémentaires sur ce site ont donc permis de mieux comprendre et contraindre les mécanismes mis en jeu ; d'une part lors de l'évolution pédogénétique des sols issus de la transformation (dégradation) des sols latéritiques caractéristiques des milieux tropicaux ; et d'autre part, cette étude a permis de comprendre les mécanismes de transfert du fer entre différents réservoirs afin d'élargir les connaissances sur le cycle biogéochimique de cet élément dans son ensemble. Cette première étude réalisée en milieu tropical servira donc de support et de référence pour ensuite étudier ces mécanismes dans un autre milieu tropical comparable, au Brésil, mais dans un contexte de déforestation.

Les études suivantes (chapitre IV et V), dont le chapitre V rédigée en anglais sous forme de manuscrit d'article (soumis), ont été réalisées au niveau de petits bassins versants tropicaux en forêt primaire et en zone anthropisée, situés à l'est de l'Amazonie brésilienne dans l'Etat du Para. Ces chapitres présentent les analyses minéralogiques et géochimiques afin i) d'identifier les types de sols étudiés, ii) de caractériser les mécanismes de formation et

d'évolution des sols issus de la dégradation des latérites, et enfin iii) l'utilisation des isotopes du fer ont permis de caractériser les impacts de la déforestation sur la dégradation des sols.

Un sixième chapitre, également rédigé en anglais sous forme d'article (en préparation), présente les premières compositions isotopiques en fer, hydrogène et oxygène, ainsi que les analyses géochimiques des cours d'eau drainants ces deux petits bassins versants afin de déterminer les transformations des mécanismes de transferts d'éléments du continent vers l'océan en contexte de déforestation.

Un septième chapitre, rédigé en français, présente les résultats préliminaires obtenus sur les compositions isotopiques en fer dans les feuilles de différentes espèces végétales représentatives de la forêt tropicale primaire. Cette étude, en cours, est réalisée afin de déterminer le rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du fer et les processus de fractionnement isotopique de cet élément au sein du bassin versant.

Un huitième chapitre, rédigé de manière peu conventionnelle sous forme de questions, permet par une étude exploratoire réalisée à l'échelle de bassins versants et de profils de sols en Amazonie centrale (Brésil) de voir si les résultats du travail réalisé au cours de cette thèse sur l'impact de la déforestation sur l'isotopie du fer dans les sols et les ruisseaux sont généralisables.

Enfin, la dernière partie de l'étude résume les principales conclusions auxquelles nous avons abouti, et ouvre des perspectives vers de futurs travaux de recherche, notamment en étudiant le cycle biogéochimique du fer à travers l'étude de la végétation de pâturage, qui intervient dans le cycle de l'eau et des éléments chimiques.

Chapitre I

Etat de l'art

1 Notions élémentaires en géochimie du fer

Cette thèse porte sur l'étude des fractionnements isotopiques du fer au sein de différents réservoirs naturels (eau-sol-végétation) des écosystèmes tropicaux humides. Il semble donc approprié dans ce premier chapitre de présenter quelques rappels sur la compartimentation et le cycle biogéochimique du fer dans différents systèmes naturels, les notions élémentaires les plus couramment utilisées en géochimie isotopique, avant de proposer un état des lieux des études réalisées sur les variations ou fractionnements isotopiques du fer dans l'environnement.

1.1 Biogéochimie du fer

Le fer, en tant que 4^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre (4,3%) après l'oxygène (47,2%), le silicium (28,8%) et l'aluminium (8,0%), se retrouve sous deux formes dans l'environnement : le fer ferrique (Fe^{III}) et le fer ferreux (Fe^{II}).

Pour les êtres vivants, le fer est un nutriment essentiel impliqué dans divers processus tels que la photosynthèse (constituant de la ferrédoxine), la respiration (constituant de nombreux transporteurs d'électrons des chaînes respiratoires) ou encore la synthèse d'hormones (Marschner et al., 1995). Dans ce contexte, le cycle biogéochimique des éléments, traditionnellement limité aux nutriments et constituants majeurs des êtres vivants (C, H, O, N, P, Si), inclut des métaux traces qualifiés d'oligoéléments (Mn, Cu, Zn, Mo, etc) dont le Fe.

L'incorporation du fer dans les différents compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques est fortement dépendante de sa spéciation physique et chimique.

1.1.1 Spéciation physique versus spéciation chimique

1.1.1.1 Spéciation physique

Le fer dans les eaux naturelles peut être séparé physiquement en deux fractions distinctes lors d'un processus de filtration. Par convention, la fraction particulaire du fer est retenue par le filtre tandis que la fraction du fer qui passe au travers du filtre représente la fraction dissoute. La porosité du filtre utilisé pour séparer les fractions dissoutes et

particulaires, varie en fonction des auteurs et des usages entre 0,45 et 0,22 μm . La figure ci-dessous (Fig. I-1) représente la spéciation physique du fer en fonction de la porosité du filtre.

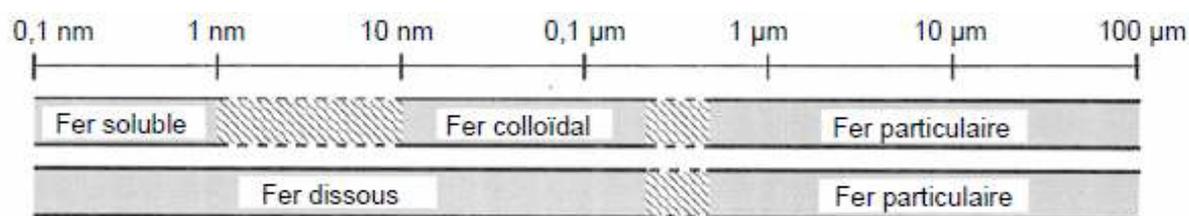


Figure I-1: Spéciation physique du fer (adaptée de Bruland et Rue, 2001).

Le Fe particulaire correspond à différents types de particules : biogéniques (incorporé à la matière organique vivante ou morte) et lithogéniques. Dans le dernier cas, le Fe particulaire est principalement présent sous forme d'aluminosilicates, mais surtout d'oxydes et hydroxydes de fer dont les formes cristallines sont les plus résistantes (e.g., goethite (FeOOH), hématite (Fe_2O_3) ; Wells et al., 1983).

La fraction de Fe soluble a une porosité inférieure à $0,02\mu\text{m}$ et correspond aux formes libres du Fe (Fe^{2+} et Fe^{3+}), à certaines espèces inorganiques hydrolysées de Fe^{II} et Fe^{III} et à des espèces complexées à la matière organique de faible poids moléculaire. La fraction de fer dissoute se décompose donc en deux autres fractions : la fraction soluble et la fraction colloïdale. La fraction colloïdale contenant du fer peut être d'origine inorganique (oxydes et hydroxydes de fer) ou organique (complexes organiques de Fe). Elle correspond à des particules de petites tailles comprises entre 0,45 ou 0,22 et $0,02\mu\text{m}$, mais la formation et l'origine de ces colloïdes sont encore mal connues. En forte proportion en solution et à la faveur de changements physico-chimiques, les colloïdes peuvent former des agrégats par floculation (e.g, dans les estuaires ; Escoube et al., 2009) ou par adsorption et par conséquent peuvent aussi avoir un impact dans le transport des matières en suspension.

1.1.1.2 Spéciation chimique dans les rivières

Le fer se trouve naturellement sous deux états d'oxydation de Fe^{II} (fer ferreux) en condition réductrice et Fe^{III} (fer ferrique) en condition oxydante. Les formes du Fe présentent dans l'environnement dépendent essentiellement de la spéciation redox de cet élément, mais également de sa complexation avec des ligands organiques.

Dans un environnement oxydant, le Fe^{II} est la forme la plus soluble et mobile mais également la moins stable thermodynamiquement (Byrne et Kester, 1976). Il y est donc rapidement oxydé par le dioxygène (O_2) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), la réaction étant de l'ordre de la minute (Millero et al., 1987). Le fer sous sa forme trivalente, en milieu oxygéné, est stable thermodynamiquement mais il a tendance à former des particules d'oxydes ferriques (Fe_2O_3) ou d'hydroxydes ferriques ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) du fait de sa faible solubilité ainsi que celle de ses produits d'hydrolyse à des pH supérieurs à 5 (e.g., Millero, 1998). Lorsque le pH diminue et que le milieu devient plus acide, le Fe^{III} devient plus soluble et mobile en se complexant facilement avec la matière organique. Dans les eaux riches en matières organiques (eaux noires du bassin de l'Amazonie ou du Congo), le fer est présent principalement complexé à cette matière organique acide qui augmente la solubilité et le transfert du Fe (Olivié-Lauquet et al., 1999; Olivié-Lauquet et al., 2000). Plus de 50% du Fe est associé aux colloïdes organiques par complexation (Olivié-Lauquet et al., 1999 ; Benedetti et al., 2002 ; Benedetti et al., 2003a). Dans les podzols tropicaux hydromorphes, le fer est mobilisé par complexation avec la matière organique et transféré vers les rivières (Fritsch et al., 2009 ; Eyrolle et al., 1996 ; Patel-Sorrentino et al., 2007). Par conséquent, avec l'accumulation de matières organiques et l'altération chimique, le fer devient mobile soit sous forme de Fe^{III} complexé à la matière organique, soit sous forme de Fe^{II} dissous (Fritsch et al., 2009). La nature, l'origine et les propriétés chimiques des ligands organiques associés au Fe sont encore mal caractérisées, mais il est possible de connaître le pouvoir de complexation des ligands organiques avec le Fe^{III} grâce aux forces de liaison et à la constante de stabilité de ces ligands.

En revanche, sous sa forme divalente, le fer prend la forme d'oxydes ferreux (FeO), d'hydroxydes ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), carbonates ferreux (FeCO_3), bicarbonates ferreux ($\text{Fe}(\text{CO}_3\text{H})_2$) ou sulfate de fer ferreux (FeS) qui sont beaucoup plus solubles et mobiles en conditions très réductrices, pauvres en oxygène, ou très acide. Les relations les plus importantes entre le fer et le carbone sont liées à la production photosynthétique de la matière organique et la décomposition de la matière organique par réduction dissimilatoire du fer. En milieu anaérobie, la forme oxydée de Fe^{III} peut être un accepteur d'électron au cours de réaction d'oxydation de matière organique par des bactéries. Cette réduction dissimilatoire du fer, dont le stade ultime est la formation de CO_2 , aboutît à la solubilisation des oxydes de fer sous forme d'ions Fe^{2+} libérés en solution, et à un abaissement sensible du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh). L'oxydation du Fe^{II} par les microbes est un processus

thermodynamiquement favorable. Cependant dans la nature, les microbes doivent rivaliser avec une oxydation inorganique rapide. Mais plus les concentrations en oxygène sont faibles, plus les processus d'oxydation inorganique diminuent laissant place à une contribution nettement plus forte de l'oxydation du Fe^{II} par les microbes. A cela s'ajoute le fait que certaines bactéries peuvent provoquer l'oxydation du Fe^{II} . L'oxydation du fer est catalysée par diverses enzymes sécrétées dont les flavines. Le Fe^{III} est alors rendu insoluble sous forme d'hydroxydes ou oxyhydroxydes puis accumulé dans des sécrétions mucilagineuses des bactéries de types sidérobactéries. Des molécules telles que les sidérophores, produites par des bactéries hétérotrophes et des cyanobactéries, présentent des caractéristiques similaires aux ligands forts (e.g., Bullen et al., 2001 ; Brantley et al., 2001 et 2004) et favorisent l'assimilation du Fe (Bruland et al., 1991).

Nous avons vu à travers ce paragraphe que la spéciation redox ne peut pas être étudiée indépendamment de la spéciation organique dans les eaux de surface. En effet, une grande partie du Fe dans l'eau est présente sous forme de complexe organique qui permet l'augmentation significative de sa solubilité en stabilisant les formes de Fe^{III} . D'autre part la forme du Fe est étroitement liée aux activités bactériennes ou microbiennes. La spéciation redox du Fe est en réalité contrôlée par les variations de stabilité des complexes organiques (pH et pE-dépendantes) et non par leurs espèces libres hydrolysées (pH-dépendantes).

1.1.1.3 Spéciation chimique dans les sols tropicaux

Dans les sols tropicaux, l'élément fer est majoritairement retrouvé sous forme d'oxydes et d'hydroxydes après altération des minéraux primaires issus de la roche mère. La nature des minéraux néoformés dépend majoritairement des conditions environnementales qui régulent leur équilibre de formation dans le sol comme par exemple, le pH, la température et la concentration en silice dans les solutions.

Les « latérites » regroupent différentes formations pédologiques qui peuvent renfermer des niveaux de bauxites, d'argiles tachetées, de ferricrètes et autres cuirasses. Elles se forment sous un climat tropical humide par des processus de latéritisation qui favorisent l'accumulation résiduelle ou relative du fer et de l'aluminium dont la mobilité reste très limitée dans les profils d'altération. Dans la majorité des profils latéritiques, la kaolinite, le

quartz, la goethite et l'hématite sont les minéraux dominants (Muller et al., 1981). La gibbsite et la boehmite peuvent également être présents.

Le climat chaud et humide de la zone d'étude a une action prépondérante sur la dissolution de surface des phases riches en fer des croûtes latéritiques, entraînant l'accumulation relative d'une matrice constituée de gibbsite ou de kaolinite au sommet des profils. La signature de cette transformation peut être, selon l'intensité du climat et la zone d'étude, une accumulation de gibbsite et de goethite alumineuse ou une accumulation de kaolinite et de quartz (Muller et al., 1981).

Le fer, qui s'accumule dans un horizon argileux situé plus bas que la couche superficielle impactée par le climat actuel, se trouve généralement sous deux formes minérales différentes : goethite et hématite. La distribution goethite-hématite est régulée par l'activité hydrique du système et elle est en particulier fonction de la porosité (Tardy et Nahon, 1985 ; Ambrosi et Nahon, 1986). Après latéritisation, les processus associés aux fluctuations de systèmes de nappe provoquent une remobilisation massive du fer et de l'aluminium couplée à une accumulation de la matière organique du sol. La dégradation des formations latéritiques est attribuée au développement de nappes propices à une redistribution massive du fer couplée à un appauvrissement ou une perte en constituants fins (Fritsch et al., 1986). L'appauvrissement couplé à des processus d'oxydoréduction entraîne la perte de structuration des sols. L'exportation de ces éléments par les systèmes fluviaux entraîne l'accumulation résiduelle des constituants quartzeux des sols. Des processus très semblables de podzolisation ont été observés en climat tropical de transition en Afrique de l'Ouest. Toutefois, le développement de ces processus a permis la mise en place de niveaux cuirassés, leur démantèlement et la formation de sols sableux en bas de versant. L'apparition de matériaux sableux est attribuée à la podzolisation sous l'action d'acides organiques à fort pouvoir complexant (Melfi et al., 1999), favorisée par la nature des roches mères de types granites et par la forte pluviosité (Tardy, 1993).

Le transfert de fer dans les solutions percolantes du sol se fait généralement sous la forme Fe^{2+} . La présence de minéraux argileux et donc d'oxygène adsorbé à leur surface favorise l'oxydation de l'ion ferreux pour former l'ion ferrique Fe^{3+} (Gerstl et Banin, 1980). Les oxydes ferriques peuvent aussi cristalliser autour des grains de sable et former un simple film ou un ciment réunissant ces grains en concrétions ou en blocs jusqu'à la formation, dans

certaines conditions, de véritables bancs rocheux. Après migration en profondeur des formes mobiles du Fe, la cristallisation peut entraîner la formation d'une véritable cuirasse ferrugineuse.

La formation d'hématite dans ce contexte, est généralement accompagnée d'une dissolution des cristaux de kaolinite du fait de la libération de protons relargués en solution lors de la précipitation d'hématite. Cependant dans le cas d'une précipitation du fer sous forme de goethite, l'hydrolyse des cristaux de kaolinite n'est pas complète, une partie du silicium peut être utilisé pour la formation de kaolinite faiblement cristallisée et de petite taille associée à une goethite alumineuse où la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} est favorisée. La goethite est souvent seule présente dans les latérites et elle est progressivement remplacée par l'hématite au niveau d'une zone nodulaire indurée, microporeuse, où le fer y est concentré (Tardy et Nahon, 1985).

Sur les surfaces des sols, les hydroxydes ferriques peuvent se fixer par leur charge positive sur les charges négatives des argiles ou au sein même de leurs feuillets. Ces hydroxydes peuvent alors servir de pont entre les argiles et les humus tous deux électronégatifs et former des associations complexes. Ces dernières sont fondamentales dans la réactivité chimique du sol et dans sa structuration physique. Dans certaines conditions d'acidification du sol, la destruction de ces associations argile-hydroxyde-humus permet la libération du Fe sous forme libre, facilement lixiviable.

2 Isotopes stables « traditionnels » et « non-traditionnels »

Au cours de ces quinze dernières années, plusieurs études ont été menées sur les variations isotopiques naturelles des métaux de transition comme Cu, Zn, Cr, Mo, Cd, Tl, Fe... Ces isotopes stables sont dits « non traditionnels » en comparaison des isotopes stables dits « traditionnels » tels que C, H, O, N et S qui constituent la base de la géochimie des isotopes stables (e.g., Hoefs, 1987). Ces derniers montrent des fractionnements isotopiques bien plus forts que les isotopes stables non traditionnels. Les premières études portant sur la géochimie isotopique des isotopes stables « traditionnels » dans le courant des années 50, ont tout d'abord permis de définir les notions de bases relatives aux fractionnements isotopiques et ainsi de mettre en évidence leur intérêt dans de nombreuses applications (e.g., pétrogénèse, origine et évolution de la vie, formation et évolution des enveloppes terrestres, variations climatiques, etc.). Ces recherches ont également montré que le fractionnement isotopique pouvait être contrôlé par la spéciation chimique de l'élément et son état redox, mais aussi par

la température ou encore par l'activité biologique (e.g., Friedman et O'Neil, 1977; Schidlowski et al., 1983). La connaissance du comportement de ces isotopes stables dits « légers » a, d'une manière générale, largement contribué à une meilleure compréhension de la géochimie des processus naturels. L'intérêt porté à l'étude des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans les eaux naturelles, par exemple, a permis de réelles avancées sur la connaissance du cycle de l'eau et sur les conséquences que pourraient avoir les variations climatiques sur ce cycle (e.g., Craig, 1961 ; Fontes, 1976).

L'intérêt de la communauté scientifique pour les isotopes stables « non traditionnels » est apparu plus tard en raison des difficultés analytiques et techniques qui ne permettaient pas de mesurer les très faibles variations isotopiques avec un bon niveau de précision. Ce n'est que depuis le développement analytique dans le domaine de spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) et en particulier le développement très récent des dernières générations d'ICP-MS à multi-collection (MC-ICP-MS) que la précision des mesures permet maintenant d'observer des fractionnements naturels analytiquement significatifs. Ces isotopes stables dits « non traditionnels » ont donc fortement suscité l'intérêt de la communauté scientifique depuis une décennie et sont aujourd'hui couramment utilisés comme traceurs de sources ou de processus géologiques, géochimiques et biologiques (Belshaw et al., 2000 ; Zhu et al., 2000; Zhu et al., 2001 ; Bullen et al., 2001 ; Johnson et al., 2002 ; Zhu et al., 2002 ; Anbar, 2004 ; Beard and Johnson, 2004 ; Johnson et al., 2004 ; Dauphas and Rouxel, 2006 ; Anbar and Rouxel, 2007 ; Dideriksen et al., 2008 ; Johnson et al., 2008 ; Escoube et al., 2009).

Dans ce contexte, la géochimie isotopique du fer a particulièrement attiré l'attention des scientifiques en raison de l'omniprésence de cet élément dans l'environnement (atmosphère, lithosphère, hydrosphère et biosphère) et par conséquent de son rôle important dans les différents processus naturels. Le fer possède 4 isotopes stables rencontrés sur Terre, c'est-à-dire des atomes qui ont le même nombre de protons (Z) mais un nombre de neutrons différent (N). Ils ont donc une masse atomique $A = Z + N$ différente, mais des propriétés chimiques identiques car ces isotopes ont le même cortège électronique. Ces 4 isotopes différents par leurs abondances naturelles: 5,80% pour ^{54}Fe , 91,71% pour ^{56}Fe , 2,20% pour ^{57}Fe et 0,28% pour ^{58}Fe (Fig. I-2).

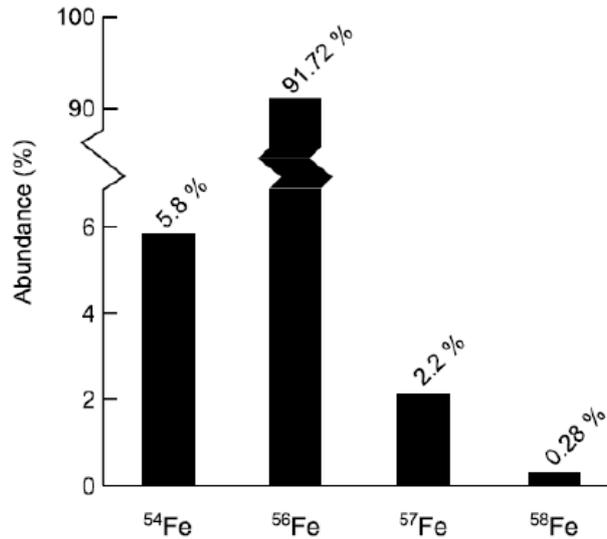


Figure I-2: Abondances relatives des isotopes stables du fer sur Terre.

La composition isotopique du fer d'un échantillon est exprimée par la notation $\delta^{57}\text{Fe}$ qui traduit la déviation du rapport $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ de l'échantillon par rapport à celui d'une référence. Le $\delta^{57}\text{Fe}$ est donné par l'équation (I-1), en ‰. Pour l'ensemble des mesures en isotopie du Fe de ce manuscrit, la référence utilisée est un standard isotopique de fer certifié nommé IRMM-14 disponible auprès de l'Institute of Reference Materials and Measurements, en Belgique (Taylor et al., 1993).

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left(\frac{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{échant.}}}{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Eq. (I-1)}$$

Les isotopes stables du fer permettent de faire des bilans de masse plus sûrs que la simple considération des concentrations et ils peuvent également aider à identifier les réactions chimiques dominantes impliquant cet élément. Lors du transfert du fer entre deux réservoirs par des processus physiques, chimiques ou biologiques, il peut arriver que l'un des deux réservoirs se retrouve enrichi ou appauvri en un isotope par rapport à l'autre réservoir. C'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique noté $\alpha_{\text{A-B}}$ entre les réservoirs A et B indiqué par l'équation (I-2) pour le rapport isotopique $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (e.g. Criss, 1999 ; Schauble et al., 2004). On utilise aussi la notation $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{A-B}}$ qui est la différence des $\delta^{57}\text{Fe}$ des réservoirs A et B et qui dépend directement du fractionnement $\alpha_{\text{A-B}}$ (équation I-3).

$$\alpha_{A-B} = \frac{\left(\frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_A}{\left(\frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_B} \quad \text{Eq. (I-2)}$$

$$\Delta {}^{57}\text{Fe}_{A-B} = \delta {}^{57}\text{Fe}_A - \delta {}^{57}\text{Fe}_B \quad \text{ou} \quad \Delta {}^{57}\text{Fe}_{A-B} = 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad \text{Eq. (I-3)}$$

Il existe une relation entre l'intensité du fractionnement entre deux isotopes et la différence de masse entre ces deux isotopes, on parle alors de fractionnement dépendant de la masse. Tous les fractionnements isotopiques mis en évidence pour le fer dans la littérature montrent un fractionnement dépendant de la masse.

Cependant, α_{A-B} reflète différents types de fractionnements dépendants de la masse soit i) un fractionnement thermodynamique, ou à l'équilibre, qui a lieu lors d'une réaction d'échange correspondant par exemple à l'équilibre d'oxydo-réduction du fer qui caractérise l'échange d'un électron entre les phases Fe^{II} (fer ferreux principalement dans les environnements pauvres en oxygène) et Fe^{III} (fer ferrique dans les environnements riches en oxygène) soit ii) un fractionnement cinétique des isotopes entre les deux phases lors d'une réaction chimique considérée comme unidirectionnelle qui s'effectue avec une vitesse différente suivant l'isotope considéré.

Les effets isotopiques sont dépendants de la température, plus la température est élevée et moins l'amplitude du fractionnement isotopique est grande.

Les effets isotopiques cinétiques sont généralement plus importants que les effets isotopiques d'équilibre. Ceci s'explique par le fait que le processus d'équilibre correspond à deux processus de direction opposée qui se compensent.

Dans la nature, le fractionnement isotopique peut être intermédiaire entre un fractionnement à l'équilibre ou cinétique.

3 Contexte scientifique et buts de l'étude

3.1 Mesures des isotopes du fer

Grâce à l'avènement sur le marché des ICP-MS à multi-collection (MC-ICP-MS) de nouvelle génération, il y a environ une dizaine d'années (Belshaw et al., 2000), il a été possible de mesurer la composition isotopique du fer avec une précision jamais atteinte jusque là ouvrant de nouvelles perspectives scientifiques (Fig. I-3). Cette approche isotopique permet

de répondre à des questions scientifiques sur le cycle externe du fer, impliquant même son transfert des sols jusqu'aux eaux de surfaces et finalement aux océans.

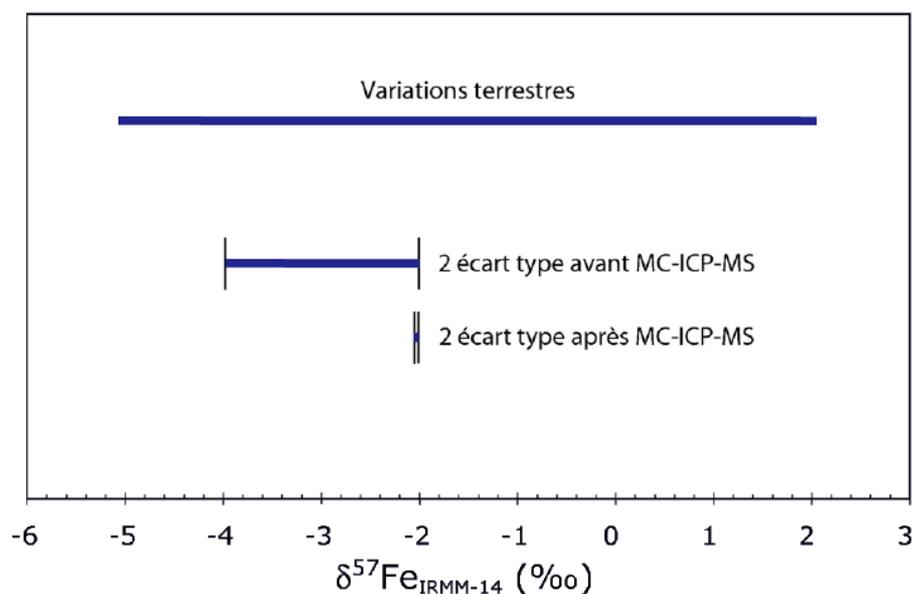


Figure I-3: Précision analytique des mesures isotopiques en fer avant et après l'apparition des MC-ICP-MS montrant une amélioration nette des incertitudes analytiques.

Beard et al. (2003a) ont réalisé une étude sur le fractionnement isotopique du fer dans les roches ignées en rassemblant une centaine de mesures sur diverses roches ignées (roches basaltiques, ultramafiques et roches ignées continentales). Cette étude a révélé des fractionnements isotopiques du fer relativement faibles au sein de ces roches ignées ($0,09 \pm 0,1\text{‰}$ en 2σ) (Fig. I-4), mettant en évidence l'homogénéité du réservoir constitué par ces roches issues de processus à haute température. Ce réservoir est donc considéré comme un réservoir de référence pour l'étude du cycle biogéochimique du Fe. La gamme de variation isotopique très étroite observée dans ces roches nécessite donc une grande précision analytique, pour pouvoir les distinguer les unes des autres. Par la suite, l'étude de Poitrasson et Freydier (2005) a permis d'obtenir une meilleure précision analytique que $0,05\text{‰}$ pour les mesures de $\delta^{57}\text{Fe}$ (relatives au standard international de fer utilisé IRMM-14) en particulier en améliorant le protocole de séparation.

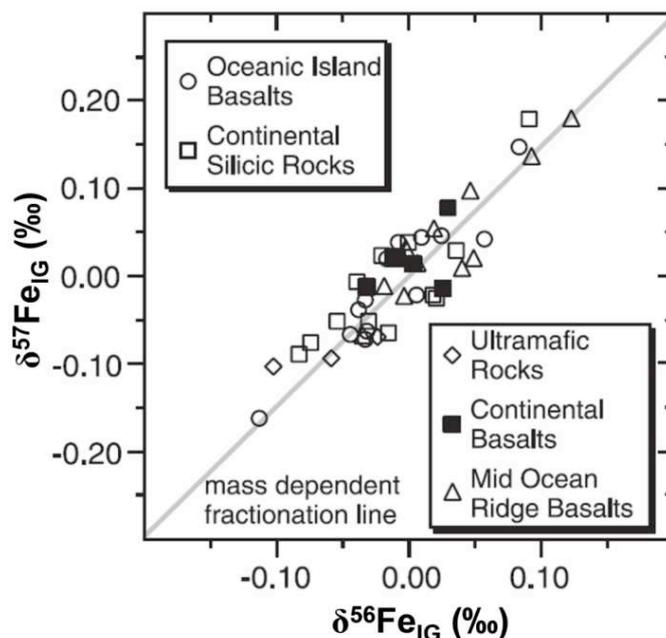


Figure I-4 : $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IG}}$ de roches ignées (IG) (Beard et al., 2003a). Ces δ sont relatifs à la moyenne des roches ignées (ajouter 0,09‰ pour obtenir le $\delta^{56}\text{Fe}$ relatif à l'IRMM).

Les données isotopiques des roches ignées couplées à celles des roches sédimentaires détritiques (englobant schistes, loess, sédiments marins et matières en suspension de rivières) pauvres en matière organique et peu affectées par la diagenèse, ont permis de déterminer la signature isotopique de la croûte continentale avec une valeur moyenne de $0,1 \pm 0,05\text{‰}$ en $\delta^{57}\text{Fe}$ (Beard et Johnson, 2003a ; Poitrasson, 2006). En revanche, une plus grande gamme de variation isotopique est observée dans les systèmes sédimentaires riches en carbone organique, les fluides hydrothermaux, les croûtes de ferromanganèse et les formations de fer rubanés (BIF : Banded Iron Formations) (Fig. I-5 ; Beard et Johnson, 2004). Les BIF de l'Archéen et du Protérozoïque, et les schistes noirs présentent la plus grande gamme de variation en isotopes du fer avec des valeurs en $\delta^{56}\text{Fe}$ comprises entre -2,5 et +1,2‰ (i.e., -3,75 à +1,8‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$; e.g., Beard et Johnson, 1999 ; Johnson et al., 2003 ; Beard et al., 2003a ; Johnson et al., 2008). Les BIF, de par leur âge et leur mode de formation (précipitation du fer réduit dans l'océan) renferment des informations concernant le cycle biogéochimique du fer avant et après oxygénation de l'atmosphère terrestre. Dans ce contexte, les isotopes du fer sont alors apparus comme un outil géochimique utile comme traceur de la vie dans les environnements anciens et modernes. D'autres recherches sur les fractionnements isotopiques du fer ont montré que des fractionnements aussi importants par rapport à la croûte continentale pouvaient être induit par des processus abiotiques (e.g., Anbar et al., 2000 ;

Bullen et al., 2001 ; Brantley et al., 2004) ; les réactions redox étant les processus qui entraînent les fractionnements les plus importants. Bien que de nombreuses études tentent de caractériser les processus qui fractionnent les isotopes du fer dans la nature, un certain nombre de points restent à clarifier, en particulier le rôle de la biosphère.

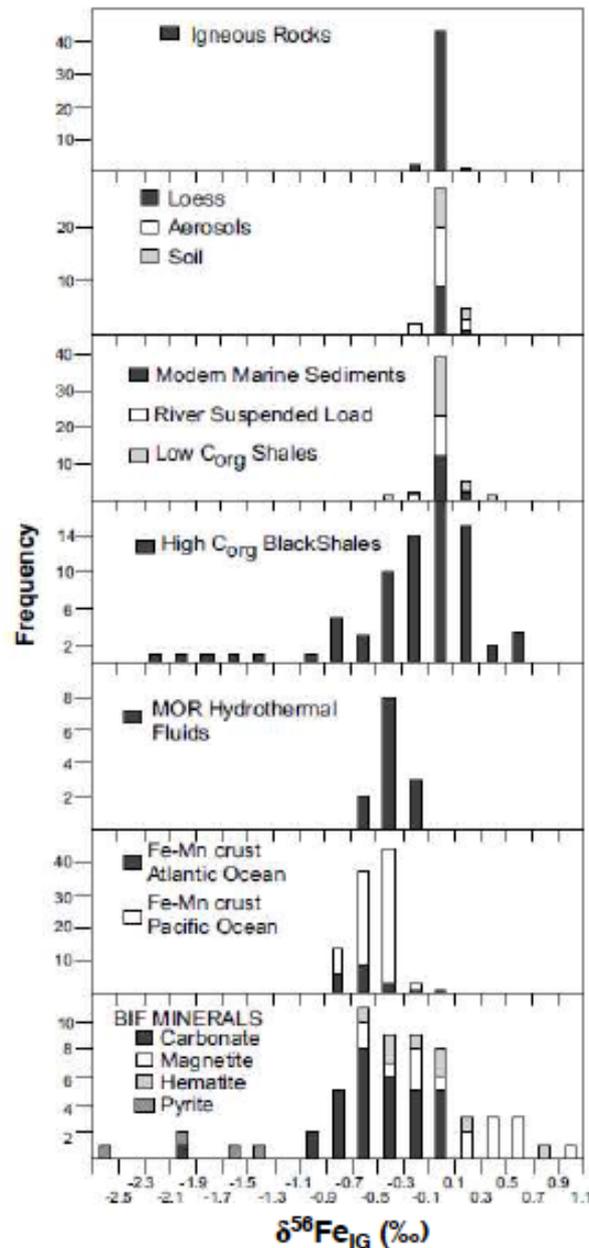


Figure I-5: Histogramme synthétisant les mesures des compositions isotopiques en fer dans des roches ignées, des roches sédimentaires et des fluides hydrothermaux (Beard et Johnson, 2004). Les compositions isotopiques du Fe sont corrigées et normalisées par la valeur moyenne des roches ignées ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.09\text{‰}$) relatives à l'IRMM-14. Les données sources sont : Beard et al. (2003a) pour les roches ignées, sédiments éoliens et sédiments fluviaux faibles en carbone organique ; Yamaguchi et al. (2003) et Matthews et al. (2004) pour les schistes noirs riches en carbone organique ; Sharma et al. (2001) et Beard et al. (2003a) pour les fluides hydrothermaux ; Zhu et al. (2000) pour la croûte océanique atlantique de ferromanganèse ; Chu et al. (2003) pour la croûte pacifique ; Johnson et al. (2003a) pour les formations de fer rubané.

A l'heure actuelle, l'ensemble des études réalisées montrent que les variations naturelles dépendantes de la masse des compositions isotopiques en Fe sont faibles en comparaison à d'autres systèmes isotopiques, couvrant une gamme d'environ 8‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$ par rapport à l'IRMM-014 (Beard and Johnson, 2004 ; Dauphas and Rouxel, 2006 ; Anbar and Rouxel, 2007 ; Johnson and Beard, 2006b ; Anbar, 2004 ; Escoube et al., 2009 ; Illina et al., 2013).

3.2 Compositions isotopiques du fer des différents compartiments environnementaux

3.2.1 Rivières :

En 2006, Bergquist et Boyle ont montré des compositions isotopiques du fer notablement différentes (Fig. I-6) entre différents affluents de l'Amazone. Ces valeurs contrastées ont été interprétées comme la résultante des divers types d'altération continentale, conformément à la chimie des eaux de rivières, à la nature des sols et de la végétation drainés par les deux affluents de l'Amazone analysés. De plus, cette étude montre un fractionnement isotopique du fer significatif entre les fractions dissoutes et particulaires des eaux du Rio Negro, révélant une composition isotopiquement lourde dans la fraction dissoute et légère dans la fraction particulaire. La signature lourde de la fraction dissoute a été expliquée par un processus de complexation entre le fer et les ligands organiques, suggérant qu'un fractionnement isotopique se produit entre ces deux fractions dans les eaux noires riches en matières organiques. Malgré tout, les résultats de cette étude restent insuffisants pour avoir une bonne compréhension de l'étendue et de la systématique des fractionnements isotopiques du fer à l'échelle du bassin amazonien.

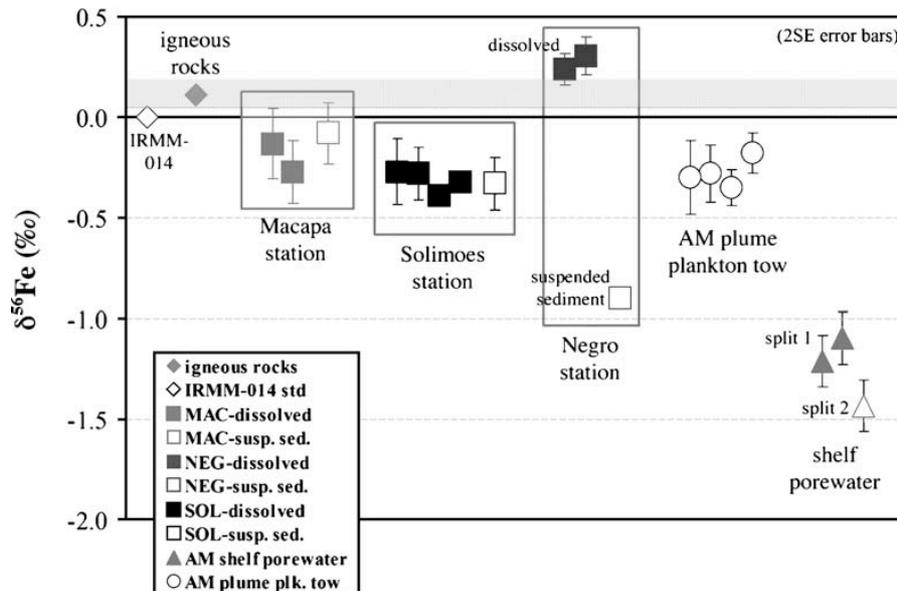


Figure I-6: Données isotopiques de Fe pour différents affluents de l'Amazonie (Bergquist et Boyle, 2006). Le granite (USGS, G-2) et basalte (BVHO-1) normalisés avec le standard d'IRMM-14 servent de référence. Le Fe dissous (\blacksquare , $<0.4 \mu\text{m}$) et sédiments en suspensions (\square) sont reportés pour les échantillons de trois fleuves. Les répliques représentent le $\delta^{56}\text{Fe}$ pour un échantillon ou sous échantillon qui a été traité séparation du Fe et purification chimique. Les barres d'erreurs sont le 2SE des mesures sur les répliques.

Une étude plus récente (dos Santos Pinheiro et al., 2013 ; Fig. I-7) portant sur la composition isotopique en fer de la matière en suspension dans le fleuve Amazone et ses trois principaux affluents (Rio Negro, Rio Solimoos et Rio Madeira) a révélé des résultats comparables à ceux de Bergquist et Boyle (2006). En effet, la composition isotopique en fer de la matière en suspension des eaux noires du Rio Negro est légère (de l'ordre de $-0,5\%$), alors que celle des eaux blanches du fleuve Amazone et des ces deux autres affluents présentent des valeurs en $\delta^{57}\text{Fe}$ proches de la valeur moyenne de la croûte continentale ($0,1 \pm 0,03\%$, Poitrasson, 2006). Les auteurs suggèrent que cette signature isotopique en fer léger des eaux noires du Rio Negro est à relier à la source de ces matières en suspension provenant des podzols drainés par ce bassin hydrographique. Etant donné que les eaux noires du Rio Negro sont caractérisées par des valeurs de pH faibles et que la moitié du fer est présent dans la phase dissoute (Gaillardet et al., 1997 ; Bergquist et Boyle, 2006), cette dernière aurait donc une signature isotopique plus lourde que celle de la phase particulaire.

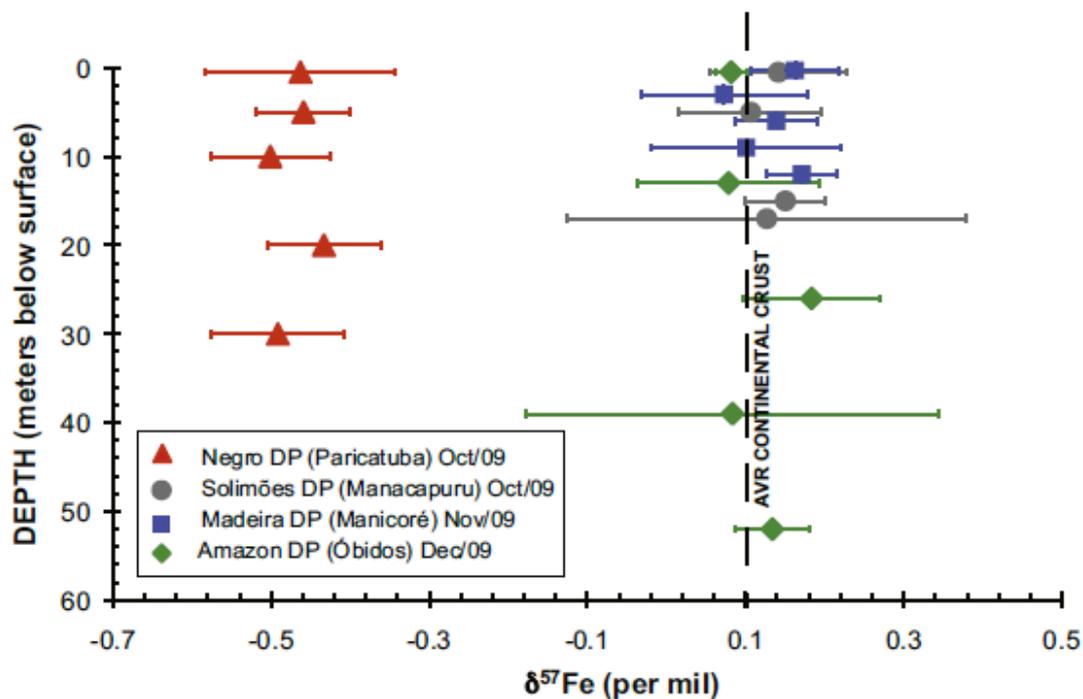


Figure I-7: Variations des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ dans la matière en suspension le long de profils de profondeur (dos Santos Pinheiro et al., 2013). La composition isotopique moyenne de la croûte continentale sert de référence ($\delta^{57}\text{Fe} \sim 0,1 \pm 0,03\%$, Poitrasson, 2006).

La fraction particulaire isotopiquement légère dans les eaux du Rio Negro mesurée par dos Santos Pinheiro et al. (2013), montre cependant une composition isotopique plus lourde que celle mesurée par Bergquist et Boyle (2006), d'environ 1‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$. Les échantillons analysés par Bergquist et Boyle (2006) ont été prélevés en Mars 2002 durant la saison humide, tandis que ceux analysés par dos Santos Pinheiro et al. (2013) ont été collectés en Octobre 2009 et Septembre 2010 au cours de la saison sèche. Par conséquent, cette différence pourrait être due à des variations saisonnières, en accord avec d'autres études sur la matière en suspension de rivières en climat tempéré ou boréal (Ingri et al., 2006 ; Song et al., 2011). En effet, Ingri et al. (2006) ont montré que la fraction particulaire de l'eau de rivière Kalix (Nord de la Suède) présente une composition isotopique en fer variable selon les saisons (Fig. I-8). Ces eaux de la rivière Kalix sont également des eaux riches en matières organiques, donc comparables de ce point de vue aux eaux noires du Rio Negro. Cette variabilité isotopique saisonnière montre les différences de spéciation du fer (différents états d'oxydation) en provenance des sols en fonction de la quantité de pluie au fil des saisons. Les auteurs ont attribué ces variations à un mélange de sources provenant de différents compartiments des

sols (ruissellement et eaux souterraines), le principal facteur étant l'engorgement (inondation) des surfaces continentales pendant un événement orageux.

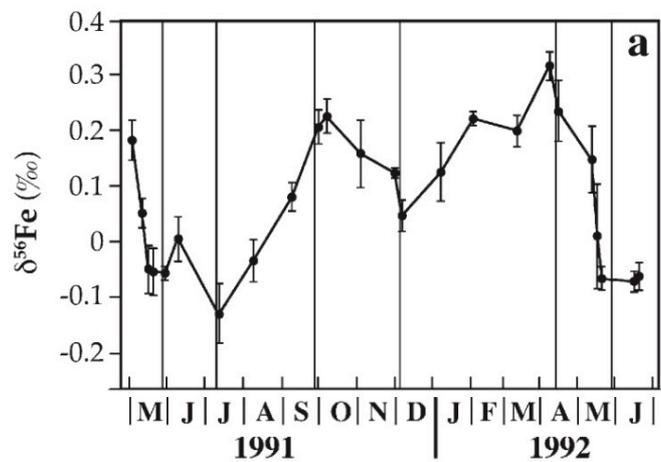


Figure I-8: Variations temporelles de $\delta^{56}\text{Fe}$ de la matière en suspension dans la rivière Kalix. Les barres d'erreurs indiquent l'incertitude sur la valeur en 2SD (Ingri et al., 2006).

Song et al. (2011) ont également étudié la composition isotopique du fer de la fraction particulaire d'un lac artificiel et de ses affluents (Lac Aha en Chine) au cours du temps. Les résultats obtenus montrent une composition isotopique légère en fer de la matière en suspension des eaux du lac et de ses affluents qui varie en fonction des saisons. Quelque soit le type de masse d'eau (lac ou rivière), la fraction particulaire est isotopiquement plus légère en été qu'en hiver (de -1,36‰ à -0,10‰ pour les eaux du lac et de -0,88‰ à 0,07‰ pour les eaux de rivières en été ; de -0,30‰ à -0,07‰ pour le lac et de -0,35‰ à -0,03‰ pour les rivières en hiver en $\delta^{56}\text{Fe}$). La variation saisonnière en $\delta^{56}\text{Fe}$ de la matière en suspension des eaux de rivières peut être attribuée à un changement de source du fer particulaire et des processus géochimiques dans le bassin versant. Ces résultats montrent que les apports allochtones, ainsi que l'état d'oxydation du fer contrôlent les variations isotopiques du fer dans la fraction particulaire du lac.

Des études antérieures avaient suggéré que les rivières peuvent présenter une source de fer isotopiquement léger pour les océans (e.g., Fantle and DePaolo, 2004 ; Bergquist and Boyle, 2006 ; Beard et al., 2003a ; Rouxel et al., 2008a ; Severmann et al., 2006 ; Rouxel et al., 2008b). Escube et al. (2009) ont réalisée une étude approfondie sur la variation de la composition isotopique en fer entre la fraction dissoute et particulaire dans la zone de

mélange fleuve/océan dans le Nord-Est américain (Massachusetts, USA). Le fer de la fraction dissoute des eaux de rivière est généralement contrôlé au niveau de l'estuaire par des processus de floculation. Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'influence de la floculation des colloïdes riches en Fe sur la composition isotopique du fer des eaux estuariennes et les particules en suspension. Les résultats de cette étude ont montré une différence de composition isotopique en fer entre les deux fractions de plus de 0,5‰ en $\delta^{56}\text{Fe}$. La fraction dissoute ($< 0,22 \mu\text{m}$) présente des valeurs positives de $\delta^{56}\text{Fe}$ (en moyenne $0,43 \pm 0,04\text{‰}$), qui ne sont pas corrélées avec la salinité ou avec le pourcentage de floculation des colloïdes. Tandis que la fraction particulaire ($> 0,22 \mu\text{m}$) est caractérisée par des valeurs plus négatives de $\delta^{56}\text{Fe}$ qui varient de $-0,09$ à $0,1\text{‰}$, respectivement en fonction de l'augmentation du pourcentage de floculation. Les variations isotopiques observées dans la fraction particulaire reflètent un effet de mélange entre deux types de particules en suspension de la rivière, les particules lithogéniques et les colloïdes récemment précipités. Les processus de floculations induisant un fractionnement isotopique assez faible, ils impactent peu les signatures isotopiques lors du mélange à l'estuaire (Bergquist and Boyle, 2006 ; DeJong et al., 2007). Selon les auteurs de cette étude, la différence de composition isotopique entre les fractions particulaire et colloïdale résulte d'une différence de spéciation du fer.

Une étude récente portant sur les eaux tempérée et boréale de Russie, riches en matière organique (Ilina et al., 2013), a mis en évidence le fait que le fer lié à des colloïdes riches en carbone, de faible poids moléculaire, était extrêmement enrichi en isotopes lourds avec des valeurs en $\delta^{57}\text{Fe}$ allant jusqu'à plus de 4‰. Ces résultats montrent également que le fractionnement isotopique du fer se produit dans les eaux riches en matières organiques entre les fractions de fer dissoute et particulaire, en fonction de la proportion de complexation organométallique. Cette étude est donc en accord avec les études antérieures de Bergquist et Boyle (2006) et Escoube et al. (2009), confirmant le rôle important de la matière organique dans les processus de fractionnement isotopique entre les fractions dissoute et particulaire des rivières.

Plusieurs études se sont focalisées sur les effets du changement d'état redox du fer ou sur les processus de complexation par des ligands organiques en solution (e.g., Polyakov and Mineev, 2000; Schauble et al., 2001; Johnson et al., 2002; Skulan et al., 2002; Teutsch et al.,

2005; Dideriksen et al., 2008). Toutes ces études ont aboutit à la même conclusion, montrant que le fractionnement isotopique du fer en solution dépend de sa spéciation.

Néanmoins, l'ensemble des travaux sur les compositions isotopiques du Fe dans les rivières montrent que ces isotopes restent un outil prometteur (traceur) pour déterminer les différents réservoirs sources impliqués dans le mélange de différents isotopes du Fe présents dans les fleuves et les océans. Ils peuvent également donner des informations sur des réactions physico-chimiques impliquant le Fe dans les systèmes aquatiques (e.g., fractionnement isotopique induit par les changements d'état redox du Fe... ; Johnson et al., 2004).

3.2.2 Biosphère :

Le fer est un nutriment fourni aux plantes principalement par les sols. Concernant le rôle de la végétation et de la déforestation dans le transfert d'éléments des sols vers les eaux de surface, une étude antérieure (Pokrovsky et al., 2006b) estime qu'entre 20 et 100% du fer transféré du sol vers les eaux de surface se fait via les plantes (incrément de biomasse + dégradation).

Il a été montré que deux processus principaux peuvent induire un fractionnement isotopique du fer dans le cycle sol-plante-sol : 1) l'incorporation de fer dans les tissus des plantes au moment du transport de l'eau par les voies de l'apoplaste et symplaste (Guelke and von Blanckenburg, 2007) et 2) la décomposition de la litière par l'activité des microorganismes du sol (Pokrovsky et al., 2006b). Cependant un excès de Fe^{II} dans la solution du sol peut être phytotoxique. Les plantes ont donc développé des mécanismes de contrôle des flux de fer. Elles peuvent modifier la spéciation du fer de manière interne (dans les cellules) et de manière externe dans la rhizosphère (Briat et Lobreaux, 1997). L'incorporation du fer et sa spéciation dans les plantes seront donc dépendantes de l'état du fer dans la solution du sol et du type de plante, à savoir les plantes de stratégie de type I (dicotylédones et monocotylédones non graminées) qui sont des plantes représentatives de l'écosystème forestier ou celles de type II (graminées) que l'on rencontre en zone de pâturage.

Des études pionnières portant sur des cultures expérimentales de plantes (Guelke and von Blanckenburg, 2007 ; von Blanckenburg et al., 2009) révèlent un contraste de la signature

isotopique en fer dans les organes des plantes (graines, tiges et feuilles) selon le type de métabolisme du Fe des plantes (Fig. I-9). Ces auteurs suggèrent que les plantes de stratégie I ont une composition isotopique en fer légère acquise par absorption après réduction du fer contenu dans les sols. La végétation, composée essentiellement de plantes de stratégie II (graminées), montre une composition isotopique en fer uniforme légèrement enrichie en isotopes lourds, d'environ 0,3‰ (en $\delta^{57}\text{Fe}$) par rapport au fer présent dans le sol. Cette différence est due au fait que les plantes de stratégie II incorporent le fer sous forme de Fe^{III} solubilisé par complexation avec des phytosidérophores. Ces molécules organiques complexantes sont émises par la plante dans la rhizosphère.

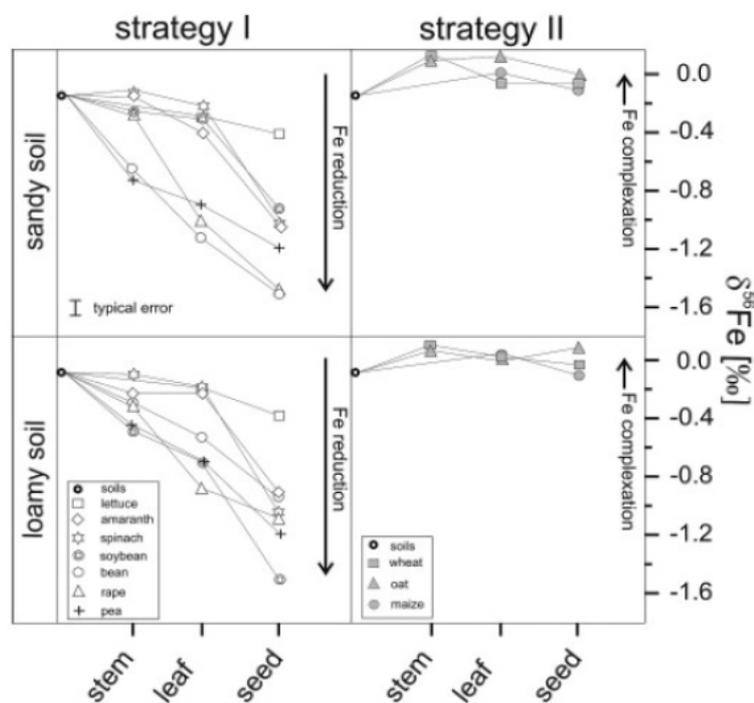


Figure I-9: $\delta^{56}\text{Fe}$ du fer disponible pour les plantes dans deux sols et différentes parties des plantes de stratégie I et II. Les échantillons de tiges, feuilles et graines cultivées sont pris après approximativement 60 jours et, quand cela est possible, après approximativement 180 jours. Les facteurs de fractionnement typiques de réduction et complexation de sidérophores (5, 24, 25) sont également montrés par des flèches (Guelke et von Blanckenburg, 2007).

Kiczka et al. (2010b) ont déterminé les signatures isotopiques en Fe dans différents organes de trois espèces de plantes alpines en provenance d'un glacier sur un substrat granitique dans les Alpes. Ils ont trouvé une large gamme de fractionnement isotopique de 6,75‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$. Ce large fractionnement est attribué à l'évolution au cours du temps de la signature isotopique des solutions en équilibre avec la dissolution des minéraux et à l'absorption sélective du Fe par la membrane plasmique de la plante. Ils ont également montré

qu'un fractionnement isotopique du Fe se produisait durant la mobilisation de cet élément lors de la fabrication d'un nouveau tissu végétal. Cette mobilisation modifie la composition isotopique en Fe des feuilles et des fleurs au cours des saisons.

Brantley et al. (2001) observent également des variations isotopiques du fer dans la nature qu'ils attribuent à des facteurs biotiques. Ces auteurs montrent un fractionnement isotopique du Fe lorsqu'il est dissous dans le sol par des bactéries productrices de sidérophore (molécule organique chélatante sécrétée par les microorganismes et capables de chélater l'ion Fe^{III}). Ce fer dissous en solution est isotopiquement plus léger que le fer contenu dans les minéraux silicatés du sol (d'environ 0,8‰ en $\delta^{56}\text{Fe}$). A des pH proches de la neutralité, Fe^{III} a une solubilité faible et le fer présent dans le sol n'est donc pas utilisable par les microorganismes car peu présent dans la solution du sol. Les sidérophores solubilisent les ions Fe^{III} en formant des complexes qui peuvent être par la suite utilisés par l'organisme via des mécanismes de transports actifs. Une étude plus récente de Brantley et al. (2004), suggère que l'altération des minéraux en présence de ligands organiques ou de bactéries pourrait également produire un fractionnement isotopique du fer. En effet, les fractionnements observés lors de dissolution de minéraux (i.e., goethite et amphibole) et dans des expériences d'extractions sélectives vont dans les sens d'un enrichissement en fer léger dans la solution du sol en comparaison du fer contenu dans les oxyhydroxydes de fer ou les amphiboles. Cette observation est cohérente avec une composition isotopique légère des complexes organométalliques dans les solutions de sols. En effet, les auteurs expliquent que le mécanisme d'un tel fractionnement a été affecté par la présence de ligands organiques et de bactéries.

D'autre part, Bullen et al. (2001) ont montré que le fractionnement isotopique du Fe induit par des micro-organismes, de l'ordre de 1 à 2‰ en terme de ratio $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$, est plus grand que le fractionnement résultant de processus abiotiques dans la nature. Cette observation est basée sur la comparaison entre le fractionnement de $\sim 1,3\%$ du ratio $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ observé pendant la réduction dissimilatoire du Fe de la ferrihydrite (oxyhydroxydes de Fe) par une algue de type *Shewenella*, en conditions de laboratoire et la composition isotopique quasi uniforme du fer des roches terrestres et lunaires. Le fer peut donc être fractionné par des processus microbiologiques. Cependant les réactions redox du Fe (abiotique) peuvent révéler des fractionnements similaires aux réactions microbiologiques (Johnson et al., 2002 ; Skulan

et al., 2002). La présence de variations isotopiques du Fe n'est donc pas une évidence absolue de l'activité biotique.

Par conséquent, une meilleure compréhension du rôle de la végétation et plus généralement des organismes dans le cycle terrestre du fer pourra être facilitée en combinant l'étude des fractionnements du fer au sein des organismes et la composition isotopique du fer dans les sols et les eaux de surface.

3.2.3 Sols :

De nombreux travaux sur différents types de sols de régions arides, tempérées ou tropicales ont montré des variations de composition isotopique du fer à l'échelle de profils de sols (Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Thompson et al., 2007; Wiederhold et al., 2007; Poitrasson et al., 2008). Ceci montre que ce nouveau *proxy* isotopique est un indicateur sensible des conditions environnementales et climatiques qui président la formation et l'évolution des sols (Fig. I-10).

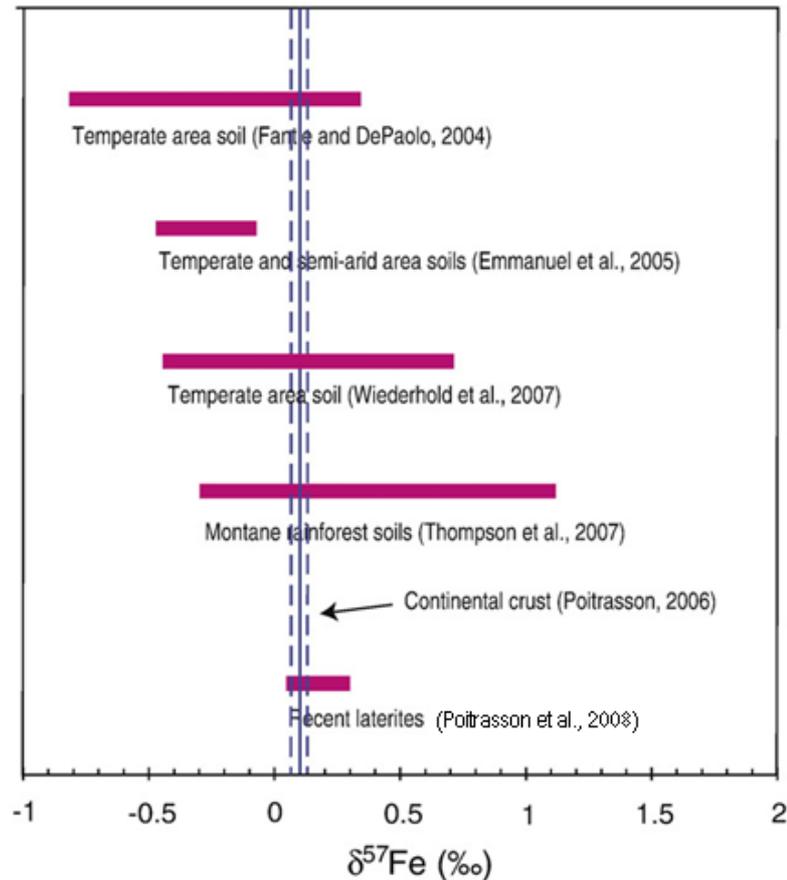


Figure I-10: Domaine des variations de $\delta^{57}\text{Fe}$ (relative à l'IRMM-14) dans des échantillons de sols de diverses régions : Californie (Fantle and DePaolo, 2004; nombre d'échantillons, $n=4$), République Tchèque et Israël (Emmanuel et al., 2005; $n=9$), Allemagne (Wiederhold et al., 2007; $n=28$), et Maui, Hawaii (Thompson et al., 2007; $n=12$), Cameroun (Poitrasson et al., 2008). Figure adaptée de Poitrasson et al., 2008.

Il apparaît au sein de ces études, quelque soit le contexte climatique, que le fractionnement isotopique observé dans les sols est à mettre en relation avec l'existence d'un transfert de fer mobile dans le sol ayant une signature isotopiquement distincte. En particulier, en zone tempérée ou semi-aride, l'étude d'Emmanuel et al. (2005) montre que l'altération chimique de minéraux primaires silicatés peut affecter les rapports isotopiques en fer de ces sols, lorsque l'altération est accompagnée de la mobilité d'un réservoir de fer isotopiquement distinct.

Fantle and DePaolo en 2004, suggèrent que de nombreuses réactions et processus chimiques de transfert du fer dans les sols fractionnent les isotopes légers et lourds du Fe. Selon eux, les processus biologiques tels que la translocation du fer dans la végétation et la synthèse de ligands organiques, produisent une source isotopiquement légère du Fe qui est

mobile au sein du sol et qui peut être transporté vers les cours d'eau via la solution du sol. Ces auteurs expliquent qu'un changement possible de l'état redox du fer lors de la complexation avec des ligands organiques pourrait entraîner un fractionnement isotopique de cet élément dans les sols étudiés. De son côté, Von Blanckenburg et al. (2000) a étudié les isotopes du Fe dans des sols type podzols (Bassin de la Meuse, Pays-Bas) formés au dépend de formations alluviales. Il se compose de 95% de quartz détritique et montrent au sein des horizons spodiques des revêtements riches en Fe. Ils ont trouvé une variation de $\delta^{57}\text{Fe}$ le long du profil du Podzol, d'environ 1,5‰ entre la surface (horizon A) et la profondeur (horizon C), avec des valeurs les plus légères mesurées dans l'horizon sombre illuvial. Cette observation a également été mise en évidence dans une étude plus récente sur des podzols en milieu tempéré (e.g., Wiederhold et al., 2007). Wiederhold et al. (2007a and 2007b) ont également montré que différents réservoirs de fer au sein de plusieurs types de sols de milieu tempéré (podzol, cambisol, sol hydromorphe) présentent différentes compositions isotopiques en fer. Certains sols (cambisol, sol hydromorphe) sont enrichis en isotopes lourds alors que le processus de podzolisation (acido-complexolyse) induit une translocation préférentielle d'isotopes légers vers les horizons spodiques.

Guelke et al. (2010) ont étudié la composition isotopique du Fe des différentes formes du fer dans les sols bruns (i.e., Fe échangeable à l'eau et à une solution saline, Fe associé aux oxyhydroxydes mal cristallisés, Fe complexé à la matière organique, Fe associé aux oxydes cristallins et Fe présent dans le réseau cristallin des silicates). Ils ont trouvé des variations en $\delta^{57}\text{Fe}$ d'environ 1,5‰ entre les différentes fractions. Globalement, les fractions de Fe échangeables, le Fe associé à la matière organique et le Fe issu des oxyhydroxydes mal cristallisés sont environ 0,45‰ plus légères que les fractions de Fe des oxydes cristallins et lié aux minéraux silicatés. La fraction des minéraux silicatés des sols montre une signature isotopique en $\delta^{57}\text{Fe}$ d'un maximum de 0,6‰ ce qui, en comparaison de la signature des roches de la croûte continentale, suggère une perte préférentielle en Fe léger au cours de l'altération.

Une étude plus récente (Yesavage et al., 2012) porte sur le cycle du fer et ses fractionnements isotopiques lors de l'altération biogéochimique au niveau de la zone critique (zone hétérogène d'interactions complexes entre différents compartiments du régolithe) en Pennsylvanie. Au cours de l'altération, le fer issu des minéraux primaires, solubilisé par des ligands organiques et/ou réduit par des bactéries est libéré dans les solutions de sols. Une

analyse des concentrations en fer dans les sols a permis de mettre en évidence une perte en Fe et principalement en Fe^{II} en surface par rapport à la roche mère. Les auteurs ont montré que ce Fe perdu est caractérisé par une composition isotopique légère. Deux mécanismes ont été évoqués par les auteurs pour expliquer ce fractionnement isotopique en fer. Il peut avoir lieu lors de la mobilisation du Fe résultant de processus de réduction dissimilatoire de cet élément, ou par dissolution par des ligands organiques, capables de produire du fer isotopiquement léger en solution. Un autre mécanisme pourrait être à l'origine d'un fractionnement isotopique : la précipitation du Fe^{II} en oxyhydroxydes de FeIII. Alors que le premier mécanisme suggère que les particules seront appauvries en isotopes légers, le deuxième propose leur enrichissement en isotopes lourds. Si le dernier mécanisme est avéré, les auteurs suggèrent que l'érosion des roches continentales telles que les argilites et les schistes (qui représentent ¼ des roches continentales, e.g., Amiotte-Suchet et al., 2003) pourrait être une source importante de fer isotopiquement lourd dans les rivières.

Bien qu'il existe des études sur le fer, son comportement et ses signatures isotopiques à l'échelle de l'écosystème terrestre, peu de travaux se sont intéressés au fractionnement du fer dans les sols tropicaux, et aucun dans un contexte de déforestation. Le fer est le quatrième élément par ordre d'abondance de la croûte continentale, et il est particulièrement présent dans les sols latéritiques (sous forme de fer oxydé) qui couvrent 1/3 de la surface des continents et qui sont drainés par la moitié des eaux continentales (Tardy, 1997). En milieu tropical, un climat chaud et humide agit de manière intensive sur les couvertures pédologiques épaisses et polycycliques provoquant leur érosion et leur continuelle transformation par altération chimique (Horbe et da Costa, 2005). Les sols latéritiques représentent donc un élément clé dans la compréhension du cycle biogéochimique du fer à la surface de la Terre. Il n'existe pourtant qu'une seule étude portant sur les isotopes du fer dans les systèmes latéritiques sur cratons anciens.

En effet, des mesures récentes de composition isotopique du fer et des analyses de minéralogie sur les sols latéritiques granitiques du bassin versant expérimental de Nsimi (sud du Cameroun) ont été conduites par Poitrasson et al. (2008). Les analyses minéralogiques ont montrées que ces sols présentaient typiquement $\geq 96\%$ de leur Fe sous forme d'hématite ou goethite nanocristallines. Les mesures isotopiques, quant à elles, montrent que l'équilibre isotopique du fer est rarement atteint entre ces oxydes et hydroxydes de fer en dépit de leur petite taille. Malgré des variations importantes des concentrations en fer, les compositions

isotopiques des différents échantillons de sols latéritiques varient très peu en comparaison des mesures réalisées sur des sols sous d'autres climats (Fig. I-10). Les valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ des sols latéritiques mesurées sont comprises entre 0 et 0,3‰ et sont par conséquent très proches de la valeur de la croûte continentale ($0,1 \pm 0,03\%$, Poitrasson, 2006). Les auteurs en concluent que le processus de latéritisation, survenant sur des millions d'années, induit de fortes variations minéralogiques et de concentrations en fer, mais ne provoque pas de fractionnement isotopique notable. Ils ont donc suggéré que les signatures isotopiques des eaux de surfaces apportées à l'océan et des sols latéritiques devraient être proches de la valeur moyenne de la croûte continentale.

Une autre étude réalisée en milieu tropical selon un gradient de précipitations sur des sols basaltiques hawaïens, montre une large gamme de signatures isotopiques du fer dans ces sols de forêt tropicale de montagne (i.e., de -0,3 à 1,1‰, Thompson et al., 2007, Fig. I-10). Les auteurs expliquent que ce gradient de précipitations induisant des processus pédogénétiques associés à des mécanismes redox et une mobilité latérale du fer, peuvent significativement fractionner les isotopes du fer. Comme dans de nombreuses recherches, Thompson et al. (2007) ont mis en évidence l'importance de l'état d'oxydation du fer dans les processus de fractionnement isotopique. Ils ont également montré que la dégradation des sols par des mécanismes redox associés à des transferts de fer léger induit des signatures isotopiques lourdes dans le sol.

Chapitre II

Matériel et Méthodes

1 Echantillonnage et conditionnement

1.1 Eaux de ruisseaux

Les échantillons d'eau des petits ruisseaux drainant les sites d'étude, en forêt et en pâturage sont prélevés dans des bouteilles de 1L en HDPE. Pour éviter tout type de contamination, toutes les bouteilles sont préalablement lavées en salle blanche au laboratoire à l'HCl commercial 1N pendant 24h et rincées abondamment à l'eau milliQ. Ces bouteilles sont séchées sous une hotte à flux laminaire et soigneusement fermées et emballées dans des sacs plastiques avant de quitter la salle blanche.

Les échantillons collectés sont filtrés sur le terrain lors des prélèvements avec des unités de filtration Nalgène® en polycarbonate lavable (HCl 1N) et réutilisable. La filtration sur filtres membrane en acétate de cellulose d'une porosité de 0,45µm permet la séparation des fractions dissoutes et particulaires. Les poids des filtres (pré pesés avant filtration) permettent de faire une estimation de la quantité de matières en suspension (MES) au moment de l'échantillonnage. L'unité de filtration et le filtre sont rincés une première fois avec de l'eau milliQ puis avec l'échantillon pour « conditionner » le système de filtration. Une fois filtrés, les échantillons sont récupérés dans des bouteilles en HDPE et ils sont acidifiés ou non selon leur utilisation.

Pour l'analyse des teneurs en éléments majeurs et de l'alcalinité, 150 ml de l'échantillon filtré sont récupérés et stockés sans acidification. Pour les mesures des concentrations des éléments traces, 100 ml de l'échantillon sont filtrés et acidifiés à l'aide d' HNO_3 bi distillé (environ 7 gouttes pour 100 ml). Enfin, 500 ml de la solution filtrée sont conservés à 3°C sans acidification afin de mesurer la composition isotopique en fer de la fraction dissoute.

Les filtres sont retirés des unités de filtration à l'aide de pinces en plastique propres. Ils sont stockés individuellement dans une boîte de type « Pétrislide ». Au laboratoire les filtres sont séchés sous hotte à flux laminaire en salle blanche. Ils seront par la suite pesés et minéralisés pour la détermination de la concentration et de la composition isotopique en fer de la fraction particulaire.

Un autre filtre membrane, en fibre de verre Whatmann® GFF, d'une porosité de 0,22µm, est utilisé pour la filtration des échantillons destinés au dosage du ^{13}C et du carbone organique dissous (COD). Ils sont préalablement pyrolysés à 400°C, pré pesé et stocké dans des « pétrislides ». Deux tubes en verre de 20 ml chacun sont remplis d'échantillon ; un tube est acidifié à l'aide de 5 gouttes de H_3PO_4 pour l'analyse du carbone organique dissous (COD) et l'autre tube est empoisonné à l'aide d'une goutte de HgCl_2 pour mesurer la composition isotopique en ^{13}C . Ces tubes en verre ont été avant tout rincés à l'acétone puis pyrolysés à 500°C pendant 4 heures au laboratoire pour éviter toute contamination en C. Le filtre est récupéré, séché et conservé de la même manière que celui en acétate de cellulose. Il sera par la suite utilisé pour estimer le carbone organique particulaire (COP).

La totalité des bouteilles ou tubes en verre sont protégés à l'aide d'un film plastique type parafilm. Tous les échantillons ont ensuite été emballés pour l'acheminement jusqu'au laboratoire et pour le stockage au frigo à 3°C en attendant leur traitement en salle blanche.

A chaque prélèvement d'eau de ruisseau, les paramètres physico-chimiques suivant : pH, température ($T^\circ\text{C}$), et la conductivité (noté Cond par la suite) sont mesurés in situ (Fig. II-1). La calibration des appareils de mesures a été réalisée régulièrement : chaque jour pour le pHmètre et à chaque début de mission pour le conductimètre.



Figure II-1: Photographie des mesures des paramètres physico-chimiques “in situ”.

1.2 Sols prélevés sur le site d'étude de la fazenda « Rio Capim »

Les descriptions morphologiques des sols ont été réalisées sur des coupes le long des pistes ou à l'aide de la tarière manuelle de type Edelman (8 cm de diamètre). Le travail sur les sols dans la région de Paragominas a été réalisé à l'échelle de toposéquences représentatives. Sur le terrain, les différents horizons de sol sont distingués par l'indentification de leur couleur, de leur structure et de leur texture. Les couleurs de la matrice et des traits pédologiques ont été déterminées in situ à l'aide de la charte Munsell. Structure, texture et les principaux traits pédologiques ont été décrits in situ. L'échantillonnage a été effectué en fonction de la position des principaux horizons déterminés sur le terrain. Entre 1 et 2 kg d'échantillons sont stockés dans des sacs de type ziplock propres et transportés au laboratoire où ils seront séchés sous hôte à flux laminaire avant d'être tamisé à 2 mm, quarté et broyé au mortier en agate pour les différentes analyses chimiques et minéralogiques.

L'étude des sols dans le bassin versant du Rio Capim a été menée à l'échelle de deux toposéquences représentatives. Au sein de ces deux toposéquences, cinq profils de sols ont été sélectionnés pour les analyses, trois en zone forestière non perturbée respectivement en haut, milieu et bas de versant, et deux sous pâturage d'une cinquantaine d'années à mi pente et en bas de versant. La géomorphologie des deux toposéquences est très distincte : quasi en demi-orange en zone forestière et en plateau en zone de pâturage. La campagne d'échantillonnage a été réalisée en période humide en avril 2010.

En zone forestière, trois grands types de sol se succèdent depuis le haut du versant jusqu'au ruisseau. En haut de versant existe un type de sol latéritique rouge à forte tendance nodulaire. Dans la zone intermédiaire, les sols rouges cèdent la place à des sols jaunes nodulaires partiellement lessivés en surface. En revanche, les sols de la zone rivulaire correspondent à des sols hydromorphes sableux fortement réductiques. Les sols de la toposéquence en pâturage évoluent de sols jaunes cuirassés à des sols jaunes fortement nodulaires en zone de plateau. En revanche la zone de pente et la zone rivulaire sont caractérisées par des sols hydromorphes argileux présentant d'importants traits d'oxydoréduction, rédoxiques en mi-pente et réductiques dans le bas fond (Fig. II-2).

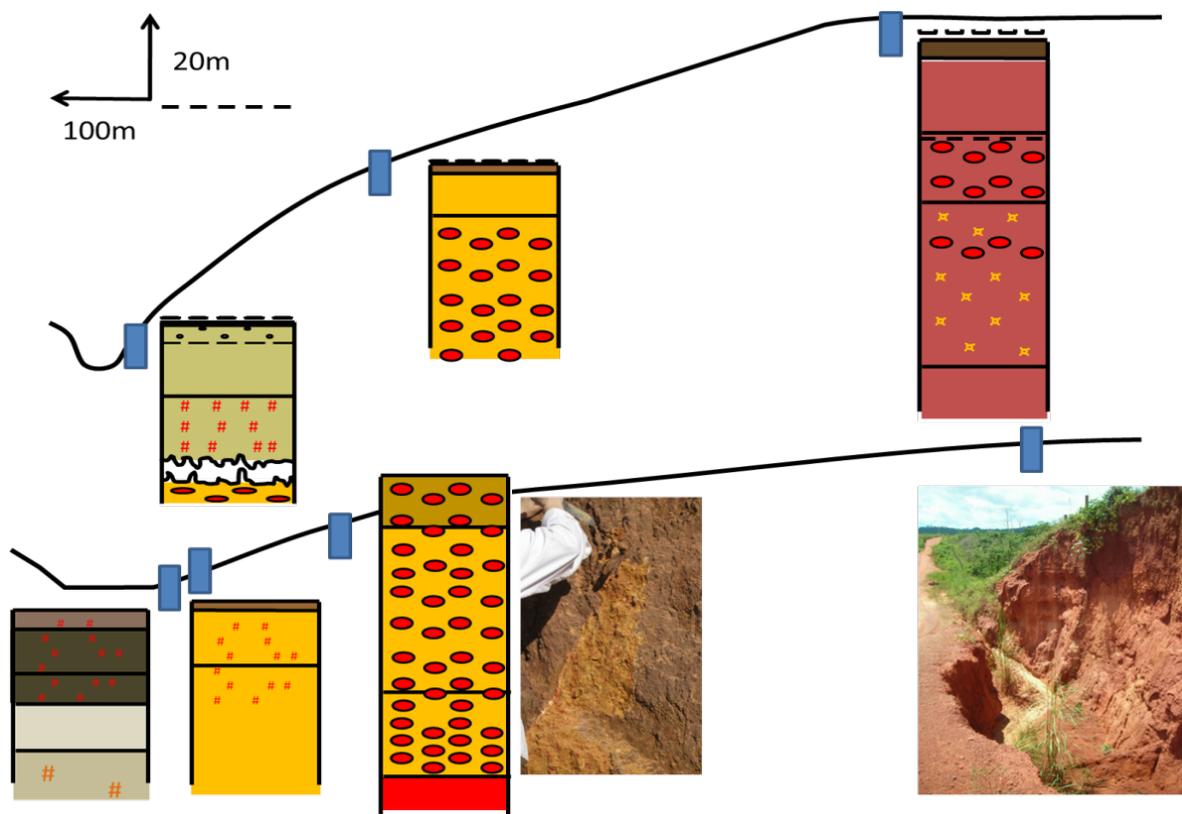


Figure II-2: Schémas récapitulatif des toposéquences de sols étudiés dans la région de Paragominas (Bassin versant du Rio Capim). En haut, il s'agit de la toposéquence en zone de forêt et en bas, la toposéquence en pâturage.

1.2.1 Sol « latéritique » rouge de forêt de haut de versant

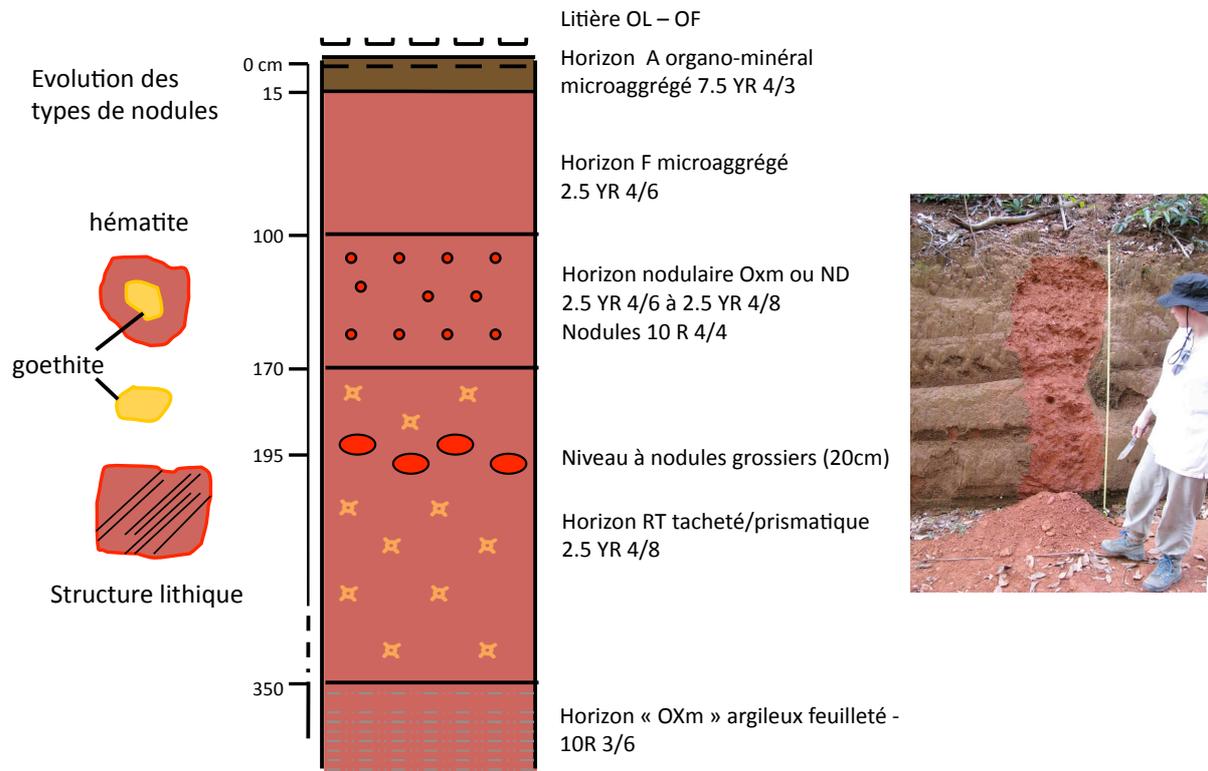


Figure II-3 : Profil du sol « latéritique » de forêt.

La litière est composée de deux couches : une couche OL (feuilles entières) et une couche OF (fragments de feuilles). L'horizon A, organo-minéral (0-15 cm), a une structure micro-agrégée ainsi que l'horizon ferrallitique F, sous-jacent (20-100 cm). On observe ensuite un horizon nodulaire (Oxm ou ND) à matrice à dominante argileuse (20% de sable fin) constitué essentiellement de nodules rouges hématitiques et goéthitiques à structure concentrique. La structure de cet horizon est polyédrique à prismatique. A la suite de celui-ci, on trouve un horizon réticulé RT (170-350 cm) tacheté avec une structure prismatique correspondant vraisemblablement au résultat du démantèlement d'un niveau cuirassé. Différents types de nodules existent dans cet horizon. On peut y voir notamment des nodules jaunes riches en goéthite noyés dans la matrice. Aux environs de 195 cm de profondeur existe dans cet horizon un niveau riche en gros nodules d'hématite et de goéthite dans lesquels on peut parfois reconnaître la structure laminée de la roche initiale. Enfin on distingue un dernier horizon, d'un rouge uniforme à structure prismatique qui évolue vers une structure en plaquettes en profondeur. Dans la nomenclature du référentiel pédologique, il est très difficile

d'attribuer un nom à cet horizon. En effet il semblerait que cette structure feuilletée résulte du démantèlement d'un niveau cuirassé et en ce sens nous avons choisi d'appeler cet horizon « OXm » en rapport avec l'ancien horizon pétroxydique présent à ce niveau avant son démantèlement.

Dans ce profil la couleur rouge est dominante (Fig. II-3 et Fig. II-4). Dans la nomenclature du référentiel pédologique français, ce sol peut être classé dans les FERRALITISOLS nodulaires. Suivant la classification internationale WRB de la FAO il s'agit Plinthic FERRALSOL.



Figure II-4 : Zone d'échantillonnage du sol latéritique.

1.2.2 Sol de mi pente sous forêt

Dans la zone de mi pente de la toposéquence située sous couvert forestier, existe un sol de couleur dominante jaune. L'échantillonnage jusqu'à une profondeur de 1,20 m nous a permis de mettre en évidence quatre horizons principaux. La figure II-5 présente leur succession en fonction de la profondeur.

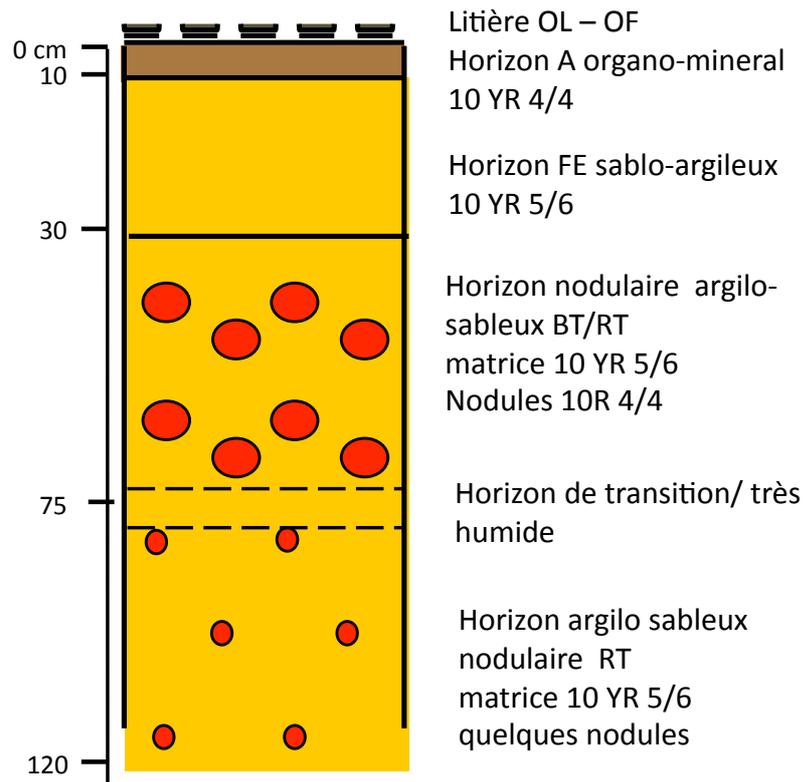


Figure II-5 : Profil de zone de mi pente en forêt.

La litière est composée de 2 couches OL et OF où la matière organique se dégrade assez vite. L'horizon organo-minéral (A) s'étend sur 10 cm de profondeur et surmonte un horizon ferrugineux FE sablo-argileux de couleur dominante jaune. Sous cet horizon FE se trouve un horizon plus argileux à dominante nodulaire qui peut être subdivisé en trois sous horizons distincts. Ces trois sous horizons se différencient simplement par la présence ou non de nodules et par la proportion et la taille de ces nodules et ont été nommés BT et RT. Entre ces deux horizons existe un horizon de transition très humide et ne contenant pas de nodule. Ce sol peut être classé dans les FERRUGINOSOL luviques cuirassés si l'on se fie au référentiel pédologique français. En revanche, dans la classification internationale, il s'agit d'un plinthic ACRISOL. Il est important de noter que la correspondance entre les deux classifications pour ce type de sol n'est pas parfaite.

1.2.3 Sol de bas de versant sous forêt

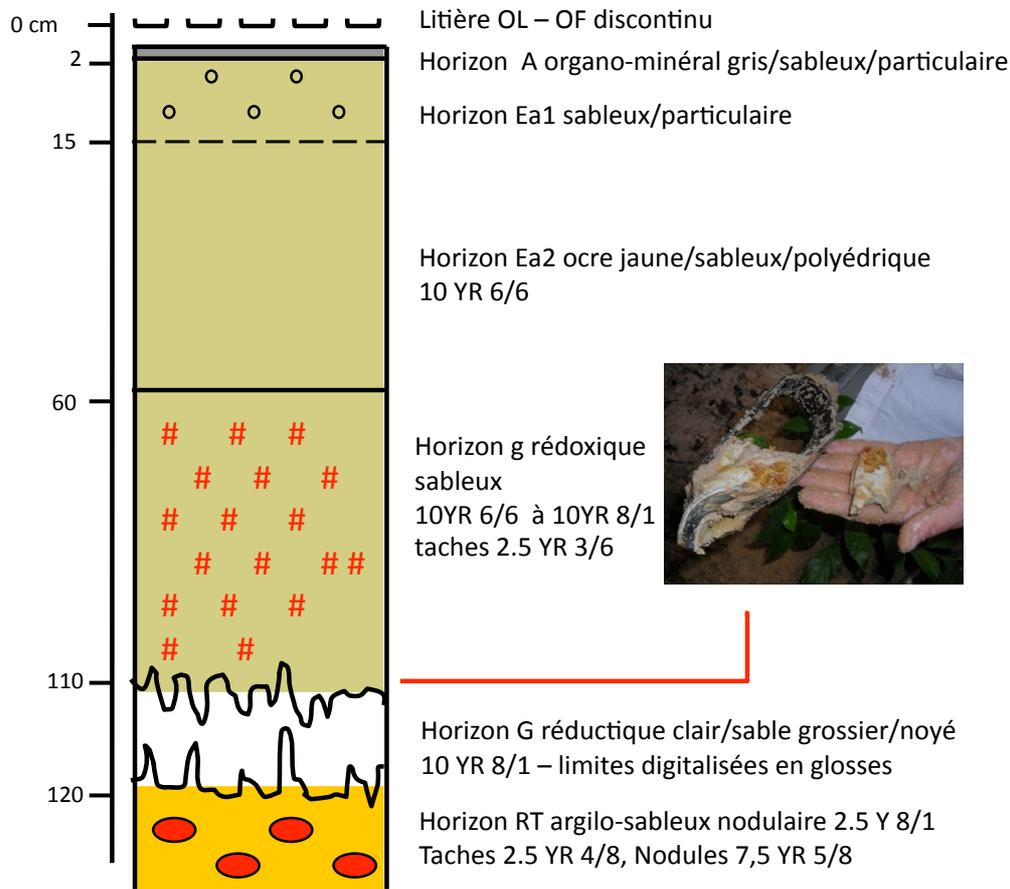


Figure II-6: Profil de sol de bas de versant sous forêt

Ce sol a été prélevé à environ 1,20 m sur la berge au-dessus du ruisseau. La litière est composée de deux couches, une couche OL et un début de couche OF où la matière organique se dégrade très vite. L'horizon A organo-minéral (0 à 2 cm) est très peu présent, de couleur gris, très humide avec une texture sableuse et une structure particulaire. En dessous de cet horizon se trouvent les horizons de perte de matière (E1, E2 et E3g) sableux évoluant de la coloration grise en surface à des couleurs ocre jaune avec des taches d'oxydoréduction en profondeur. E1 a une structure particulaire et une texture sableuse. De E2 à E3g, la couleur ocre s'affirme de plus en plus avec la profondeur et vers 40 cm la structure devient polyédrique à sous structure particulaire où l'on peut voir apparaître des racines et des traces d'argile. A partir de 60 cm, se distingue un horizon E3g où l'on observe de petites taches rouges d'oxydoréduction dont la proportion augmente avec la profondeur et passe ainsi de 5% de la matrice à 30 à 40% vers 90 cm de profondeur. Cet horizon correspond à un système

bariolé avec des taches de décoloration et probablement de réoxydation dues à un caractère hydromorphe qui lui aussi augmente avec la profondeur. Vers 120 cm on trouve ensuite un horizon réductique G à limites en glosses fortement digitalisées, composé majoritairement de sables grossiers qui correspond à une zone complètement engorgée en eau où tout est réduit et où l'on a des pertes d'argile (Fig. II-6). Enfin, au delà de 120 cm de profondeur on atteint un horizon bariolé de type réticulé, appelé RT qui correspond à un horizon bariolé et nodulaire de couleur blanche dominante pour la matrice. Celui-ci semble contenir des nodules riches en goethite et en hématite. On note aussi, dans ce dernier horizon, la présence de graviers de quartz recouverts d'oxydes. Dans ce profil, les horizons sableux semblent se former en partie aux dépens des horizons de types latéritiques profonds, en particulier vers 120 cm de profondeur mais les apports de colluvions sableux et le lessivage des argiles en surface ne peuvent pas être exclus. Ce sol peut être classé dans les REDUCTISOL dans le RP et dans les Albic GLEYSOL dans la classification internationale WRB de la FAO.

1.2.4 Sol de mi pente en zone de pâturage

Ce sol se situe à mi pente de la zone d'étude pâturée. Il s'agit d'un sol de type latéritique tronqué hydromorphe dont la teinte dominante est plutôt jaune comme le sol de mi pente en forêt (Fig. II-7).



Figure II-7 : Profil de sol de mi pente en zone de pâturage

Le sol de mi-pente dans la zone de pâturage présente tous les stigmates en surface d'un décapage par l'érosion impliquant une nature tronquée que nous prendrons en compte dans notre description et dans la détermination du nom du sol. L'horizon organo-minéral rédoxique (Ag) (0-10 cm) est un horizon brun, argileux, composé de beaucoup de matière organique ainsi que de taches de réoxydation de couleur rouge indiquant la présence temporaire d'eau dans le système. Ces taches constituent de réels marqueurs d'hydromorphie puisqu'elles correspondent à une réoxydation du fer induite par l'évacuation d'eau stockée temporairement. Sous cet horizon A se trouve un horizon FEg ocre majoritairement argileux et réoxydé. Cet horizon est subdivisé en deux unités différentes que nous avons choisi de nommer en relation avec leur forte teneur en argile et la présence de taches de réoxydation : BTg1 plutôt ocre et BTg légèrement plus rouge. Ces 2 sous horizons se distinguent par leur couleur et par la présence plus ou moins importante de taches de réoxydation. En effet, il apparaît que l'abondance de marques d'hydromorphie diminue avec la profondeur. Ce sol correspond donc à un STAGNOSOL colluvique dans la classification internationale WRB de la FAO et à un REDOXISOL colluvique tronqué selon de référentiel pédologique, avec un engorgement temporaire et des traces d'oxydoréduction qui apparaissent dès la surface.

1.2.5 Sol de bas de versant en zone de pâturage

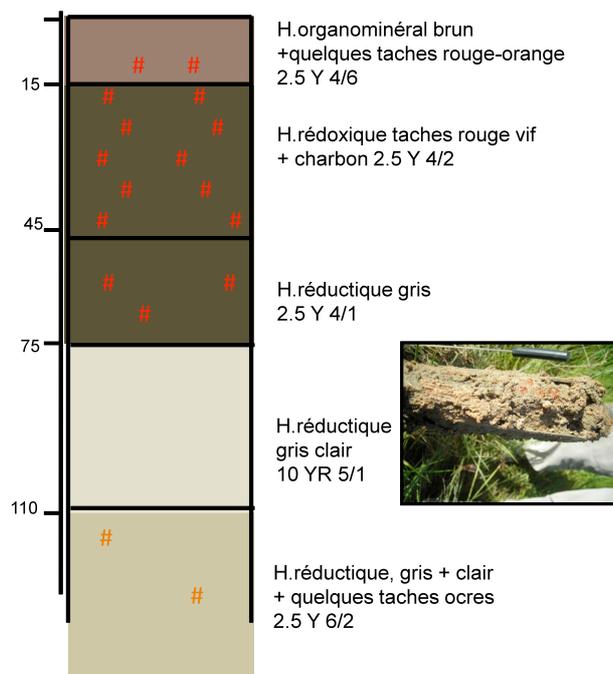


Figure II-8 : Profil de sol anthropisé de bas de versant en pâturage.

Ce solum de bas de pente est dans une situation propice aux apports par colluvionnement. L'horizon organo-minéral rédoxique (Ag) (0-15 cm) est un horizon brun, sablo-argileux à structure polyédrique présentant des nodules de cuirasse colluvionnés. Il est composé de beaucoup de matière organique ainsi que de traces de racines et de taches de réoxydation de couleur rouge vif. Cet horizon contient environ 60% d'argile et 40% d'un mélange de sable et de quartz. On distingue ensuite un horizon rédoxique (g) bariolé (15-45 cm), de couleur grise avec des taches orange et rouges d'oxydation. La fin de cet horizon présente en plus une forte présence de charbon et de matière organique. Cet horizon est composé de 60% d'argile et de 40% de quartz. Se présente ensuite un premier horizon réductique G1 (45-75 cm). Cet horizon de texture très argileuse est très humide, de couleur gris-vert avec moins de taches de réoxydation que les horizons précédents. Un deuxième horizon G2 (75-110 cm) sous-jacent gris clair présente des traces de méthane et le fer y est complètement réduit sous forme de Fe^{II} verte. Un peu plus en profondeur, on trouve une légère odeur de sulfure. L'horizon est composé de 20 à 30% de sable de quartz. Le dernier horizon, l'horizon G3, plus sec, est gris plus clair avec quelques taches ocre de réoxydation. Ce sol correspond donc à un sol hydromorphe avec un engorgement préférentiel permanent par le haut. Il s'agit d'un REDUCTISOL selon le référentiel pédologique français et d'un GLEYSOL Colluvic dans la WRB de la FAO (Fig. II-8).

1.3 Végétaux

Des prélèvements de végétaux représentatifs du milieu ont été réalisés (Fig. II-9). En forêt, différents organes, feuilles, tiges et racines, de plantes de stratégie de type I (dicotylédones et monocotylédones non graminées) de six espèces d'arbres adultes et juvéniles et une espèce herbacée ont été collectées. En pâturage en revanche, une plante herbacée de stratégie de type II (graminées), dominante en milieu pastoral a été prélevée. De retour au laboratoire, ces différentes plantes représentatives des bassins versants étudiés ont été identifiées avec l'aide d'un chercheur du Cirad et seront ensuite traitées pour les diverses analyses.

Six espèces d'arbres de stratégie de type I ont donc été identifiés tels que « *Mata mata* » plus connu sous le nom scientifique de « *Eischweileisa sp* », « *Mumbaca* » ou « *Astrocaryum gynacanthum* » plante vasculaire dominante de l'Etat du Para de la famille des *Arecaceae* (composée de tiges fines couvertes d'épines noirs et longues avec des feuilles de couleur vert sombre), « *Timborana* » (type d'Acacia) ou « *Piptadenia suavedeus* », « *Canela*

de *Jacamin* » ou « *Rinorea sp.* » de la famille des Violaceae, « *Angilan Pedra* » ou « *Hymenolobium petraeum* » de la famille des Fabaceae et « *Taxi* » ou « *Tachigali myrmecophile* » et également une espèce herbacée « *Calathea zingiberana* » ou « *Altissima* » représentatives de la forêt.

De la même manière, une espèce herbacée de stratégie de type II (graminées) dominante dans les pâturages a été identifiée sous le nom de « *Brachiaria* ».



Figure II-9 : Photographie de la végétation caractéristique respectivement de la forêt primaire (à gauche) et de la zone de pâturage (à droite).

2 Méthodes d'analyses des échantillons

2.1 Eaux de ruisseaux

2.1.1 Analyses chimiques

2.1.1.1 Mesures de concentrations à l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

Pour obtenir la composition chimique en éléments dissous totaux contenus dans les échantillons filtrés, aucune attaque n'est nécessaire, il suffit de diluer une aliquote de chaque échantillon dans une matrice HNO₃ bi distillé 2%, de façon à ne pas dépasser une concentration de 0,5 g/L. Avant l'analyse, un volume connu d'une solution enrichie en Indium et Rhénium (In/Re) de concentrations connues est ajouté à la solution et sera utilisé par la suite comme standard interne. Les échantillons sont alors prêts à être analysés par ICP-

MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) quadripolaire pour une analyse multi-élémentaire.

La spectrométrie de masse vise à quantifier les composants d'un mélange (liquide, solide ou gazeux) dans une solution avec une grande sensibilité et une limite de détection de l'ordre du ppt. La mesure des concentrations s'est effectuée sur l'Agilent 7500, ICP-MS quadripolaire (i.e., le champ électrique est induit par 4 électrodes) doté d'un collecteur simple (i.e., une seule masse est mesurée à la fois).

L'échantillon liquide est aspiré dans un micronébuliseur qui va pulvériser en micro gouttelettes la solution dans un flux d'argon. Une partie des gouttelettes est ensuite entraînée dans un plasma d'argon (dont la température est comprise entre 5000 et 10000°C) qui vaporise, atomise et ionise l'échantillon. Une fois l'échantillon transformé en faisceau d'ions, le spectromètre de masse va extraire les ions du plasma à travers deux cônes délimitant une zone de vide où se fait la séparation des ions. Le faisceau d'ions ainsi formé passe ensuite à travers des fentes dont la largeur va modifier la résolution en masses mesurables. Dès la sortie des cônes, le faisceau est accéléré et dévié par champ électromagnétique, délivrant une trajectoire spécifique à chaque espèce ionique de charge et de masse donnée. Le détecteur, placé en fin de trajectoire, reçoit le signal de l'espèce ionique et permet de quantifier l'abondance de cette espèce ionique qui est proportionnel à sa concentration dans la solution analysée.

Grâce à une gamme d'étalons, la concentration des éléments dans l'échantillon est déterminée. Les principales limites de cette technique d'analyse sont: les effets de matrice, une stabilité du signal qui varie au cours du temps et les interférences sur les éléments causées par l'argon et la matrice de l'échantillon. L'Agilent 7500 de l'OMP est doté d'une cellule de collision qui, par injection d'He gazeux, va filtrer une partie des ions polyatomiques formés susceptibles de constituer des interférences pour les masses à mesurer et donc limiter le taux d'interférences générées en contrepartie d'une baisse de la sensibilité.

Les concentrations sont de l'ordre du ppm et les incertitudes sur les mesures d'un élément sont en moyenne de 2 à 15 % selon sa concentration dans l'échantillon. Lorsque l'incertitude sur la mesure d'un élément est supérieure à 15 %, les concentrations obtenues pour cet élément ne sont pas exploitables.

2.1.1.2 Chromatographie

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation analytique en fonction de l'hydrophobicité pour mesurer les concentrations en anions majeurs. Il s'agit ici d'un DIONEX ICS 2000. Les éléments analysés sont F, Cl, SO₄, PO₄ et NO₃.

L'échantillon à analyser est poussé par un liquide (appelé phase mobile) dans une colonne remplie d'une phase stationnaire de fine granulométrie qui permet de séparer les différents anions par interactions entre échantillon et phase stationnaire.

2.1.1.3 Dosage du Carbone Organique Dissous (COD)

Le principe de la mesure est une oxydation thermique après une étape de décarbonatation. L'appareil utilisé est un analyseur *Shimadzu TOC-V_{CSN}*, muni d'un passeur *ASI-V* et d'un logiciel *TOC-Control V*.

L'échantillon liquide à doser est acidifié, les ions carbonates et bicarbonates sont ainsi transformés en dioxyde de carbone dissous, ils sont ensuite éliminés par bullage d'air. L'échantillon est injecté automatiquement dans un tube en quartz rempli d'un catalyseur chauffé à 680°C qui permet de transformer le carbone organique dissous en CO₂. Le CO₂ est ensuite transporté par le gaz vecteur (air pur) vers le détecteur infrarouge.

2.1.1.4 Mesures des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène

Les mesures des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans les échantillons d'eaux ont été obtenues à l'Université de Brasilia. Les compositions isotopiques en oxygène ont été réalisées après rinçage à l'hélium et réaction à l'acide phosphorique concentrée. Le CO₂ libéré est alors analysé par spectromètre de masse Delta V Plus connecté à un système d'entrée du gaz, afin de déterminer les compositions isotopiques en oxygène. Quant aux isotopes d'hydrogène, ils sont analysés après réaction avec du trioxyde de chrome (CrO₃) à haute température, par un spectromètre Delta V Plus relié à un système d'introduction d'hydrogène de l'appareil. Toutes les compositions isotopiques en oxygène et hydrogène d'un échantillon sont présentées sous la notation delta $\delta^{18}\text{O}$ et δD , exprimée en ‰ par rapport au matériau de référence certifié nommé SMOW standard. Durant les sessions analytiques, la performance de l'appareil et des mesures sont évalués par mesures répétitives des matériaux de référence internationales certifiés (VSMOW, GISP et SLAP) fournis par l'IAEA (International Atomic

Energy Agency). Les matériaux de référence ont donné des différences de ~ 1‰ pour δD et ~ 0,2‰ pour $\delta^{18}O$ par rapport aux valeurs certifiées.

2.2 Echantillons de sols

2.2.1 Traitement des échantillons

Avant tout traitement, les échantillons de sols prélevés sont séchés en laboratoire sous une hotte à flux laminaire puis à l'étuve à 50°C avant les différentes étapes de préparation des échantillons en vue des analyses.

2.2.1.1 Tamisage des échantillons

Cette première étape consiste à passer l'échantillon sec et préalablement désagrégé dans un tamis de 2 mm pour séparer la fraction fine, majoritairement argileuse, de la fraction grossière (graviers, nodules, racines et autres concrétions). Pour l'ensemble des échantillons, les % massiques d'éléments grossier ont été estimés.

2.2.1.2 Quartage

Le quartage a été effectué à l'aide d'un quarteur. Le matériel est tout d'abord nettoyé à l'éthanol et à l'eau distillée, puis l'ensemble de l'échantillon du sol (fraction fine) est versé dans l'appareil une première fois. Une des deux moitiés de sol est récupérée et reversée dans l'appareil. On obtient alors $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de fraction fine.

2.2.1.3 Broyage

Le broyage se fait dans un broyeur mécanique en agate préalablement nettoyé au sable de Fontainebleau, à l'éthanol et à l'eau distillée. Une fois le broyeur sec on peut broyer l'échantillon ($\frac{1}{4}$ de la fraction fine préalablement quartée) pendant une période de 2 à 15 minutes selon le type de broyeur.

En parallèle, certains nodules prélevés dans les horizons nodulaires des différents types de sol ont été sélectionnés et préparés en sections polies dans le but d'être analysés à la microsonde électronique.

2.2.2 Attaque des échantillons de sols

Deux types d'attaques totales, réalisés en salle blanche, ont été nécessaires afin d'obtenir la composition chimique en éléments souhaités contenus dans les sols échantillonnés.

2.2.2.1 Attaque au micro-onde en milieu acide

Une aliquote de 100 mg d'échantillon de sol est introduite dans un liner puis attaquée avec différents acides. Sont donc ajoutés successivement 9 ml d'acide nitrique (HNO_3) bi distillé, 3 ml d'acide fluorhydrique supra pur Merk(HF) et 2 ml d'acide chlorhydrique bi distillé (HCl) à l'aide d'une micro pipette sous la hotte aspirante. Les différents liners sont ensuite placés dans le retord du four à micro-ondes puis on le laisse tourner pendant 30 minutes à 150°C et 1600W et enfin reposer toute la nuit. Au cours d'une attaque 10 échantillons de sol sont traités, ainsi qu'un standard, ici SJS (San Joaquin Soil), choisi en fonction de la quantité de matière organique présente dans les sols que l'on veut étudier et un blanc.

Le lendemain, si l'attaque a été complète (absence de particules), à l'aide d'une micropipette toute la solution obtenue est récupérée (même dans le bouchon) dans un savigillex préalablement nettoyé selon le protocole de la salle blanche à l'acide concentré pour chaque échantillon. La solution est alors évaporée et le résidu est séché sur plaque. Les résidus sont ensuite pesés puis repris dans 1 ml de HNO_3 bi distillé puis complétés avec de l'eau ultra pure milli-Q jusqu'à 20 ml.

Après dilution adéquate de la solution obtenue, les échantillons sont finalement analysés par ICP-OES pour obtenir les concentrations en fer (Fe), aluminium (Al), magnésium (Mg) et en manganèse (Mn) dans les sols.

2.2.2.2 Attaque en milieu alcalin

Une aliquote de 100 mg d'échantillon de sol est introduite dans un creuset avec 600 mg de fondant, généralement constitué de tétraborate de lithium ou d'un mélange de tétra et méta-borate de lithium. Le protocole de la fusion est simple. Les creusets sont chauffés pendant 8 minutes à 1000°C dans un fluxeur, puis les billes obtenues sont récupérées et déposées dans des piluliers. Afin de récupérer les petites gouttelettes restantes, les creusets

sont remplis d'HNO₃ 10% bi distillé pour les dissoudre. Chaque pilulier est alors rempli à moitié avec de l'HNO₃ 10% bi distillé que l'on complétera par la suite pour obtenir une dilution de 1500. A chaque fusion, 5 échantillons de sol et un blanc ou un standard sont attaqués. L'analyse suivante est donc réalisée avec le blanc ou le standard n'ayant pas été analysé lors de la première fusion.

Après dilution adéquate, d'environ 7500 pour que le pourcentage d'HNO₃ dans la solution soit égal à 2, les échantillons sont analysés par ICP-OES afin d'obtenir la concentration en silice totale (Si) dans les différents sols étudiés.

2.2.3 Caractéristiques physiques et minéralogiques

2.2.3.1 Mesures du pH et de la conductivité

Le pH et la conductivité d'un sol se mesurent dans l'eau sur la partie non broyée. Pour ce faire, il suffit de peser 2g de chaque échantillon de sol dans 5ml d'eau milli-Q, de bien agiter et laisser décanter pendant 2 heures. Après avoir étalonné le pH-mètre, les mesures sont effectuées dans le surnageant un certain nombre de fois et sont validées lorsqu'on obtient deux mêmes valeurs de pH consécutives. De la même façon, la conductivité est mesurée après avoir étalonné le conductimètre et en réalisant un nombre nécessaire de mesures pour valider la valeur mesurée.

2.2.3.2 Diffractions des Rayons X

La caractérisation des différents minéraux présents dans les sols étudiés, par diffraction des rayons X (DRX) se fait à l'aide d'un goniomètre G 3000 INEL. Cet appareil est équipé d'une diode Si(Li) et d'une anticathode en cuivre (longueur d'onde moyenne de la raie : $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). L'appareil mesure l'intensité des rayons diffractés selon leur direction. Les demi angles de déviation (ou diffraction : θ) sont ensuite convertis en distances inter réticulaires (d) par la loi de Bragg : **$2d \cdot \sin \theta = n \lambda$** .

avec : λ : longueur d'onde des rayons X

d : distance inter réticulaires,

θ : demi angle de déviation

n : ordre de diffraction

Les pics sont ensuite pointés manuellement et caractérisés à l'aide d'une base de données JCPDS (Powder Diffraction File) mis à disposition par le Centre International des Données de Diffraction (ICDD).

Une simple analyse de diffraction des argiles ne permet pas d'obtenir un résultat intéressant : les phases cristallines en elles-mêmes ne sont pas différentes d'une argile à l'autre et du fait de la structure en feuillets, l'argile s'oriente lorsqu'on la dépose sur une lame de verre. Cette orientation préférentielle gêne l'analyse.

Pour différencier les argiles en lames orientées, divers traitements sont alors effectués au laboratoire, visant à modifier l'espace inter-feuillets : i) gonflement sous vapeur d'éthylène glycol, ii) chauffage à 490°C. En effectuant une analyse diffractométrique complète et en suivant l'évolution des pics de diffraction aux faibles angles selon le traitement effectué, il est possible de reconnaître l'argile en mettant en évidence la variabilité de l'équidistance interfoliaire.

2.2.3.3 Microsonde

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Si la phase minérale observée est pure, l'identification du minéral est possible. Des sections de nodules sont placées dans une lentille de résine et polies avant d'être observées au microscope polariseur afin de sélectionner des zones d'intérêt pour effectuer l'analyse sous microsonde électronique.

L'appareil utilisé est un microanalyseur à sonde électronique Cameca SX50 qui comprend une colonne et une chambre d'analyse ainsi que cinq spectromètres. Au sommet de la colonne, une source d'électron pour des tensions de 1 à 150kV émet un faisceau qui frappe l'échantillon en un point précis. Les atomes de la zone pointée passent alors à l'état excité avec émission de rayonnement X. Les spectromètres récupèrent les rayonnements X dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome émetteur. Le processus analytique est piloté par informatique et une caméra permet d'aligner le faisceau d'électrons sur la zone ciblée avec précision.

Pour ensuite pouvoir obtenir des résultats quantitatifs, on va comparer le matériau à analyser avec des témoins dont la composition a été déterminée par d'autres techniques analytiques. Le but est d'obtenir la composition chimique du matériau.

2.2.4 Analyses chimiques

2.2.4.1 Mesures à l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

Ce type de spectromètre (Horiba Jobin Ultima 2) est utilisé pour le dosage des cations majeurs en solution acide. Son principe repose sur la mesure de raies d'émissions d'une série d'ondes électromagnétiques caractéristiques de chaque élément suite à la nébulisation puis l'ionisation et l'excitation des ions d'un échantillon liquide dans un plasma d'argon (6000-8000°C). Lors du retour à l'état stable, chaque élément émet un rayonnement propre dont l'intensité et la longueur d'onde sont mesurées. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément selon sa hauteur, calibrée par la mesure de solutions standard multi-élémentaires préparées à quatre concentrations différentes. Les éléments analysés sont Fe, Al, et Si. Le troisième étalon est analysé en fin de séquence analytique afin de vérifier qu'il n'y est aucune variation de la droite de calibrage au cours des mesures. La limite de détection du spectromètre est de l'ordre de 0,1 ppm et l'incertitude sur la mesure est inférieure à 5%.

2.2.4.2 Détermination du pourcentage en carbone total (C total)

Le principe du dosage du carbone particulaire total des échantillons solides repose sur une oxydation des composés organiques contenus dans l'échantillon par combustion sous flux d'oxygène et dosage du CO₂ ainsi produit. La combustion de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un four à induction (T = 850°C) où circule un courant d'oxygène. Le carbone oxydé est alors détecté et mesuré par spectrométrie IR non dispersive ($\lambda_{\text{CO}_2} = 4,3\mu\text{m}$). Un four à catalyse (mélange Cu/Pt) permet de transformer le CO produit par combustion en CO₂.

Les teneurs en C total dans les échantillons de sol sont déterminées après analyse de blancs et de standards (Horiba Carbon/Sulfur analyzer EMIA-320V ®). Une aliquote d'environ 200 mg de chaque échantillon est introduite dans un creuset avec un mélange de trois fondants (1g de fer, 1,5g de tungstène et 4 à 6 billes d'étain). Les creusets sont alors chauffés à 1000°C dans l'appareil. Les courbes traduisant le pourcentage en C total sont obtenues au fur et à mesure de l'analyse. Dans le cadre de cette étude les teneurs en C total dans nos échantillons peuvent être attribuées à du carbone organique ou du charbon (pas de contribution de carbonates).

3 Mesures des rapports isotopiques en fer: préparation des échantillons et principe du MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)



Figure II-10: Photographie du MC-ICP-MS Thermofinnigan Neptune du laboratoire GET (Toulouse).

Toutes les mesures de rapports isotopiques présentées dans cette étude ont été réalisées par MC-ICP-MS Thermofinnigan Neptune (Fig. II-10). La plus grande partie des analyses a été conduite au Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (~80%). Le reste des échantillons a été analysé au Laboratoire de Géochronologie de l'université de Brasilia (Brésil) et au Laboratoire de Géochimie et Métallogénie de l'Ifremer (Brest). Dans les trois cas le spectromètre utilisé et les conditions d'analyses sont identiques.

3.1 Préparation des échantillons

La concentration en Fe dans chaque échantillon est requise en amont de la mesure de sa composition isotopique, afin d'estimer la quantité (en μg) de Fe présente dans l'échantillon et connaître ainsi le volume d'eau à évaporer pour avoir suffisamment de Fe en solution et permettre de mesurer la même quantité d'échantillon que de standard lors des analyses isotopiques.

Deux séries d'attaques acides sur plaque à 120°C sont réalisées selon le type d'échantillon, liquide (échantillons d'eau ou de solution de sol) ou sous forme de poudre (échantillons de sols ou de végétaux).

3.1.1 Echantillon liquide

Un protocole d'évaporation et d'attaque a été établi en plusieurs étapes :

- 1) Peser le savillex vide
- 2) Peser le volume d'échantillon d'eau à évaporer pour obtenir une quantité de Fe suffisante dans le savillex
- 3) Evaporer l'échantillon d'eau sur plaque à 120°C
- 4) Avant évaporation complète, transférer le volume restant d'eau dans un savillex de plus petite taille (7 ml ou 15 ml)
- 5) Après évaporation complète, ajouter 1 ml de H₂O₂ Suprapur et laisser agir une nuit à température ambiante (savillex fermé) pour oxyder la matière organique
- 6) Ajouter 1 ml de HNO₃ bi distillé et laisser agir une nuit sur plaque à 100°C (savillex fermé)
- 7) Evaporer la solution sur plaque à 100°C
- 8) Après évaporation complète, ajouter 1 ml de HF Suprapur + 0,5 ml de HNO₃ bi distillé et laisser agir une nuit sur plaque à 80°C (savillex fermé)
- 9) Evaporer la solution sur plaque à 100°C
- 10) Après évaporation complète, ajouter 0,6 ml de HCl bi distillé + 0,3 ml de HNO₃ bi distillé et laisser agir une nuit sur plaque à 120°C (savillex fermé)
- 11) Evaporer la solution sur plaque à 100°C
- 12) Après évaporation complète, ajouter 2 ml de HCl 6N et laisser agir une nuit sur plaque à 80°C (savillex fermé)
- 13) Evaporer à 100°C puis reprendre le résidu dans 0,5 ml de HCl 6N
- 14) Prêt pour la chromatographie échangeuse d'ion avant analyse au MC-ICP-MS

3.1.2 Echantillon sous forme de poudre

- 1) Attaque acide au micro-onde (voir chapitre « attaque échantillon de sol »)
- 2) Evaporation sur plaque à 120°C de la totalité ou d'un aliquote de solution (selon la quantité de Fe)

- 3) Ajout de 2ml de HCl 6N sur plaque à 120°C (1 jour)
- 4) Evaporation sur plaque à 100°C
- 5) Ajout de 2,5ml de HCl 6N
- 6) Prêt pour la chromatographie échangeuse d'ion avant analyse au MC-ICP-MS

Les échantillons subissent une étape de purification sur résines échangeuses d'ions en amont de toutes mesures de la composition isotopique du Fe sur MC-ICPMS. Cette ultime étape de chromatographie est destinée à séparer le fer des autres éléments qui seraient encore présents dans l'échantillon prétraité, grâce à une résine anionique BioRad AG1-X4 (200-400 mesh) en milieu acide selon le protocole détaillé dans Poitrasson et Freydier (2005).

Les colonnes sont fabriquées grâce à un Téflon thermorétractable (diamètre interne de 4 mm et longueur de 11 cm), puis sont remplies de ~0,5 ml de résine et stockées dans une solution de HCl 0,05N. Une première phase de préparation des colonnes consiste à laver la résine ainsi que les colonnes avec 5 ml HCl 0,05N, 5 ml HCl 6N, 5 ml HCl 0,05N et enfin le conditionnement de la résine avec 1 ml HCl 6N est réalisé avant la chromatographie.

La chromatographie se déroule alors en plusieurs étapes. Un volume de 0,5 ml de solution est chargé dans la colonne, puis 3 ml HCl 6N sont nécessaires pour élué la matrice (les éléments non désirés) et enfin le fer est élué avec 2 ml d'HCl 0,05N.

Après la chromatographie la solution récupérée est évaporée sur plaque à 120°C, et selon la concentration en fer, 2 à 5 ml de HCl 0,05N permettent la dilution et la dissolution du résidu de fer. Les blancs de chimie, ou les blancs de chromatographie subissent le même protocole mais seulement 1 ml de HCl 0,05N est ajouté après évaporation.

Cette étape de purification des échantillons est nécessaire afin d'éliminer au mieux les interférences sur le fer et éviter les effets de matrice lors de l'analyse.

Les mesures isotopiques sont alors réalisées grâce au MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) Neptune Thermofinnigan après cette étape de purification.

3.2 Principe du MC-ICP-MS

Le Neptune est un spectromètre de masse à double focalisation qui permet de faire des mesures en haute résolution de masse en mode multicollection. La multicollection consiste à mesurer plusieurs masses simultanément, ce qui permet de s'affranchir d'une variation de comportement de la machine entre deux mesures de masses successives comme l'effectue un simple collecteur, et améliore donc la précision. Son principe repose sur la séparation physique d'isotopes au sein d'un faisceau ionique par l'association d'un filtre en énergie (Electrostatic Analyser, ESA) et d'un aimant de masse placé derrière le ESA (Fig. II-11).

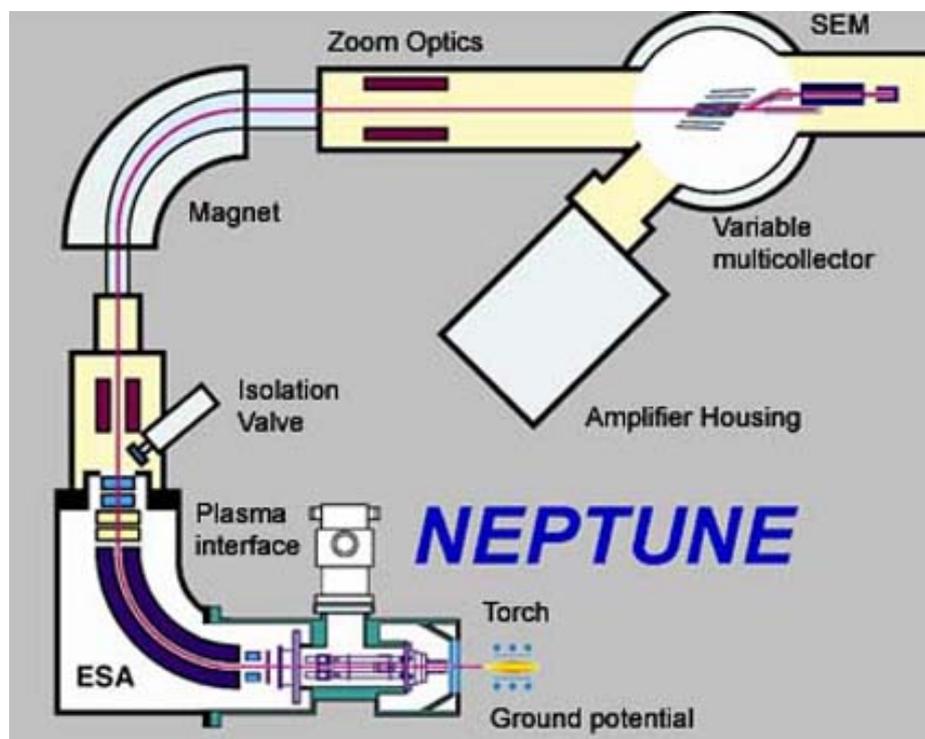


Figure II-11 : Représentation schématique du MC-ICP-MS Neptune de Thermofinnigan

L'échantillon liquide est introduit dans le Neptune sous forme de spray par un nébuliseur PFA ayant un débit d'environ 50 à 100 $\mu\text{l}/\text{min}$. Ce nébuliseur est relié à un système d'introduction stable (SIS) ou un désolvateur (Apex utilisé comme système pour améliorer la sensibilité de l'instrument pour des échantillons ayant des faibles teneurs en fer tout en atténuant l'intensité des interférences polyatomiques, e.g. Schoenberg et von Blanckenburg, 2005) dans lequel des microgouttelettes vont être créées. Sous un flux d'argon constant, la fraction la plus fine de l'aérosol atteint la torche à plasma d'argon dans laquelle le mélange échantillon/argon est ionisé. A la sortie de la torche à plasma, la dispersion des ions est trop importante pour obtenir une bonne séparation des isotopes à l'aide de l'aimant seul. Le ESA

en amont permet une première déviation des ions en fonction de leur énergie cinétique. Les ions sont ensuite déviés une nouvelle fois dans le secteur magnétique en fonction de leur rapport masse/charge entraînant un chemin variable des isotopes en fonction de leur masse. A la sortie de l'aimant, le faisceau ionique est divisé en autant de sous-faisceaux qu'il y a d'isotopes et ayant une trajectoire propre. Une fois séparés, les isotopes sont recueillis dans des cages de Faraday générant un signal électrique amplifié permettant la détermination de leur abondance relative. Le Neptune dispose de neuf cages de Faradays (huit mobiles de part et d'autre d'une cage centrale fixe) et 8 compteurs d'ions, il est donc possible de mesurer neuf masses simultanément (Tableau II-1). Grâce à ce système il est possible de mesurer des rapports isotopiques justes et précis et nos conditions de mesure s'articulent autour d'un signal stable de l'ordre de 20V sur le ^{56}Fe et au moins 300mV sur le ^{57}Fe en moyenne résolution pour une solution standard de fer à 1 ppm analysée en continu et utilisée pour optimiser la stabilité de la machine et l'intensité du signal (en condition de plasma humide, sans Apex) (e.g. Poitrasson et Freydier, 2005).

Tableau II-1 : Configuration des cages utilisées pour les mesures en haute résolution, les abondances naturelles relatives des isotopes pour chaque élément sont données entre parenthèses.

Masse	53	54	56	57	58	60	61
Eléments mesurés		Fe (5.8%)	Fe (91.72%)	Fe (2.2%)	Fe (0.28%)		
Elément corrigeant du biais de masse					Ni (68.08%)	Ni (26.22%)	Ni (1.14%)
Interférences	Cr (9.5%)	Cr (2.37%)					
Configuration des cages de Faraday	L4	L2	L1	H1 ou C	H2	H3	H4

La réussite d'une mesure de la composition isotopique du Fe dépend de la qualité des traitements chimiques, mais aussi de la qualité de l'analyse elle-même. La justesse et la précision des mesures de la composition isotopique du Fe dépendent au total de 4 conditions analytiques : i) le rendement des traitements chimiques doit être élevé pour avoir une quantité d'éléments suffisante à la mesure (et s'affranchir des possibles fractionnements isotopiques lors de la chimie (voir iii)), ii) le blanc doit être négligeable, iii) on ne doit pas avoir de fractionnement des isotopes du fer, ni pendant les traitements chimiques ni pendant la mesure,

ou avoir un moyen précis de le corriger, et iv) la matrice ainsi que les interférences isobariques (^{54}Cr et ^{58}Ni pour le Fe) doivent être éliminées ou corrigées très précisément.

Les interférences isobariques provenant d'éléments voisins ($^{54}\text{Cr}^+$ sur ^{54}Fe et $^{58}\text{Ni}^+$ sur ^{58}Fe) sont principalement éliminées au cours de la chimie. Les traces restantes de Cr et Ni sont corrigées par mesures simultanées du ^{53}Cr et ^{60}Ni grâce à la multicollecion. Ils nous permettent d'estimer le ^{54}Cr et ^{58}Ni en utilisant les abondances naturelles et aussi le biais de masse et donc de corriger les interférences isobariques du $^{54}\text{Cr}^+$ sur ^{54}Fe et $^{58}\text{Ni}^+$ sur ^{58}Fe lors des mesures isotopiques. Il existe d'autres interférences polyatomiques provenant de l'argon dû au plasma ($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ sur $^{54}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur $^{56}\text{Fe}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sur $^{57}\text{Fe}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ sur $^{58}\text{Fe}^+$) qui sont traitées par la mesure en haute résolution (Fig. II-12).

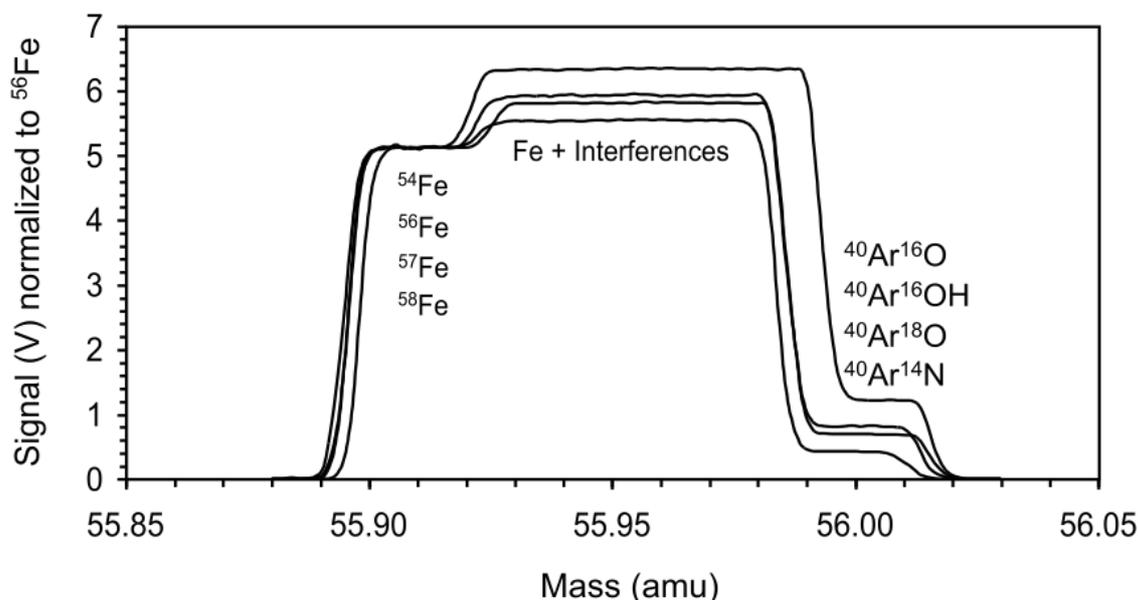


Figure II-12 : Balayage de masse réalisé avec le Neptune montrant à gauche le signal des différents isotopes du fer, au milieu les isotopes ainsi que les interférences et enfin à droite seulement les interférences polyatomiques. Les rapports isotopiques sont mesurés sur le plateau à gauche où il n'y a pas d'interférences. (Weyer et Schwieters, 2003)

Avant toute analyse, au cours des réglages de la sensibilité et de l'intensité, il faut s'assurer de deux choses ; que le plateau soit suffisamment grand afin d'avoir une plus grande justesse et précision sur les mesures isotopiques et également d'avoir une bonne résolution de masse qui correspond au pouvoir de résolution du spectromètre, c'est à dire sa capacité à différencier et séparer le faisceau de l'isotope recherché de ses faisceaux interférents pour

qu'ils ne soient pas collectés dans la même cage. La résolution de masse s'exprime selon le rapport suivant (équation II.1):

$$R_{\text{masse}} = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{Equation (II.1)}$$

avec m correspondant à la masse du pic de l'isotope considéré (en uma, unité de masse atomique, calculée en milieu de plateau où il n'y a pas d'interférences) et Δm correspondant à la différence entre la masse à 5% de la hauteur du pic et la masse à 95% de la hauteur du pic (Fig. II-13). La résolution de masse doit être supérieure à 6500 en moyenne résolution, le plateau doit avoir une valeur minimum de 140 ppm et le signal doit être inférieur à 50V sur le ^{56}Fe (car la capacité maximale de la cage de faraday est de cet ordre) et supérieur à 300mV sur le ^{61}Ni afin d'optimiser les conditions d'analyse et de résoudre correctement les problèmes liés aux interférences polyatomiques.

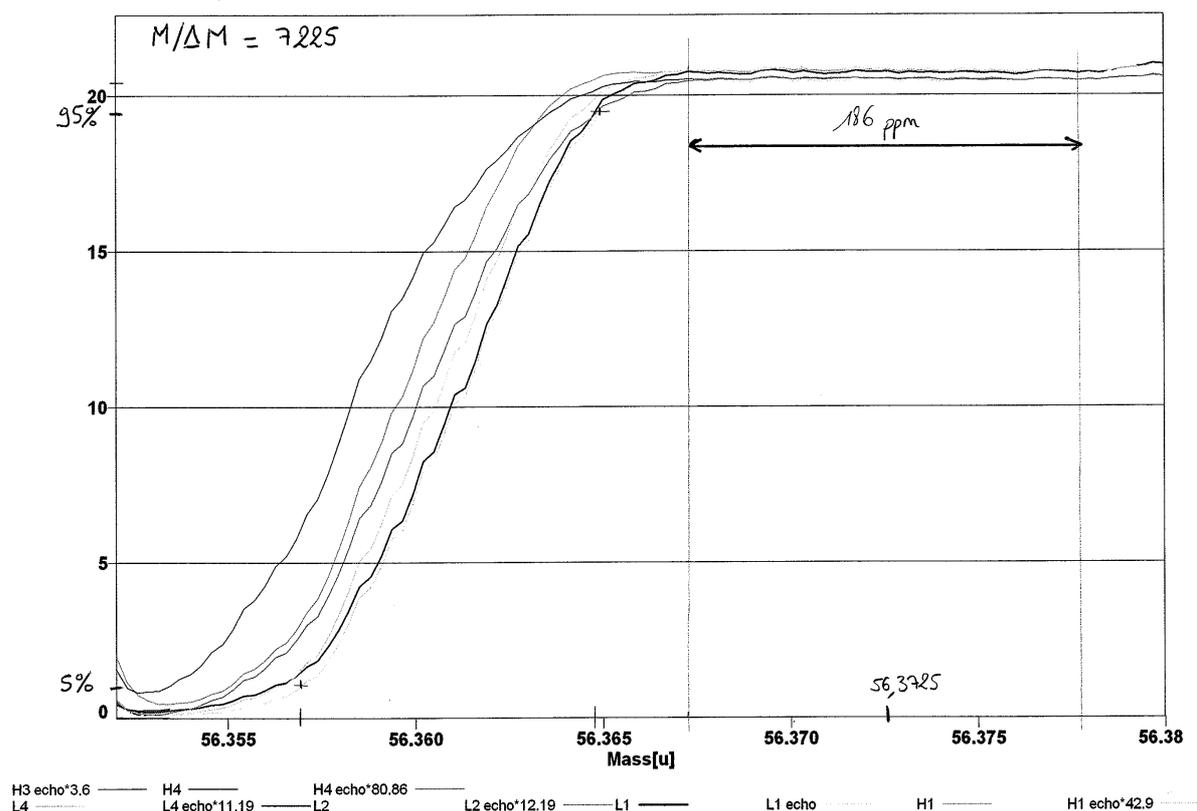


Figure II-13 : Scan réalisé avec une solution de Fe, Cr et Ni à 1 ppm grâce au système SIS-cônes X en réalisant un seul balayage pour mesurer la valeur du plateau (186 ppm) et de la résolution de masse ($M/\Delta M = 7225$).

Le Neptune dispose de trois fentes d'entrée du faisceau d'ion situées avant le ESA qui permettent de réaliser des analyses avec trois résolutions de masses différentes selon la largeur de la fente (250, 50 et 25 μm). Le choix de la fente d'admission modifie « mécaniquement » la valeur de R. Plus la largeur de la fente est fine, plus la résolution de masse est grande ceci au détriment de la qualité de l'optimisation de la sensibilité du signal. Dans le cas présent, les fentes de haute et moyenne résolutions sont utilisées pour séparer correctement les pics des isotopes du fer de leurs interférences.

3.3 Corrections du biais de masse

Le biais de masse est le fractionnement isotopique produit par l'instrument. Il dépend des réglages de la machine, des composants de la matrice et de la pureté globale de l'échantillon. Il varie lentement durant les analyses et il est donc facilement corrigé sur une

période courte grâce à l'encadrement par des standards. Les variations mesurées pour le standard sont uniquement dues aux variations du biais de masse et non aux effets de matrice.

Trois techniques existent pour corriger le biais de masse.

3.3.1 Encadrement avec des standards (SSB)

Le biais de masse de la machine peut être corrigé en normalisant les rapports par la composition isotopique en fer moyenne d'un standard. Cette technique consistant à analyser un standard isotopique (ici l'IRMM-14) avant et après chaque échantillon est la plus répandue (Belshaw et al., 2000, Walczyk et von Blanckenburg, 2002 ; Beard et al., 2003a) et qualifiée de « standard sample bracketing » (SSB). Cette technique d'encadrement qui analyse blanc / IRMM-14-1 / blanc / échantillon 1 / blanc / IRMM-14-1 / blanc, etc, permet de neutraliser la dérive du biais de masse (Fig. II-14). Cette méthode d'encadrement considère que le biais de masse de l'échantillon est égal à la moyenne des biais de masse des 2 standards qui l'encadrent.

La figure II-14 représente les mesures effectuées (200 analyses) pour le standard IRMM-14 (en bleu) et un standard maison d'hématite du Milhas (de composition isotopique connue en rose) pendant 4 mois d'analyse. Les données sont tracées dans un graphique $\ln^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ vs. $\ln^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ et suivent une régression linéaire de pente identique à la pente théorique t_s (équation II.2), dans la limite des incertitudes:

$$t_s = \frac{\left(M_{56\text{Fe}} / M_{54\text{Fe}} \right)}{\left(M_{57\text{Fe}} / M_{54\text{Fe}} \right)} \quad \text{Equation (II.2)}$$

Cette corrélation démontre que la purification des échantillons (ici l'hématite du Milhas) est suffisante et qu'il n'y a pas d'interférences résiduelles isobariques. Les variations observées sont donc seulement dues au biais de masse et non aux interférences.

La linéarité des données montre une bonne cohérence de la loi du biais de masse durant 4 mois. Les mesures de valeur δ pour le $\delta^{57}\text{Fe}$ ont une reproductibilité $<0.10\%$ (2SD ou 2σ , SD = écart type) sur le standard maison utilisé d'hématite de composition isotopique connue. Ce standard est mesuré plusieurs fois à chaque session (tous les 5/6 échantillons) afin de vérifier les performances instrumentales.

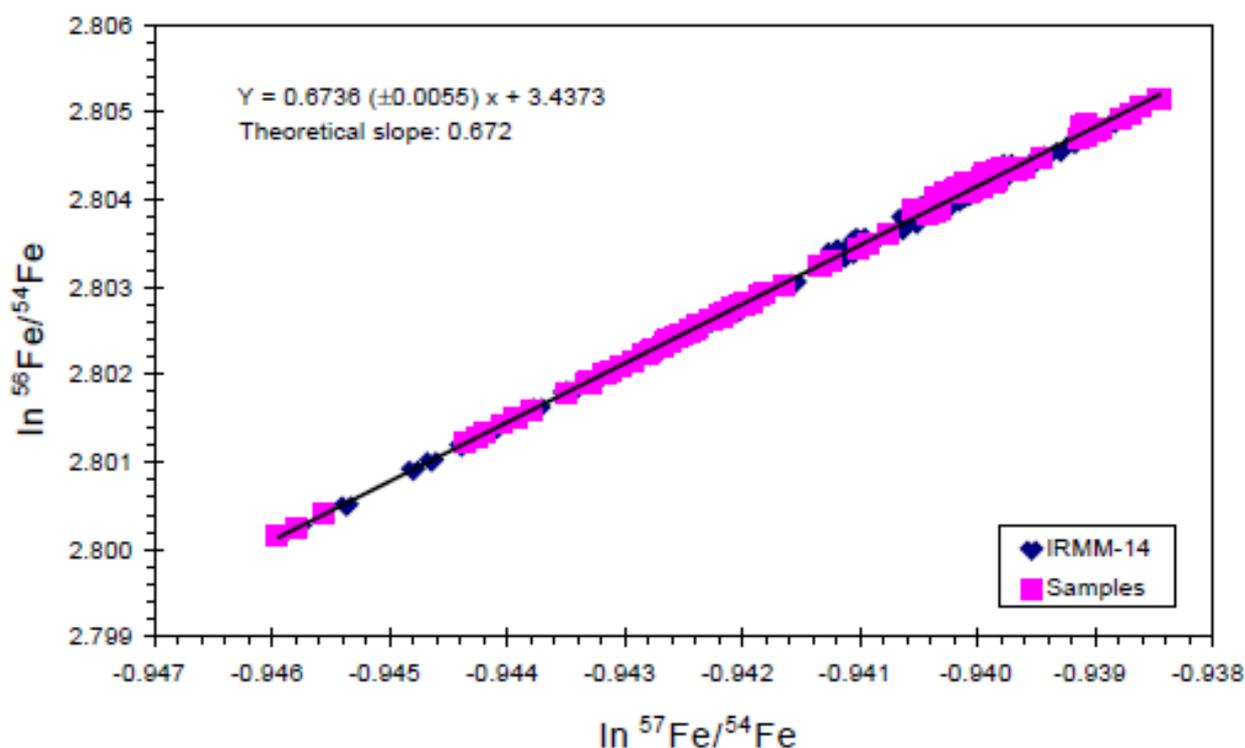


Figure II-14 : $\ln({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})$ en fonction de $\ln({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})$ pour l'IRMM-14 mesuré pendant 4 mois d'analyse avec le système SIS-cônes X (Poitrasson et Freydier, 2005). Les mesures suivent une régression linéaire avec une pente d'environ 0,66 dans la limite des incertitudes correspondant à la pente théorique qui est la différence de masse entre les deux rapports, ce qui montre que les variations sont seulement dues au biais de masse et non aux interférences.

3.3.2 Technique de normalisation interne inter-élémentaire

La méthode de dopage au nickel (Ni) est également très répandue. On parle de normalisation interne inter-élémentaire. Cette technique est dérivée de la méthode de régression décrite par Maréchal et al. (1999) pour le Cu-Zn. Le principe est d'utiliser un élément de masse très proche, ici le Ni, pour corriger le fractionnement instrumental d'un autre élément, le Fe, au sein de la même solution. Il s'agit d'une correction interne.

Pour la détermination de la composition isotopique en Fe, on ajoute la même solution de Ni à toutes les solutions à analyser au MC-ICPMS (standard et échantillons). Nous disposons donc de deux solutions. La première étant un mélange du standard isotopique de Fe (IRMM-14) et du standard isotopique de Ni, et la deuxième solution est un mélange d'un standard maison d'hématite du Milhas. Lorsque l'on trace les données logarithmiques de l'IRMM-14 et de l'hématite dans un graphique $\ln({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})$ versus $\ln({}^{61}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni})$ (Fig. II-15),

A partir de la loi exponentielle au premier ordre du fractionnement de masse décrite par Maréchal et al., 1999, on obtient donc les équations II.4 et II.5 suivantes :

$$\left(\frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{mesuré}} \cdot \left(\frac{M_{57\text{Fe}}}{M_{54\text{Fe}}}\right)^{f_{\text{Fe}}} \quad \text{Equation (II.4)}$$

$$\left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{mesuré}} \cdot \left(\frac{M_{61\text{Ni}}}{M_{60\text{Ni}}}\right)^{f_{\text{Ni}}} \quad \text{Equation (II.5)}$$

avec f_{Fe} et f_{Ni} facteur de fractionnement pour le Fe et le Ni et M est la masse isotopique.

Ces trois méthodes de correction du biais de masse sont appliquées pour évaluer l'ampleur de l'inexactitude de l'hypothèse qui au préalable suggérait des facteurs de fractionnement du biais de masse identique entre Fe et Ni. Rappelons que ces facteurs sont utilisés pour exprimer la valeur de la pente t par l'équation (II.3).

Une première méthode simple consiste à considérer que le rapport $f_{\text{Fe}}/f_{\text{Ni}} = 1$ (hypothèse de Longerich et al., 1987). La deuxième combine la précédente avec la technique d'encadrement par un standard (IRMM-14) avant et après chaque échantillon. Enfin la dernière méthode de correction du biais de masse utilise la méthode de régression de Maréchal et al. (1999), qui utilise corrélation journalière entre le Fe et le Ni et considère que ce rapport $f_{\text{Fe}}/f_{\text{Ni}}$ est constant tout au long de la session de mesure.

Ces différentes méthodes ont été comparées par Poitrasson et Freydier (2005). Les résultats de ces trois techniques de correction appliquées sur 55 analyses d'hématite sont présentés dans le Tableau II-2. Ce tableau montre que les trois techniques sont satisfaisantes mais que celle de Maréchal et al. (1999) qui utilisent une corrélation journalière entre le Ni et le Fe, est la plus performante. En effet, l'approximation $f_{\text{Fe}}/f_{\text{Ni}} = 1$ est tout à fait satisfaisante mais la combinaison de cette technique avec l'encadrement de l'échantillon par des standards (SSB) permet d'améliorer légèrement la précision des mesures.

Tableau II-2 : Comparaison de différentes techniques de correction de biais de masse réalisée à partir de 55 analyses d'hématite (Poitrasson et Freydier, 2005). (1) correspond à la loi exponentielle avec l'approximation $f\text{Fe}/f\text{Ni} = 1$, (2) correspond à (1) combiné avec la technique de SSB, (3) correspond à la technique dérivée de Maréchal et al. (1999) décrite ci-dessus.

Mass bias correction	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (1)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (2)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (3)
Average	0.775	0.772	0.745
2 Standard deviation	0.193	0.179	0.142
2 Standard deviation/amu	0.064	0.060	0.047

La différence entre les différentes corrections utilisées sur le rapport $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$, ne diffère pas de plus de 0,03‰ sur la justesse en moyenne mais influe sur la reproductibilité (exprimée en ‰/amu). Ainsi la correction journalière dérivée de Maréchal et al., (1999) correspond à la meilleure reproductibilité.

3.3.3 Reproductibilité analytique

Il est très commun en géochimie isotopique de répéter les mesures sur un même échantillon afin d'améliorer l'estimation d'un rapport isotopique inconnu, et par la même occasion de minimiser l'incertitude sur les mesures. Cette approche est utilisée en particulier lorsque le niveau de reproductibilité est proche de la variation isotopique naturelle.

Chaque échantillon est donc analysé six fois afin d'obtenir une estimation de la reproductibilité sur la mesure du rapport isotopique de cet échantillon la plus proche possible de celle mesurée sur un grand nombre d'analyses. Pour un nombre de répliques inférieur à 15, il est indispensable de corriger l'erreur standard (SE) sur la mesure (équation II.6) par un facteur t appelé le facteur de Student (Platzner, 1997). Cette erreur standard permet d'obtenir une bonne incertitude sur la mesure mais permet également de juger de la qualité ou non de la reproductibilité des analyses.

$$SE = \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}} \quad \text{Equation (II.6)}$$

avec SD correspondant à l'écart type et n au nombre de mesures.

Chapitre III

Empreinte isotopique du fer dans un système équatorial sol-plante-eau : le bassin versant de Nsimi, Sud du Cameroun

1 Résumé de l'article: « Isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil-plant-water system: The Nsimi watershed, South Cameroon » Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Audry S. and Prunier J. (en préparation pour *Chemical Geology*)

Les zones marécageuses montrent des changements d'état redox du fer qui peuvent potentiellement affecter la signature isotopique de ce métal au cours de son transfert des sols vers les rivières. Nous avons donc entrepris des mesures isotopiques du fer à l'aide d'un spectromètre de masse haute résolution à multicollecion des divers compartiments du continuum sol-plante-eau d'un petit bassin versant situé au Cameroun. Les compositions isotopiques en fer des sols de la zone marécageuse sont significativement lourdes ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} +0.6\text{‰}$) par rapport à la valeur de la croûte continentale et au sol latéritique de référence de haut de versant ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} +0.1\text{‰}$). Cet enrichissement en isotopes lourds dans la zone marécageuse est attribué à une perte de fer isotopiquement léger lors de l'altération et au cours de transformations pédologiques qui ont lieu dans les sols de cette zone. Le fer dissous (i.e., fraction $< 0.22\mu\text{m}$) de la rivière Mengong qui draine le bassin versant de Nsimi montre des signatures positives en fer, avec un enrichissement en isotopes lourds d'amont en aval allant de $+0.5$ à $+1\text{‰}$. Dans le système de zone marécageuse, on sait que les eaux sont enrichies en matière organique ayant de fortes capacités de complexation métalliques. Selon des études antérieures, cette complexation organo-métallique peut expliquer l'enrichissement en isotopes lourds observé dans la fraction dissoute. Nous avons également constaté que les compositions isotopiques en fer dans les plantes et les litières varient respectivement en fonction des espèces végétales ou des saisons. Les feuilles des végétaux sont significativement enrichies en fer isotopiquement léger ($\delta^{57}\text{Fe}$ of -0.66 and -1.12‰) par rapport aux litières (-0.17 to -0.26‰) et aux horizons de sols les plus superficiels. Par conséquent, les différences observées dans les compositions isotopiques en fer entre les différents compartiments suggèrent que les isotopes du fer peuvent être utilisés d'une part pour étudier les transferts des éléments au cours de la formation et de l'altération des sols en environnement tropical et d'autre part pour mieux comprendre et contraindre le cycle biogéochimique du fer dans un tel contexte.

**2 Article: « Isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil-plant-water system: The Nsimi watershed, South Cameroon »
Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Audry S. and Prunier J. (en
préparation pour *Chemical Geology*)**

**Isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil-plant-water system:
The Nsimi watershed, South Cameroon**

Alisson Akerman^{a,b*}, Franck Poitrasson^a, Priscia Oliva^a, Stéphane Audry^a, Jonathan Prunier^a

^a *Laboratoire Géoscience Environnement Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse - Institut de Recherches pour le Développement, 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

^b *Instituto de Geociências, Universidade de Brasilia, 70910-900 Brasilia, Brazil*

* Corresponding author: alisson.akerman@get.obs-mip.fr (A. Akerman).

Address: GET, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France. Tél : +33 561 332 662.

Fax: +33 561 332 560.

In preparation for Chemical Geology

2.1 Abstract

Swamp zones show iron redox changes and as such, they can potentially affect the isotope signature of this metal during its transfer from soils to rivers. We therefore conducted iron isotope measurements by plasma source spectrometry of various compartments of the soil-plant-water continuum of a small watershed from Equatorial Cameroon. Iron isotope compositions of soils from the swamp zone ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} +0.6\%$) are significantly heavier than both the continental crust baseline and the reference lateritic soils from the hillslope ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} +0.1\%$). This enrichment towards heavy isotopes in the swamp zone is attributed to a loss of light iron in the weathering and pedological transformations that lead to the swamp soil. Dissolved iron (i.e., fraction $< 0.22\mu\text{m}$) from the Mengong Stream that drains the Nsimi watershed shows positive $\delta^{57}\text{Fe}$ signatures, with a downstream enrichment in heavy isotopes, from $+0.5$ to $+1\%$. In the swamp zone system, it is known that waters are enriched in organic matter with strong metal complexing capabilities. Such binding of iron and organic matter can explain the observed enrichment in heavy isotopes in the dissolved fraction according to previous studies. We also found that Fe isotopic compositions in plants and litter vary as a function of plant species or season, respectively. Plants leaves are significantly enriched in light Fe ($\delta^{57}\text{Fe}$ of -0.66 and -1.12%) relative to litter compartment (-0.17 to -0.26%) and the most superficial soils. Hence, the differences in Fe isotopic compositions between the different compartments suggest that Fe isotopes can be used to study elemental transfers during soil formation and weathering in tropical environment and to better understand and constrain the biogeochemical cycling of iron in such a context.

Keywords: Iron isotopes, Swamp zone soil, Stream water, Vegetation, Weathering

2.2 Introduction

As it occurs in soils, plant tissues and waters, the study of iron (Fe) is of particular interest to study elemental cycles at the watershed scale. Furthermore, it is the fourth most abundant element in the continental crust and it is particularly abundant in laterites that cover one third of the continents and that are drained by half of the continental waters (Tardy, 1997). Moreover, this element incurs active redox cycling at the surface of the Earth (Bergquist and Boyle, 2006). Therefore, Fe is a key element to understand weathering and exchanges processes between soils and the hydrosphere.

Natural systems show such a complexity that it is difficult to take into account all the different processes involved in the metal cycling within one given ecosystem (Viers et al., 2007). The objective of the present study is to determine whether variations in Fe isotopic composition occur in the different reservoirs of a small equatorial watershed (i.e., parent rocks, litter, different soil horizons and waters). Such an isotopic fractionation may arise from different Fe redox state or complexation by contrasted ligands in aqueous solutions (e.g., Polyakov and Mineev, 2000; Schauble et al., 2001; Bullen et al., 2001; Johnson et al., 2002; Teutsch et al., 2005; Escoube et al., 2009). If significant stable Fe isotopic differences are observed, then Fe stable isotopes may potentially become a useful geochemical tool to assess Fe transfer between the different reservoirs of a watershed.

The recent advances in multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) since the beginning of the decade (e.g., Belshaw et al., 2000) have enhanced precision for Fe isotope measurements and now permit the study of the often small natural variation of stable Fe isotope compositions (e.g., Beard et al., 2003; Poitrasson et al., 2004; Rouxel et al., 2005; Guelke and von Blanckenburg, 2007). Although there are an increasing number of studies about Fe isotope on soils from various areas (Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Wiederhold et al., 2007), only two concern the intertropical zone (Thompson et al., 2007; Poitrasson et al., 2008), the latter being focused on lateritic soils.

The present study is carried out in a small tropical experimental watershed (Mengong Stream at Nsimi, South Cameroon) and focuses on the natural Fe isotope variations in three compartments: (1) swamp zone soil profile, (2) litters and plant samples from downhill to swamp zone, and (3) the Mengong's streamwater. Poitrasson et al. (2008) previously produced Fe isotope data on lateritic soil samples (i.e. uphill and downhill soil profiles) from the same watershed showing that most samples were characterized by Fe isotope signatures very close to the mean crustal value, with a maximum range of 0.2‰ in $\delta^{57}\text{Fe}$. As a consequence, these authors proposed that although this particular soil system was found to be open for iron, this did not generate large Fe isotopic variations because of a complete Fe oxidation upon parent rock weathering. Accordingly, several authors (Viers et al., 2007; Oliva et al., 1999; Braun et al., 2005) previously suggested that significant iron depletion occurs between the hills soils system and the swamp zone due to geochemical weathering processes within the swamp zone.

Low activity clays, oxyhydroxides, hydroxides, and oxides of iron and/or alumina characterize the saprolite forming weathering products in tropical humid region. The original surficial mantle of tropical landscape exposed to alternating dry and wet seasons can undergo

two pedologic differentiations. The first is said to be vertical. It is favored by the microaggregated structure of the soil material. The original pedologic mantle can display upper horizons undergoing transformations that lead to precipitation in the underlying horizons and finally, lowering of the saprolite at the expense of the parent rock and the formation of ferruginous duricrust. These modifications result from a change in drainage conditions without change of bioclimatic parameters. The second pedologic differentiation appears when vertical drainage is replaced by a lateral one. This change is expressed by the transition of an accumulation of organic matter mixed with clay to an accumulation of organic matter consisting of incompletely degraded litter. This results in the lateral migration of humic acids, clays and oxyhydroxides destruction by acidocomplexolysis, and leads to their reprecipitation at different depths and a relative accumulation of quartz as sandy horizons to form podzols (Chauvel et al., 1987; Nahon, 1991).

On a broader scale, Beard et al. (2003) carried out a study on the Fe isotope composition of carbon-poor sediments, river suspended load, aerosols and fine earth fractions. They showed that these Fe pools show very little Fe isotope variation. However, most of these samples are the final products of physical erosion of isotopically homogeneous continental crust material. On the other hand, several authors (Fantle and DePaolo, 2004; Bergquist and Boyle, 2006; Ingri et al., 2006; Thompson et al., 2007; Wiederhold et al., 2007; dos Santos Pinheiro et al., 2013) who focused on bulk soils, river particulate and dissolved loads, demonstrated a significant Fe isotope fractionation generated by chemical weathering.

The aim of this work is therefore to 1) investigate the Fe isotopic composition of various reservoirs of a small watershed, 2) propose preliminary hypotheses that could explain the differences in isotopic composition, and 3) evaluate whether Fe isotopes can be used as a tracer to understand metal cycling in the environment.

2.3 The Nsimi experimental watershed

2.3.1 Site description

The watershed is about 120 km south of the city of Yaounde, Southern Cameroon (3°109N–11°589E), and 200 km East from the Atlantic Ocean coast (Fig. 1). The Mengong stream, a tributary of the Nyong River, drains this watershed. The current regional climate is equatorial and marked by four different seasons, including two three-month wet seasons of unequal intensities (i.e., one intense from September to November, and one less intense from

April to June), and two dry seasons of unequal length (from December to March, and from July to August). The mean annual rainfall in this watershed is 1630 mm and the mean annual air temperature is 24 °C (Olivry, 1986; Viers et al., 1997).

The watershed area is about 0.6 km² and is developed over Precambrian granitoids. The geomorphology of this watershed is characteristic of the erosion surface of the “South Cameroon Plateau” (Tardy and Roquin, 1998) and consists of two convexo-concave lateritic hills surrounding a large flat swamp zone, which represents about 20% of the whole basin area (Fig. 2). The latter is covered by organic rich hydromorphic soils while the surrounded hills are built up by deep lateritic soils (i.e., more than 36 m in the top of the hill). Soil material in the swamp zone can be considered as the result of both tropical podzolic processes (Oliva et al., 1999) and sandy colluvial accumulation (Braun et al., 2005). They are mainly composed by quartz sand and organic matter (i.e., up to 25% by dry weight) to the depth of approximately 1m. Mineralogical studies (i. e., X-ray diffraction, electronic microscopy) have revealed that the main mineral phases in swamp zone soils are quartz, kaolinite and goethite, being in various proportions with soil depth (Oliva et al., 1999). In this type of hydrosystem, carbon is mainly transferred in organic form, which results in a negligible alkalinity in the Mengong waters (Viers et al., 2007). Studies carried out on the chemical speciation in these waters (Viers et al., 2007; Olivié-Lauquet et al., 1999; Olivié-Lauquet et al., 2000) have shown that a large fraction of Fe and dissolved organic carbon (DOC) are closely related in the dissolved fraction. Accordingly, Fe in the Mengong waters is present mainly as Fe-organic acid complexes that significantly enhance Fe solubility and transfer (Olivié-Lauquet et al., 1999; Olivié-Lauquet et al., 2000).

The Nsimi watershed is covered by a semi-deciduous rainforest, and swamp zones present hydrophilic vegetation composed mainly of palm trees, raphias, and aquatic graminea. The L6 catena (see Fig. 2) crosses the watershed perpendicularly to the Mengong stream and was the reference catena for all the previous soil studies investigated at the Nsimi watershed scale (e.g., Viers et al., 1997, 2007; Oliva et al., 1999; Braun et al., 2005; Poitrasson et al., 2008).

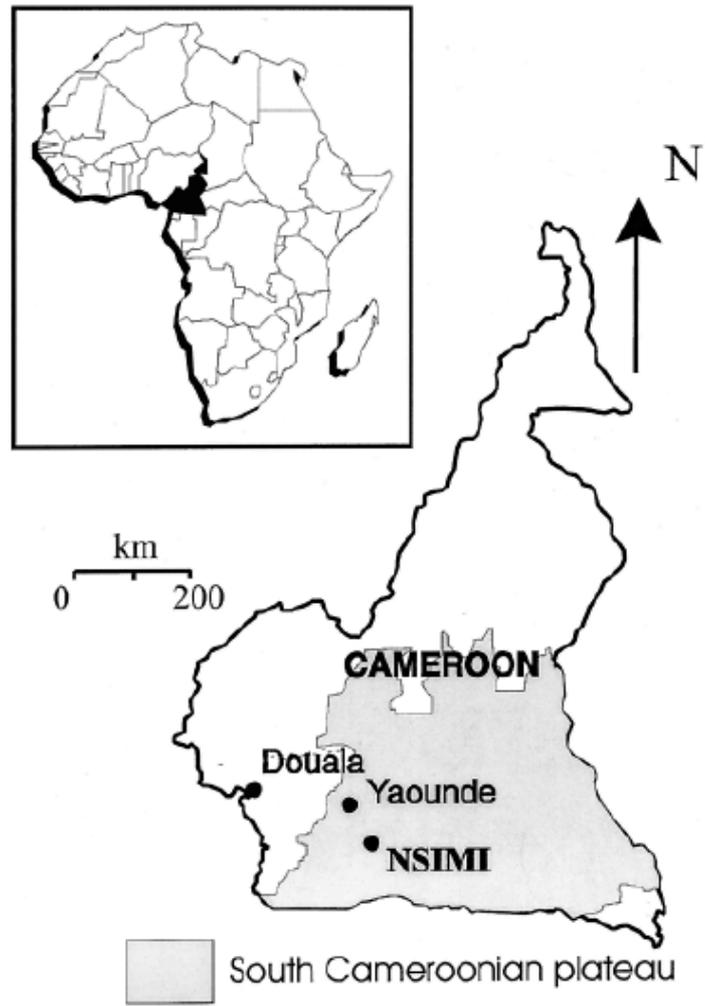


Figure 1: Location of the Nsimi small experimental watershed.

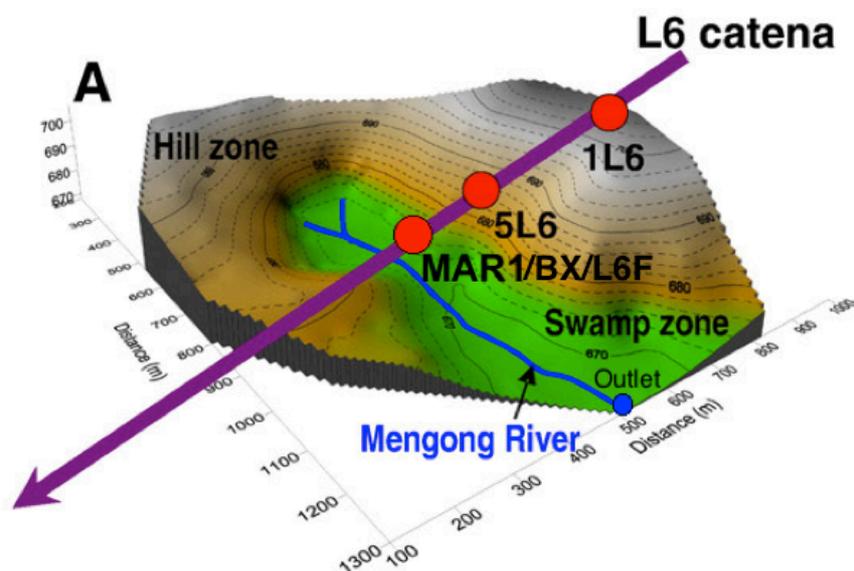


Figure 2: Three-dimensional representation of the Nsimi watershed (0.6 km²).

2.4 Sample collection, treatment and chemical analysis

2.4.1 Sample collection

2.4.1.1 Parent Rock and Soils

The soil and rock samples are listed in Table 1 and their sampling location in Fig. 2. Two previously studied soil profiles serve as reference for the present study. They were selected in the hill zone along the L6 catena (i.e., borehole 1L6 and 5L6-soil profiles). The granodiorite rock was also sampled in the hill zone from the deep 1L6 drill core. Details of field sampling and on the density and porosity determinations of the soils are given in Braun et al. (2005). Mössbauer spectroscopic and iron isotopic results of hillslope soils and parental rock are given in Poitrasson (2006) and Poitrasson et al. (2008).

Two “sandy material” columns (BX and L6F) were sampled in swamp zone along the L6 catena (Fig. 2). The soil samples were retrieved in the intense wet season. The BX column was collected in October 2008 and L6F column in November 2009.

Sampling was done using a Large Bore Interface Corer (Aquatic Research Instruments®) equipped with a polycarbonate core tube (60 cm length, 10 cm inner diameter) traditionally used for sediment sampling. This corer enables sampling the uppermost decimeters of the soils without disturbing the very first centimeters. Eleven layers were subsequently extruded by slicing with an acid-cleansed plastic cutter with a vertical resolution from 0.5 cm at the top of the column to 2 cm at the bottom. In order to preserve the redox

conditions of the soils, all samples were N₂-flushed and centrifuged at 4000 r.p.m. for 20 min immediately upon slicing to retrieve the soil solution. The soil samples were then N₂-flushed and sealed in sampling bags. Back in the GET laboratory, all soil samples were lyophilized, weighed and finely ground.

2.4.1.2 Litters and plants

Litter samples were collected using 1 x 1 m litter boxes, one in the hill zone (435 meters above sea level-masl) and one in the swamp zone (470 masl) in places where the vegetation and waterlogging of soil are significantly different along the L6 catena. The sampling locations of litter boxes are given in Table 2. Two litter samples were selected for this study: one from the intense wet season (November 2009) and one from the short dry season (June 2009). These litter samples are not specific of particular plant species but represent a mix between organic materials coming from various plants and supposed to be representative of the local environment. After collection, these samples were dried at 65°C during 24 h, weighed and then finely crushed.

Two different characteristic tree species (*Musanga cecropioides* and *Raphia vinifera*) previously studied by Viers et al. (2007) and respectively representative of the hill zone and swamp zone were also considered. The sampling locations and the species denominations are listed in Table 2. After collection, plant material were first cleaned with ultrapure water on the site and further at the laboratory, dried at 80°C during 24 h and then ground with an agate mortar (Viers et al., 2007). In the present study we only focused on the leaves.

2.4.1.3 Water samples

Water samples of the Mengong Stream were collected in November 2009 along the Mengong Stream at the L6 catena and at the outlet of the watershed (Fig. 2). Conductivity, pH and water temperature were measured during sampling. The water samples were filtered on site through 0.22 µm Millipore membranes (ester cellulose, 142 mm diameter) and preserved in acid-cleaned polyethylene (HDPE) bottles after acidification with double-distilled HNO₃ acid.

2.4.2 Chemical analysis

Each powdered and homogenized sample (between 100 and 150 mg of litter, sediment, soil, rock) was digested using a multistep dissolution procedure (H_2O_2 , HNO_3 , HF , HCl) with a microwave oven (MARS 5 system CEM, 150°C , 45 min). Blank tests indicated that the level of contamination induced by the acid digestion procedure was negligible.

Iron concentrations were determined by ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Horiba Jobin Yvon Ultima2) while Zr compositions were obtained by measurement on a quadrupole ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry, Agilent 7500, Perkin Elmer) at GET laboratory (Toulouse, France). The international geostandards SJS (San Joaquin Soil, from NIST, USA) and SRM 1515 (Apple Leaves, from NIST, USA) for the rocks and soils and for litters and plants respectively were used to check the validity and the reproducibility of both the acid digestion and ICP-MS analyses. Indium and rhenium were used as internal standards for the ICP-MS measurements. The international geostandard SLRS-4 (Riverine Water Reference Material for Trace Metals certified by the National Research Council of Canada) was used to check the validity and reproducibility of each water analysis. The relative difference between measured Fe concentrations values and the certified data (given for the international geostandard) is about 5%.

2.4.3 Iron isotope composition measurements

In order to measure the isotopic signature of the soils, filtered water samples and plant samples, the solutions obtained after mineralization were evaporated to dryness in the clean room and redissolved in 0.5 ml of 6 M HCl . Iron was purified using anion exchange chromatography in a HCl medium. We used 0.5 ml of Bio Rad AG1 X4 (200-400 mesh) anionic resins loaded in thermo-retractable Teflon columns with an internal diameter of 4 mm. After column chemistry and evaporation, the solutions were redissolved in 0.05 M HCl and stored for iron isotope analyses. Blank tests were performed to estimate the level of contamination induced by the overall dissolution and chemical procedure and was found to be of ~ 0.4 ng of Fe.

Iron isotope ratios were determined at the GET laboratory (Toulouse, France) by high and medium mass resolution, using a Thermo Electron Neptune MC-ICP-MS (multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry), following the procedure detailed in Poitrasson and Freydier (2005). This method involved a mass bias correction using a combination of the “standard-sample bracketing” approach with IRMM-014 as the Fe

standard, and Ni doping of the purified Fe samples. The Fe isotope compositions from all samples are reported following the standard delta notation, relative to the European reference material IRMM-014, and can be expressed in ‰ for $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ and $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratio as:

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left(\frac{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left(\frac{^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

Our in house hematite standard was measured every 6 samples in the analytical sequence to assess data quality. The long-term external reproducibility of the method was estimated from replicate analyses of this hematite in every session, whether using the Sensitive Introduction System or the Apex desolvator as introduction systems to enhance the instrument sensitivity for samples having low Fe contents. In this work, the mean $\delta^{57}\text{Fe}$ value of individual measurements for the hematite is $0.772 \pm 0.147\text{‰}$ (2SD, N=56), whereas pooled data by groups of 6 (which is the number of time each sample is typically analyzed; see Table 1) yield a $\delta^{57}\text{Fe} = 0.768 \pm 0.064\text{‰}$ (2SD, N=8). Uncertainties on $\delta^{57}\text{Fe}$ and $\delta^{56}\text{Fe}$ values reported in this study are expressed as two standard errors (2SE) calculated from the number of replicates and using the Student's correction factor (Platzner, 1997).

2.5 Results

2.5.1 Fe concentrations in rocks, soil, water and plant samples

Iron concentrations measured in the different rock and soils samples are given in Table 1. A large range of Fe concentrations is observed within the soil profiles.

Table 1: Fe and Zr concentrations and Fe isotopic composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) for the soils and parent rock samples from Nsimi, Cameroon.

Sample Name and depth (cm)	Sample type	[Fe] (wt. %)	[Zr] (ppm)	$\tau_{\text{Fe,w}}^c$	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{lf}}^d$ (‰)	$\delta^{57}\text{Fe}_w$ (‰)	2SE ^e	$\delta^{56}\text{Fe}_w$ (‰)	2SE ^e	Number of analyses
<i>BX - Soil column October 2008 (Swamp zone)</i>										
BX1 - 0-2	Soil (organo-mineral horizon)	0.92	138	-0.85	0.008	0.489	0.132	0.327	0.057	3
BX2 - 2-4	Soil (organo-mineral horizon)	0.85	157	-0.88						
BX3 - 4-6	Soil (organo-mineral horizon)	0.86	137	-0.86	-0.002	0.577	0.077	0.386	0.064	5
BX4 - 6-8	Soil (organo-mineral horizon)	0.73	142	-0.88						
BX5 - 8-10	Soil (organo-mineral horizon)	0.49	106	-0.90	0.017	0.635	0.125	0.426	0.096	3
BX6 - 10-12	Soil (organo-mineral horizon)	0.54	114	-0.89						
BX7 - 12-15	Soil (organo-mineral horizon)	0.50	132	-0.91	0.019	0.732	0.127	0.488	0.107	3
BX8 - 15-18	Soil (organo-mineral horizon)	0.45	120	-0.92						
<i>L6F - Soil column November 2009 (Swamp zone)</i>										
L6F1 - 0-2	Soil (organo-mineral horizon)	0.78	141	-0.88	0.007	0.596	0.094	0.400	0.053	3
L6F2 - 2-4	Soil (organo-mineral horizon)	0.74	156	-0.89						
L6F3 - 4-6	Soil (organo-mineral horizon)	0.68	182	-0.92	0.027	0.671	0.098	0.471	0.047	6
L6F4 - 6-8	Soil (organo-mineral horizon)	0.50	153	-0.93						
L6F5 - 8-10	Soil (organo-mineral horizon)	0.47	135	-0.92	0.026	0.716	0.069	0.470	0.035	3
L6F6 - 10-12	Soil (organo-mineral horizon)	0.53	154	-0.92						
L6F7 - 12-14	Soil (organo-mineral horizon)	0.54	194	-0.94	0.041	0.669	0.067	0.461	0.035	6
L6F8 - 14-16	Soil (organo-mineral horizon)	0.42	110	-0.91						
L6F9 - 16-18	Soil (organo-mineral horizon)	0.50	130	-0.91	0.024	0.680	0.076	0.457	0.055	6
L6F10 - 18-20	Soil (organo-mineral horizon)	0.48	119	-0.91						
L6F11 - 20-22	Soil (organo-mineral horizon)	0.46	120	-0.91						
<i>Swamp zone soil profile (MAR 1)</i>										
MAR 1 - 20	Soil (organo-mineral horizon)	0.44	131	-0.92	0.045	0.494	0.035	0.342	0.019	6
MAR 1 - 275	Soil (saprolite horizon)	3.64	162	-0.48	-0.132	0.286	0.044	0.200	0.026	6
<i>Top of the hill soil profile (Borehole 1L6)^a</i>										
1L6 - 100	Soil (soft clayey horizon)	8.04	350	-0.53	0.022	0.145	0.044	0.094	0.006	3
1L6 - 250	Soil (soft clayey horizon)	7.86	429	-0.62	0.015	0.186	0.070	0.132	0.046	6
1L6 - 800 ^b	Soil (ferruginous horizon bulk)	27.7	238	1.50	n.c	0.231	0.180	0.153	0.099	
1L6 - 1050 ^b	Soil (ferruginous horizon bulk)	15.7	309	0.05	n.c	0.192	0.078	0.124	0.066	
1L6 - 1650	Soil (mottled clay horizon)	1.61	130	-0.74	0.076	0.091	0.080	0.078	0.054	6
Parental rock	Granodiorite ^a	5.97	120			0.080	0.080	0.048	0.049	6
<i>Downhill soil profile (Borehole 5L6)^a</i>										
5L6 - 50	Soil (soft clayey horizon)	4.54	475	-0.79	0.040	0.230	0.041	0.159	0.026	6
5L6 - 150	Soil (soft clayey horizon)	5.33	443	-0.76	0.027	0.249	0.065	0.161	0.045	6
5L6 - 400 ^b	Soil (ferruginous horizon bulk)	21.2	390	0.09	n.c	0.199	0.081	0.099	0.056	
5L6 - 675	Soil (saprolite horizon)	4.36	182	-0.51	0.100	0.059	0.048	0.016	0.058	6

^a Data from Braun et al. (2005), Poitrasson (2006) and Poitrasson et al. (2008).

^b Bulk isotopic values computed by mass balance with propagated uncertainties.

^c $\tau_{\text{Fe,w}}$ is the mass fraction transport function of the soils computed according to Eq. (3) in the text.

^d $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{lf}}$ is the value of the lost fraction by weathering quantified according to Eq. (4) in the text relative to the parent rock (granodiorite).

^e The iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses indicated and using the Student's t-correcting factors (Platzner, 1997).

n.c : not calculated because of positive value for $\tau_{\text{Fe,w}}$ denotes a mass gain in Fe of the weathered rock compared to the parent rock.

Compared to the parent rock (granodiorite), Fe concentrations in the soil profiles are comparable in the soft clayey horizons of 5L6 but lower in saprolite and mottled clay. The soft clayey horizons of 1L6-soil profile, and both the clay matrix and iron nodules of the ferruginous horizons depart from this trend and show higher iron concentrations (Poitrasson et al., 2008).

In the swamp zone soil profile, total Fe concentrations in the different soil horizons are lower than most of those of the hill and downhill zone soil profiles (Table 1). In the MAR1-soil profile, Fe concentration is 36400 $\mu\text{g/g}$ at a depth of 275 cm in the saprolite horizon to a

value of 4400 $\mu\text{g/g}$ at a depth of 20 cm in the organic rich horizon. In the swamp zone soil column profiles, a $\sim 40\%$ increase of Fe concentrations is observed from the bottom of the core to the shallow organic-horizon (see core samples BX and L6F in Table 1).

The behavior of Fe in the soil profiles can be evaluated through comparison with an invariant element. Previous studies on the Nsimi watershed soils have shown that zirconium (Zr) can be taken as such an invariant element (Oliva et al., 1999; Braun et al., 2005; Poitrasson et al., 2008). Zirconium concentrations in rock and soils samples are also reported in Table 1. The results plotted in Fig. 3 show that the superficial horizons display heavy $\delta^{57}\text{Fe}$ enrichment at the catena scale from top hill to down hill zone soil profiles, and particularly to swamp zone soil profiles.

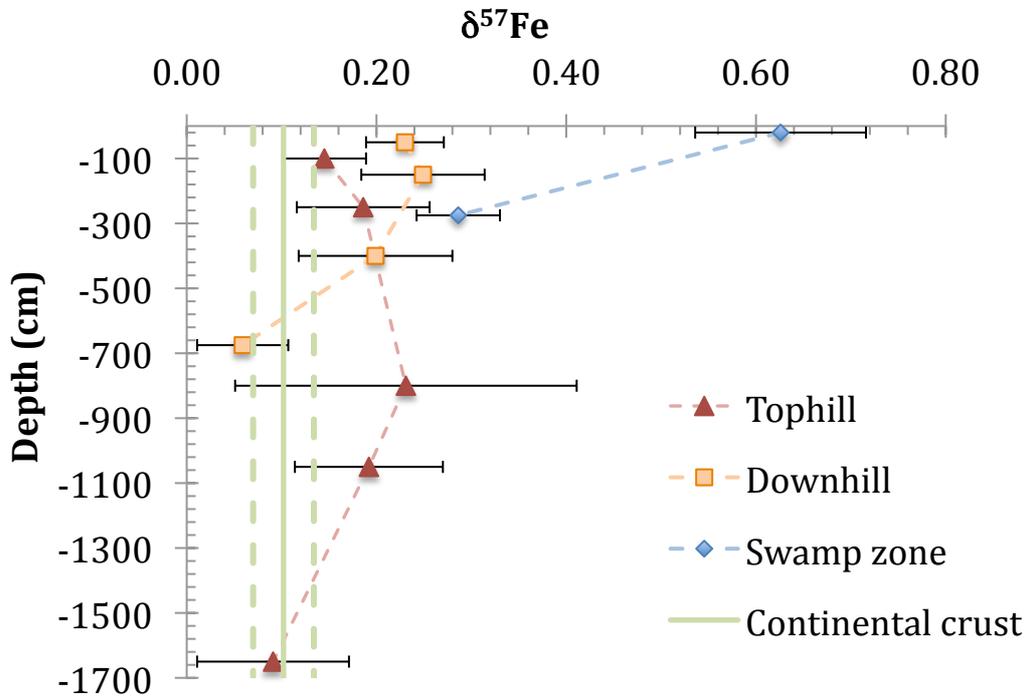


Figure 3: Iron isotope composition (in ‰) relative to IRMM-014 as a function of depth for the two lateritic soils and the swamp zone soils. The point that tends to 0.60‰ represents 10 samples and the green line denotes the continental crust mean value (Poitrasson, 2006), which is indistinguishable from the granodioritic parent rock value. Data are from Table 1.

The mass fraction transport function ($\tau_{j,w}$) calculated with Eq. 3 reflects the addition or subtraction of iron, by solute migration or weathering:

$$\tau_{Fe,w} = \left(\frac{\rho_w \cdot C_{Fe,w}}{\rho_p \cdot C_{Fe,p}} \right) \cdot (\epsilon_{Zr,w} + 1) - 1 \quad (3)$$

where the subscripts p and w refer to the parent and weathered materials, respectively and $\varepsilon_{Zr,w}$ corresponds to the relative difference of the product of density ρ and concentration C of immobile element (Zr) in the regolith compared to the parent rock (granodiorite). A positive value for $\tau_{j,w}$ indicates a mass gain in element j of the weathered rock compared to the parent rock and a negative value denotes a mass loss in element j (Poitrasson et al., 2008). Values of $\tau_{Fe,w}$ for swamp zone and other soil profiles are shown in Table 1 and Fig. 4. All profiles exhibit between 50 and 90% depletion of Fe due to weathering.

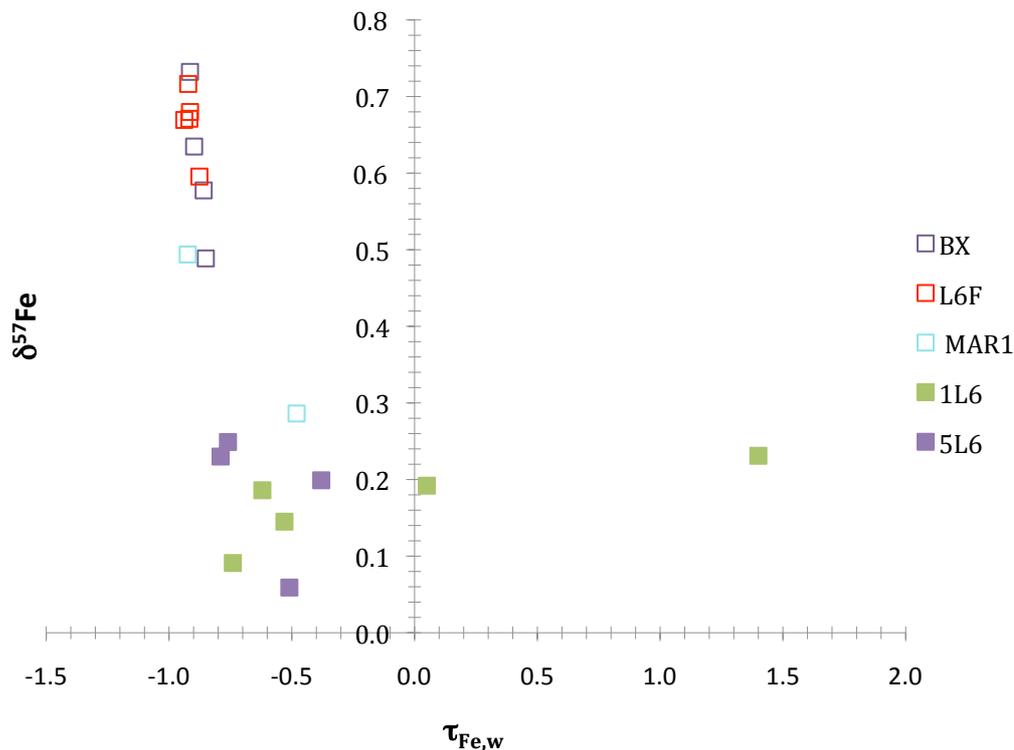


Figure 4: The mass fraction transport function ($\tau_{Fe,w}$) as a function of $\delta^{57}Fe$ (in ‰) relative to IRMM-014 in the lateritic soils (1L6 and 5L6) and hydromorphic soils of swamp zone (BX, L6F and MAR1). Ferralitic soils show the highest $\tau_{Fe,w}$, and two of them positive values, and therefore an iron gain. Data are from Table 1.

Waters from the Mengong stream are characterized by very low concentration of dissolved Fe, given in Table 2. The concentration of Fe is much lower in waters from the Mengong stream than in other compartments. A dissolved iron concentration is higher in the L6 catena compared to the outlet. They exhibit values of 494 $\mu\text{g}/\text{kg}$ from the L6 catena to 311 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to the outlet.

Iron concentrations measured in the leaves of tree species and litter samples are given in Table 2. They exhibit values of 115 $\mu\text{g}/\text{g}$ in the leaves of *Musanga cecropioides* (tree in the hill zone) and 22 $\mu\text{g}/\text{g}$ in the leaves of *Raphia vinifera* (palm tree in the swamp zone).

Iron concentrations in the litter samples are of 141 $\mu\text{g/g}$ in the hill zone (30/06/2009) and 234 $\mu\text{g/g}$ in the swamp zone (30/11/2009).

2.5.2 Fe isotope compositions in rock, soil, water and plant samples

Iron isotope compositions show limited variations in the two ferralitic profiles (1L6 and 5L6; Fig. 3), with $\delta^{57}\text{Fe}$ ranging from 0.059‰ relative to IRMM-14 in the saprolite, up to 0.268‰ in a soft clayey horizon (Poitrasson et al., 2008). In fact, a large fraction of the values are analytically indistinguishable from the mean iron isotope composition of the continental crust, itself identical to the granodioritic parent rock (Poitrasson, 2006) found at the bottom of borehole 1L6.

In the swamp zone, the $\delta^{57}\text{Fe}$ of all the samples from the albic gleysol surface horizon are isotopically similar and exhibit a heavy $\delta^{57}\text{Fe}$ signature (Table 1). The albic gleysol samples of the two profiles BX and L6F have similar $\delta^{57}\text{Fe}$ values with an average of 0.608 and 0.666‰ for the BX and L6F, respectively. For the MAR1 profile, $\delta^{57}\text{Fe}$ equals 0.494‰ in the organic-rich horizon, to a value of 0.286‰ at 275 cm depth in the saprolite horizon (Table 1 and Fig. 3). Hence, the soils sampled in the swamp zone show an isotopically heavier Fe signature relative to the continental crust baseline and lateritic soils ($\sim 0.10\%$; Poitrasson et al., 2008).

The leaves of the two analyzed species are enriched in the light isotopes relative to the soils and rocks, with $\delta^{57}\text{Fe}$ values of -0.665‰ and -1.119‰ in *Musanga cecropioides* and *Raphia vinifera*, respectively (Table 2).

The Fe isotopic composition of litter is also reported in the Table 2. The litters are also enriched in light isotopes relative to the continental crust baseline, but litter samples are isotopically heavier than the leaves taken from selected tree species. The $\delta^{57}\text{Fe}$ values seem to show a seasonal variability in litter. In fact, large seasonal variations in $\delta^{57}\text{Fe}$ are observed for the two litter samples 435 and 470: in the dry season (June 2009), $\delta^{57}\text{Fe}$ values are of 0.012 and 0.075‰, whereas in wet season (November 2009) these are -0.166 and -0.262‰, respectively.

The Fe isotopic composition of the filtered water samples of the Mengong Stream shows a heavy $\delta^{57}\text{Fe}$ signature (Table 2). Between the L6 catena and the outlet, the stream $\delta^{57}\text{Fe}$ increases from $0.511 \pm 0.214\%$ to $1.076 \pm 0.193\%$. The two water samples analyzed are isotopically heavier than the continental crust baseline and lateritic soils ($\sim 0.10\%$; Poitrasson et al., 2008). The L6 catena water sample exhibit a $\delta^{57}\text{Fe}$ very similar to that of

most soil samples from the swamp zone. Further, the outlet water sample shows the heaviest $\delta^{57}\text{Fe}$ signature measured in this study (+1.076‰).

Table 2: Fe and Zn concentrations and Fe isotopic composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) for plant and water samples from Nsimi, Cameroon.

Classification (order/family/species)	Sampling date	Sample type	Location	[Fe] (ppm)	[Zn] (ppm)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	2SE ^a	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2SE ^a	Number of analyses
<i>Plant samples</i>										
	30/06/2009	Litter	Hill zone (435 masl)	141	16	0.012	0.064 ^b	-0.030	0.028 ^b	2
	30/11/2009	Litter	Hill zone (435 masl)	171	22	-0.166	0.078	-0.128	0.041	5
	30/06/2009	Litter	Swamp zone (470 masl)	223	33	0.075	0.093	0.016	0.082	5
	30/11/2009	Litter	Swamp zone (470 masl)	234	41	-0.262	0.013	-0.176	0.017	5
Urticales/Cecropiaceae/ <i>Musanga cecropioides</i>	January 2003	Leaves of tree	Hill zone	115	30	-0.665	0.035	-0.443	0.024	3
Arecales/Arecaceae/ <i>Raphia vinifera</i>	January 2003	Leaves of palm tree	Swamp zone	22	20	-1.119	0.080	-0.746	0.053	3
<i>Mengong Stream</i>										
L6	November 2009	Filtered water	Swamp zone (L6 cateni)	0.494	0.0019	0.511	0.266	0.344	0.163	3
Outlet	November 2010	Filtered water	Swamp zone (Outlet)	0.311	0.0015	1.076	0.240	0.809	0.095	3

^a The iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses indicated and using the Student's t-correcting factors (Platzner, 1997).

^b Two standard error uncertainties can not be calculated with two analyses. The value reported is the two standard deviation uncertainties of the hematite.

2.6 Discussion

2.6.1 Comparison with other lateritic soil studies and Fe enrichment

A compilation of bulk modern soils $\delta^{57}\text{Fe}$ values compared to the continental crust is presented in Fig. 5. The very narrow range (+0.059 to +0.268‰) in Fe isotope compositions for the lateritic soils in the Nsimi watershed, close to the continental crust mean value, contrast clearly with previous modern soil studies that show a large range of $\delta^{57}\text{Fe}$, often in excess of 1‰ at the bulk sample scale (see compilation in Poitrasson et al., 2008).

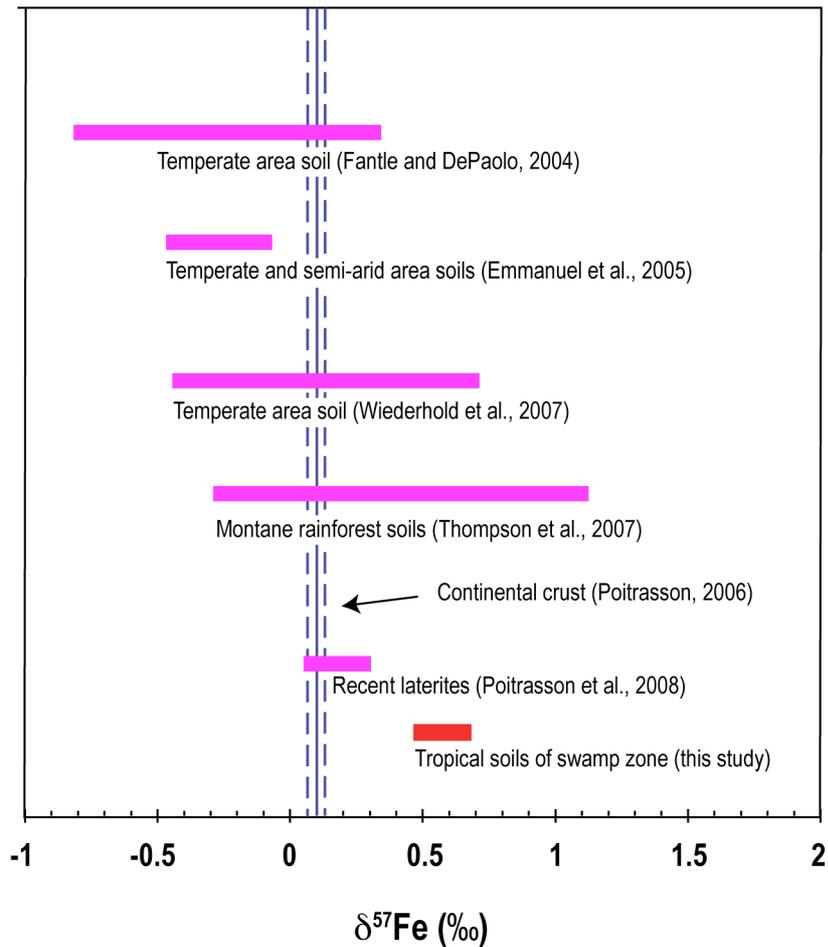


Figure 5: Range of $\delta^{57}\text{Fe}$ relative to IRMM-014 found in bulk soil samples from various areas and in soil samples of the swamp zone from Nsimi, Cameroon. Figure adapted from Poitrasson et al., 2008.

As can be seen in Table 1 and Fig. 4, computed $\tau_{\text{Fe,w}}$ (Eq. (3)) are essentially negative, implying Fe loss occurred for nearly all horizons. The only exceptions are the two ferruginous horizon samples of the top of the hill 1L6 profile known to be horizons of Fe accumulation. In the swamp zone surface soil profiles, $\tau_{\text{Fe,w}}$ varies between -0.85 and -0.94. Samples from evolved/degraded ferralitic soils (BX, L6F and MAR1 20cm) show important Fe loss compared to the reference ferralitic soils (top hill and down hill soil profiles). Previous studies (Oliva et al., 1999; Braun et al., 2005) have shown that redox processes and podzolisation-like mechanisms in swamp zone actually occur in tropical soils and can induce strong Fe depletion in sandy horizons (up to 80% estimated on the basis of a constant Zr concentration compared to the parent rock). Our results on the Fe isotope compositions of these samples reveal that the $\delta^{57}\text{Fe}$ of the evolved/degraded soils from swamp zone are isotopically heavier than the continental crust baseline and the reference ferralitic soils (i.e., $\sim 0.10\text{‰}$ in $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$).

These results suggest that weathering leads to the loss of isotopically light Fe and imply some light Fe mobility away from the lateritic soil profile. This feature was noticed in the superficial horizons of the down hill ferralitic soils relative to the top hill profile (Poitrasson et al., 2008), but the present study shows that this effect is particularly strong in the swamp zone (Figs. 3 and 4). A previous study by Wiederhold et al. (2007) has shown that weathering residues originating from the silicate-bound iron pool tend to be enriched in heavy iron isotopes in weathered soil horizon, thus indicating a preferential translocation of light iron isotopes during weathering processes. Guelke et al. (2010) studied the Fe isotopic composition of different temperate soil mineral pools (exchangeable iron, iron of poorly-crystalline oxides, iron in organic matter, iron of crystalline oxides and silicate bound iron). They found variations of about 1.5‰ in $\delta^{57}\text{Fe}$ in these different soil mineral pools. The $\delta^{57}\text{Fe}$ value of weathering resistant iron pool (e.g., silicate bound iron) is up to 0.6‰, which suggests again preferential loss of light Fe during weathering. The most Fe-depleted soil samples were found in the organic-rich horizons of the swamp zone soil profiles (Fig. 4). Oliva et al. (1999) focused on the mineralogical study of the swamp zone soils of the Nsimi watershed and showed that the main minerals in the soils are secondary kaolinite, Fe oxihydroxides such as goethite, and primary minerals (e.g., quartz, zircon and rutile). Iron oxihydroxides are less abundant in the swamp zone compared to slopes. Stemmler and Berthelin (2003) focused on iron mobilization in the Nsimi swamp zone soils and confirmed that goethite remains the only crystallized iron oxide in sandy horizons (15%). In the swamp zone soils mineralogical study evidences kaolinite, zircon and rutile dismantling, meaning that the alteration system is very corrosive (Oliva et al., 1999). This is especially so in the transition zone (albic gleysol/ferralsol) near the surface of albic gleysol. These mineralogical observations suggest that hydromorphic soils of the swamp zone are responsible for chemical weathering in the basin.

Owing the Fe isotopic composition of the ferralitic soil values (Poitrasson et al., 2008), the isotopically heavy Fe in the upper sandy horizon of albic gleysols from the swamp zone could be explained by the loss of the lighter Fe through redox, complexation or pedogenic processes accompanied by lateral drainage. The weathering of primary silicate minerals may affect the soil Fe isotopic ratios (Emmanuel et al., 2005) if accompanied with the mobility of an isotopically distinct iron pool. Moreover previous studies (e.g., Bullen et al., 2001; Johnson et al., 2002; Dideriksen et al., 2008) have already shown that different iron redox states generate Fe isotope fractionation in nature. Possible change of redox states by complexation with organic matter ligands can explain the Fe isotope fractionation in the soils

studied, as observed in podzols from temperate area (e.g., Fantle and DePaolo, 2004; Wiederhold et al., 2007). Furthermore, it is possible that weathering in the presence of organic ligands would produce Fe isotope fractionations (Brantley et al., 2001). The initial study of Poitrasson et al. (2008) focused on laterites showed that a lateritization process induces strong mineralogical and Fe concentration variations but do not cause notable $\delta^{57}\text{Fe}$ changes. The present study reveals that evolved albic gleysol from the swamp zone is isotopically heavier than the ferralitic soils from the hill and the continental crust baseline.

These results are in agreement with a previous study of iron isotope composition in relation with pedogenetic processes along a climate sequence on Hawaiian basalts (Thompson et al., 2007). These authors showed that the combination of a large range of isotopic signatures in specific montane rainforest soils and high rainfall gradient inducing pedogenic processes associated with redox mechanisms and lateral Fe mobility can significantly fractionate iron isotopes.

2.6.2 Iron mobility and transfer in the swamp zone system

The $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{lf}}$ value of the lost fraction by weathering may be quantified by mass balance, assuming an initial composition corresponding to that of laterites. The mass balance equation set is based on the principle of the accumulated mass fluxes into or out of the system (Brimhall et al., 1991) reduced per unit of weathered parent rock. It is therefore possible to use the absolute values of $\tau_{\text{Fe,w}}$ to calculate $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{lf}}$ by mass balance with Eq. 4:

$$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{lf}} = \frac{\delta^{57}\text{Fe}_p - (\delta^{57}\text{Fe}_w \cdot (1 - |\tau_{\text{Fe,w}}|))}{|\tau_{\text{Fe,w}}|} \quad (4)$$

where the subscripts lf, p and w refer to the lost weathered fraction, parent and weathered materials, respectively. The $\tau_{\text{Fe,w}}$ values have shown an iron loss from the swamp zone of about 90% relative to the ferralitic soils. Combining $\delta^{57}\text{Fe}$ values and losses computed using Eq. (4) leads to the conclusion that the Fe lost from all the samples from the swamp zone had an isotopic composition similar or slightly lighter than the parent rock and the continental crust (Table 1). This implies that some isotopically light Fe was lost by lateral transport following weathering from the ferralitic profiles during their evolution. Previous experimental studies reported isotopically light Fe in solution during granite leaching (Chapman et al., 2009; Kiczka et al., 2011). It is interesting to note that the same pattern is also observable for long time weathered soils rich in secondary phases. Ferralitic soil

formation does not necessarily show large Fe isotopic fractionations whereas its degradation induces light Fe isotope loss. Whereas the isotope composition of the iron lost is lighter, it is only marginally so relative to the parent rock as it remains within $\pm 0.1\%$ of the initial value despite the significantly heavy residual swamp zone soils (Table 1; Fig. 3). This begs the question of the Fe isotope composition of the iron carried by the stream waters that we examine next.

Isotope compositions are similar for the iron from the albic gleysol and that in the dissolved fraction of Mengong stream located at the L6 catena ($\delta^{57}\text{Fe} \approx 0.5\%$). It is found twice as high downstream, at the river outlet ($\delta^{57}\text{Fe} \approx 1\%$; Table 2 and Fig. 6). Besides redox processes, it is likely that dissolved Fe is complexed with fulvic and humic acid in the organic rich water of the swamp zone system (Braun et al., 2005). In such hydromorphic tropical podzols, iron is leached through organic matter complexation and transfer to rivers (Fritsch et al., 2009). Hence, with organic matter accumulation and weathering, iron becomes mobile either organo- Fe^{III} complexes or dissolved Fe^{II} (Fritsch et al., 2009), the latter being negligible in Mengong dissolved water (Olivié-Lauquet et al., 1999). Isotope fractionation of Fe in rivers may take place by equilibrium speciation, precipitation of colloidal Fe^{III} , and sorption of dissolved Fe onto particle surfaces (e.g., Fantle and DePaolo, 2004). In the case of the North River, Massachusetts, Escoube et al. (2009) uncovered an isotopic composition of the dissolved Fe, characterized by positive $\delta^{57}\text{Fe}$ values (with an average of $0.64 \pm 0.06\%$) well above the continental crust baseline. In temperate and boreal organic-rich waters from Russia, Ilina et al. (2013) found Fe bound to low molecular weight, carbon rich colloids to hold extremely heavy $\delta^{57}\text{Fe}$ values, up to over 4%. Bergquist and Boyle (2006) also found isotopically heavy Fe in the dissolved fraction of the organic matter-rich, black waters from the Negro River in Amazonia. Thus, the similar isotopic compositions of Fe in the sandy soil and in the dissolved fraction of the Mengong under the L6 catena, along with the enrichment in heavy isotopes to the outlet can be explained by the implication of the soil organic matter humification and subsequent humic substances-Fe complexation (Fig. 6). Organic acids favor chemical weathering through an increase of soil acidity and complexation of dissolved elements from weathered minerals. This complexation process results in the presence of metal complexes in solution or surface complexes on the mineral (Viers et al., 1997). Trivalent Fe prevails both in particular and dissolved fraction of Mengong streamwater. It is found mainly under two forms in the colored waters of the Mengong stream: as iron oxides (only in particulate phase) and complexed to organic matter (Olivié-Lauquet et al., 1999). This colored water is similar to some black river systems from Amazon and Congo basins (Olivié-Lauquet

et al., 2000). It was found that 64% of the total Fe was in the form complexed with organic matter, and around 43% of Fe linked to organic matter is concentrated in the dissolved fraction. Rose et al. (1998) studied the chemistry of the organic matter in interaction with Fe in the colloidal and particulate fraction. They found that polysaccharides (PS) and polyhydroxyaromatics (PHA) are the main components in the two fractions but the proportion of PHA is slightly higher in the colloidal fraction. The PS is resistant to degradation while the PHA derives from extensive humification of plants and degradation products. Moreover the proportions of carboxylic acids are higher in the colloidal fraction whereas the proportion in lignin compounds is higher in the particulate fraction. The colloidal fraction enriched in carboxylic acids that originate from the degradation of molecules may explain the high level of Fe complexation (Rose et al., 1998). This means that the organic matter in interaction with Fe in colloidal fraction is different and more degraded than in the particulate fraction and therefore could have a different Fe isotopic signature. As a result, the isotopic signature of the Fe dissolved fraction of the stream water will be heavier through its mobile colloidal organo-Fe^{III} complexes. Therefore, surface horizon of hydromorphic soils would be the main compartment contributing to much of the export of organic colloids and organically bound Fe^{III} to the rivers and generate an enrichment in heavy iron (Fritsch et al., 2009). Iron lost during weathering and Fe coming from litter that feed waters in swamp zone have a light isotopic composition ($\delta^{57}\text{Fe} \approx 0\text{‰}$; 0.012 to -0.262‰). This is in contrast with heavy isotopic signature of dissolved fraction. These results suggest that Fe isotope fractionation occurs in organic-rich waters between dissolved Fe and particulate Fe as several authors have shown (e.g., Bergquist and Boyle, 2006; Escoube et al., 2009). This issue will require further work, including the specific study of the Mengong stream Fe isotope in particulate fraction.

Given the apparent role of the biomass on the isotope composition of Fe found in superficial swamp zone soils and in stream water, the role of vegetation has to be assessed directly. Pioneering culture experiments (Guelke and von Blanckenburg, 2007) suggest that strategy I plants, present in the forest, will have a light Fe isotope composition. Some samples were analyzed to address this issue. They are representative because they belong to the dominant species of the Nsimi watershed. Plant leaves are significantly enriched in light Fe (-0.665 and -1.119‰) relative to the litters (-0.166 to -0.262‰; Table 2). A comparison of Fe isotopic fractionation in this study with Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of the same tropical watershed (Nsimi, Cameroon) by Viers et al. (2007) reveals similar patterns. In both studies, we find strong negative isotope compositions in leaves. Whatever the location (i.e., hill zone and swamp zone), the Fe isotope compositions of tree leaves are lighter than

the litter. A likely explanation is that the litter consists not only of leaves, but also of other plant species and plant organs that are not as light. It may also be feasible that leaves do not refine so much light Fe isotopes towards the end of their activity, before their fall.

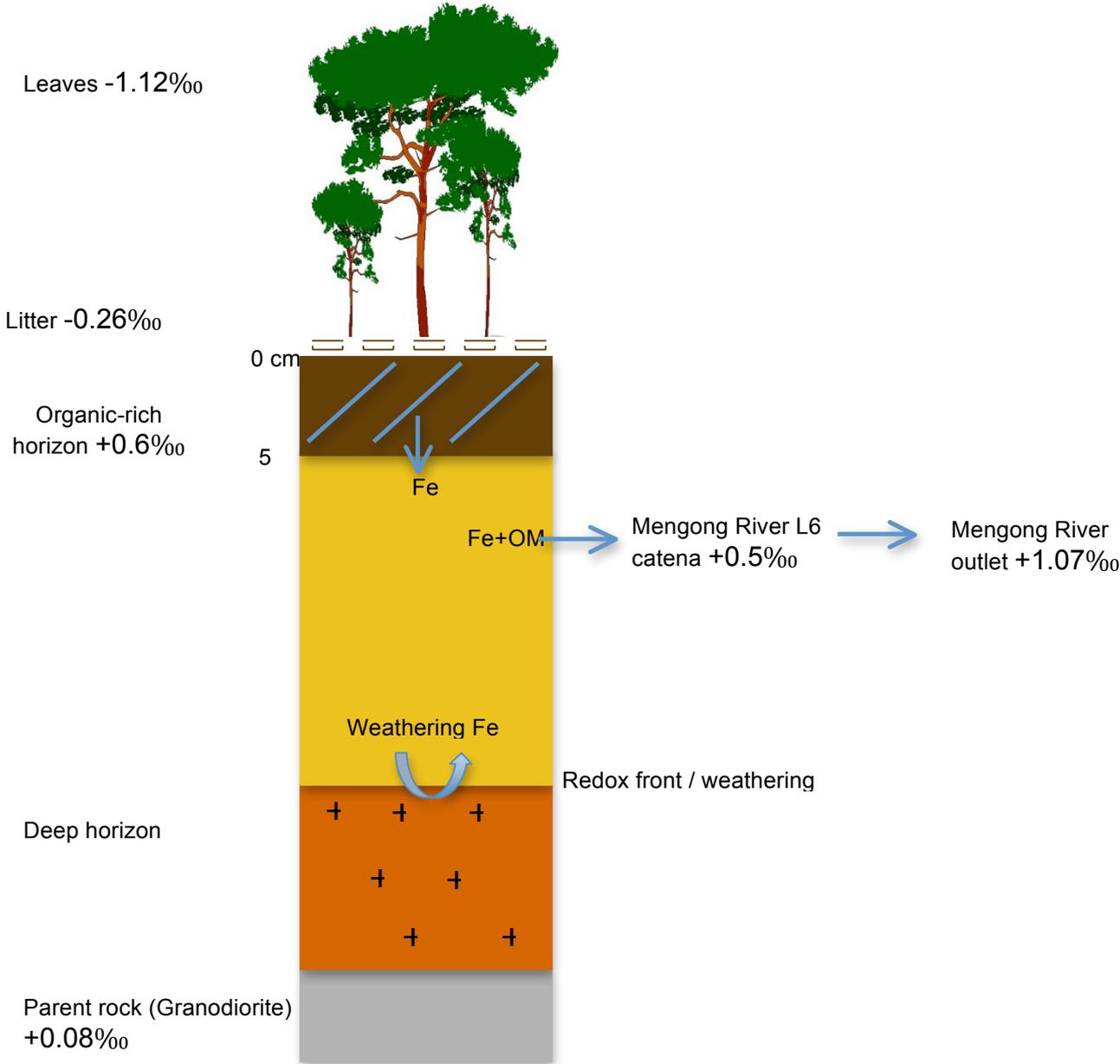


Figure 6: A synthesis of the Fe isotopic composition for the vegetation, filtered waters and a typical soil profile of the swamp zone of Nsimi watershed. Summary diagram adapted from Viers et al., 2007.

Although the isotopic effect induced by the vegetation is apparently strong, it is required to quantify its impact in terms of mass balance at the watershed scale. If we calculate mass balance of Fe at the watershed scale using the concentrations and amounts of precipitations and runoff data (Freydier, 1997; Oliva et al., 1999; Oliva et al., 2003), we find that 641 g/ha/yr of Fe are released by weathering at the outlet of the Mengong stream if a steady state is assumed (Table 3). This pattern strongly differs with Zn mass balance that showed a negative value (-283 g/ha/yr) at the watershed scale confirming strong biological recycling processes. Taking into account the values of the total biomass of such forest type (Ibrahima et al., 2002), the amount of Fe in plant, on the basis of the contents in the leaves, is estimated at 260 kg of Fe at the scale of the swamp zone. Around 15% of Fe present in the biomass is lost through litter deposit. Thus mean annual loss of Fe via litter represents \approx 30 kg/yr at the swamp zone scale. This means that overall, the Fe recycled by the vegetation is of the same order than the total dissolved Fe (\approx 40 kg/yr) that is exported at the watershed scale by the Mengong stream yearly. On the other side, taking the value of 8.53 μ mol/l of the total Fe (Olivié-Lauquet et al., 1999), we obtain an annual export of about 110 kg/yr of Fe at the watershed scale. Thus, the impact of the biological Fe recycling on stream water Fe isotope signature is likely to be significant and merits further attention.

Table 3: Fe mass balance at the watershed scale and comparison with Zn mass balance.

	Inflow (g/ha/yr) ^a	Outflow (g/ha/yr) ^a	Balance (g/ha/yr)	Amount in swamp zone plants (kg) ^b	Amount in slopes plants (kg) ^b	Amount in swamp zone litter (kg/yr) ^b	Dissolved Fe exported by the Mengong stream (kg/yr) ^c	Total Fe exported by the Mengong stream (kg/yr) ^d
Fe	735	1376	641	260	2680	33	38	109
Zn	298	15	-283	18	680	9		

^a Data calculated using the Fe concentrations and amounts of precipitations and runoff data from Freydier (1997); Oliva et al. (1999); Oliva et al. (2003).

^b Data calculated using the total biomass data to such forest of Ibrahima et al. (2002) [total biomass = 582t/ha and litter deposit = 12t/ha/yr].

^c Data calculated using Fe balance at the watershed scale.

^d Data calculated using total Fe concentration of Olivié-Lauquet et al. (1999) and runoff data from Oliva et al. (2003) at the watershed scale.

It is also interesting to note that whatever the location in the watershed (i.e., hill zone and swamp zone), the Fe isotopic composition of the litter varies following the season (Table 2). In the wet season, the $\delta^{57}\text{Fe}$ of the litter is lighter (-0.166 and -0.262‰) than the $\delta^{57}\text{Fe}$ in dry season (0.012 and 0.075‰). These results suggest that the stronger plant activity in the wet season will result in a more refined, isotopically lighter Fe of the leaves and the resulting litter.

2.7 Conclusion

This study shows that Fe isotope compositions in soils at the Nsimi watershed scale can show a fractionation of up to 0.7‰. This is a likely outcome of the redox, organic matter complexation and podzolisation processes occurring in these podzols that are responsible for the lighter Fe lost in sandy horizons. Hence, our results suggest that chemical weathering and pedogenesis can significantly fractionate iron isotopes under tropical environments as previously shown by Thompson et al. (2007) in a different context.

Dissolved Fe in the stream water samples exhibits a heavy signature and this enrichment increases from the L6 catena to the outlet. This may be due to the organic matter that increases mineral dissolution via mineral-forming metal complexation. Iron as organo-Fe^{III} complexes form is mobile and isotopically heavy, and can therefore be transported to surface waters. These isotopic results can be interpreted within the framework of another study of organic complexation and translocation of ferric Fe in podzols of the organic-rich Negro River watershed (Fritsch et al., 2009).

The results obtained in this work are also in agreement with a previous study carried out on plants (Guelke and von Blanckenburg, 2007). Iron isotopes are fractionated during its incorporation into leaves relative to soils and during its recycling within the plants. Tree leaves are significantly enriched in light Fe with strong negative $\delta^{57}\text{Fe}$ values relative to the litter. On the other hand, vegetation represents a minor Fe reservoir at the watershed scale.

The results of this study seem to be in contradiction with previous investigations on the Fe isotope variations in Nsimi ferralitic soils (Poitrasson and al., 2008) that led these authors to propose that the Fe isotopic composition of bulk surface waters and ferralsols should be the same. However, we report only the Fe isotope composition of the dissolved fraction of these waters and recent results on bulk waters show that in fact, their iron isotope composition at the Amazon River basin scale is very close to the continental crust baseline (Poitrasson et al., 2013). This can be explained by the finding that in organic-rich waters from tropical environments, the heavy Fe isotope signature of the dissolved lead is outweighed by correspondingly light suspended load (Bergquist and Boyle, 2006; dos Santos Pinheiro et al., 2013; Mullholland et al., 2013).

Hence, this study demonstrates that Fe isotopes can be used as a new geochemical tool to better understand and constrain the biogeochemical cycling of iron and the importance of organic matter on chemical weathering in tropical swamp zones.

2.8 Acknowledgements

The multidisciplinary research carried on the Nsimi watershed began in 1994 under the control of IRD and IRGM-CRH (Institut de Recherche Géologique et Minière/Centre de Recherche Hydrologique, Yaoundé, Cameroon) and was subsequently funded by CNRS-INSU and IRD (ORE BVET and PNSE). We thank Patrick Seyler for his help in the interpretation of the results and technical and engineering staffs of GET Jérôme Chmeleff, Frederic Candaudap, Aurélie Lanzanova and Manuel Henry for their help in the analyses. We thank Jean-Loup Boeglin and Jules Ndam for their investment on the ORE BVET. AA acknowledges CNRS and CNPq for her PhD grant. This research was partly funded by IRD, through an EC2CO grant and a CNRS-INSU interrVie grant to FP.

2.9 References

- Beard, B.L., Johnson, C.M., Von Damm, K.L., Poulson, R.L., 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629–632.
- Belshaw, N.S., Zhu, X.K., O'Nions, R.K., 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 197, 191–195.
- Bergquist, B.A., Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248 (1–2), 54–68.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F. and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS₂), hematite (Fe₂O₃) and siderite (FeCO₃): A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6565-6578.
- Brantley, S. L., Liermann, L., Bullen, T. D., 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* 29, 535-538.
- Braun, J.J., Ngoupayou, J.R.N., Viers, J., Dupre, B., Bedimo, J.P.B., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Nkamdjou, L.S., Rouiller, J., Muller, J.P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2), 357–387.
- Brimhall, G.H., Lewis, C.J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., Warin, O., 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis - importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma* 51 (1–4), 51–91.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., Vivit, D. V., Schultz, M. S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699-702.
- Chapman, J. B., Weiss, D. J., Shan, Y., Lemburger, M., 2009. Iron isotope fractionation during leaching of granite and basalt by hydrochloric and oxalic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1312-1324.
- Chauvel, A., Lucas, Y., Boulet, R., 1987. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. *Experientia* 43, 234-241.
- Dideriksen, K., Baker, J. A., Stipp, S. L. S., 2008. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 280-290.
- Dos Santos Pinheiro, G.M., Poitrasson, F., Sondag, F., Vieira, L.C., Pimentel, M.M., 2013. Iron isotope composition of suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries. *J. South Am. Earth Sci.* In press
- Drever, J., Clow, D.W., 1995. Weathering rates in catchments. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical weathering rates of silicate minerals*. Min. Soc. of America, vol. 31, pp. 463–481.

- Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chem. Geol.* 222 (1–2), 23–34.
- Escoube, R., Rouxel, O. J., Sholkovitz, E., Donard, O. F. X., 2009. Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4045-4059.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 547–562.
- Freydier R., 1997. Chimie des précipitations en Afrique intertropicale: cations et anions majeurs, éléments traces et acides organiques. Thesis, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Fritsch, E., Allard, Th., Benedetti, M. F., Bardy, M., do Nascimento, N. R., Li, Y., Calas, G., 2009. Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1813–1825.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 41 (6), 1896–1901.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Staubwasser, M., Stuetzel, H. 2010. Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils. *Chem. Geol.* 277 (3-4), 269-280.
- Ibrahima, A., Schmidt, P., Ketner, P., Mohren, G.J.M., 2002. Phytomasse et cycle des nutriments dans la forêt tropicale dense humide du sud Cameroun. The Tropenbos-Cameroon Program, Kribi, Cameroon, Tropenbos-Cameroon Documents 9, XVI. 81 pp.
- Irina, S.M., Poitrasson, F., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y.V., Viers, J., Pokrovsky, O.S, 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 101, 96-111.
- Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, O., Forsling, W., Ohlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245 (3–4), 792–798.
- Johnson, C. M., Skulan, J. L., Beard, B. L., Sun, H., Nealson, K. H., Brateman, P. S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 195, 141- 153.
- Kiczka, M., Wiederhold, J. G., Frommer, J., Voegelin, A., Kraemer, S. M., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2011. Iron speciation and isotope fractionation during silicate weathering and soil formation in an alpine glacier forefield chronosequence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5559-5573.
- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 29, 135–163.

- Mulholland, D., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Seyler, P., Vieira, L.C., Allard, T., 2011. Iron speciation and isotopic fractionation in the Rio Negro and Rio Solimões mixing zone. 4^e Réunion Scientifique de l'ORE HYBAM, 6-9 Septembre 2011, Lima, Pérou, Actes.
- Nahon, D.B., 1991. Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering. John Wiley. 313 pp.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J.P., Martin, F., Braun, J.-J., Nahon, D., Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi– Zoétélé site, Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 4013–4035.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Wat. Res.* 33, 2726-2734.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Bertaux, J., Muller, J.P., 2000. Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chem. Geol.* 170, 113-131.
- Olivry, J.C., 1986. Fleuves et rivières du Cameroun. Monographies Hydrologiques. ORSTOM, Paris, vol. 9. 733 pp.
- Platzner I.T. (1997) *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*. JohnWiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson, F., Halliday, A.N., Lee, D.C., Levasseur, S., Teutsch, N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 253–266.
- Poitrasson, F., Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* 222, 132–147.
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chem. Geol.* 235, 195–200.
- Poitrasson F., Viers J., Martin F. and Braun J.J. (2008) Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chem. Geol.* 253, 54-63.
- Polyakov, V.B., Mineev, S.D., 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 849–865.
- Rose, J., Vilge, A., Olivié-Lauquet, G., Masion, A., Frechou, C., Bottero, J.Y., 1998. Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 136, 11-19.
- Rouxel, O.J., Bekker, A., Edwards, K.J., 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science* 307, 1088–1091.

- Stemmler, S.J., Berthelin, J., 2003. Microbial activity as a major factor in the mobilization of iron in the humid tropics. *Eur. J. Soil Sci.* 54 (4).
- Tardy, Y., Roquin, C., 1998. *Dérive des continents, paléoclimats et altération tropicales.* BRGM éditions, 473 pp.
- Teutsch, N., von Gunten, U., Porcelli, D., Cirpka, O.A., Halliday, A.N., 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (17), 4175-4185.
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O.A., Titus, M., Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chem. Geol.* 238 (1–2), 72–83.
- Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.L., Braun, J.J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* 140 (3–4), 181–206.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J.E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil–plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem. Geol.* 239, 124–137.
- von Blanckenburg, F., 2000. Iron Isotope Fractionation in Soils, Goldschmidt Conference. Cambridge Publications, Oxford, p. 1057.
- Wiederhold, J.G., von Blanckenburg, F., 2002. Iron isotope variations in a complete natural soil catena with lateral iron mobilization and reprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (15A), A834.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzchmar, R., 2007. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5821–5833.

Chapitre IV

Apport de la géochimie des terres rares dans la compréhension de l'évolution des sols tropicaux en contexte de déforestation

1 Introduction

Les processus de déforestation sont connus pour modifier fortement le fonctionnement des écosystèmes en milieu tropical. Ils sont responsables de modifications de climats (Nobre et al., 1991 ; Dickinson and Kennedy, 1992 ; Henderson-Sellers et al., 1993 ; Lean et al., 1996 ; Manzy and Planton, 1996 ; Culf et al., 1998 ; Laurance et al., 2001), de fonctionnements hydrologiques (Whitehead and Robinson, 1993 ; Fritsch, 1992), dans les apports sédimentaires et les cycles du carbone (Desjardins et al., 1994 ; Da Silva et al., 2009) et de l'azote (Chaves et al., 2009), dans la biodiversité et dans la fertilité des sols. En ce qui concerne les sols, il a aussi été montré une libération accrue de mercure depuis le milieu terrestre vers le milieu aquatique suite à la déforestation (Roulet et al. 2000 ; Béliveau et al., 2009). En revanche peu d'études se sont intéressées à l'effet de la déforestation sur la géochimie des autres éléments dans les sols et ces études concernent surtout les transferts élémentaires entre le milieu terrestre et aquatique (Neill et al., 2001 ; Neill et al., 2006). Les conséquences de la déforestation en terme de pédogénèse en amazonie restent à ce jour peu appréhendées.

Les processus de latérisation sont considérés comme étant la résultante de tous les processus pédogénétiques présidant à la mise en place et à l'évolution des couvertures d'altération en milieu tropical (Tardy and Roquin, 1998 ; Nahon, 1991). Ces couvertures pédologiques sont épaisses et très ancienne et sont souvent considérées comme étant en équilibre géochimique vis à vis du milieu environnant (Boulet et al., 1994). On parle alors de manteau ou couverture d'altération qui se met en place essentiellement du fait des mécanismes d'altération chimique (hydrolyse) à partir d'un matériel parental (Fritsch et al., 2011 ; Braun et al., 2005). De la roche mère, seuls le quartz et les minéraux lourds résistants persistent dans le sol. En revanche, les processus d'altération donnent naissance à des minéraux secondaires en équilibre thermodynamique avec les conditions du milieu à une profondeur donnée (Nahon, 1991, Lucas et al., 1996 ; Fritsch et al., 2005 ; Fritsch et al., 2011). Les minéraux néoformés sont souvent polygéniques et sont essentiellement représentés par la kaolinite, les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Cependant, en milieu tropical humide, les modifications des circulations hydrologiques au sein de la couverture pédologique peuvent induire des déséquilibres qui se traduiront par l'installation de nouveaux processus géochimiques dans le sol (Lucas et al. 1989 ; Fritsch et al., 2005, Fritsch et al., 2011) . Il peut s'agir des systèmes sol/ruisseau de bas de pente mais aussi de modifications dans les circulations verticales et latérales en zone de versant liées à des modifications

structurales. Dans certains cas, ces modifications peuvent aboutir à la genèse de nappes perchées en haut de versant. On assiste à la mise en place de milieux engorgés réducteurs, de processus de drainage latéraux d'argile ou d'espèces en solution (lessivage et lixiviation) voir de processus de podzolisation qui modifient fortement la géochimie des sols et rendent complexe l'étude des sols en milieu tropical. En haut de versant s'individualisent des sols latéritiques au sens strict dénommés Ferralsols (WRB FAO), Latossolos (Brésil) ou Ferrallitisol/oxidisol (France). Dans la région de Paragominas, le cuirassement ou formation de plinthise s'ajoute aux processus de formation de ces sols (altération et restructuration) (Horbe and Da Costa, 1999 ; Horbe and Da Costa, 2005 ; Rodrigues et al., 2003).

Dans ce contexte très particulier de la déforestation quelles informations peuvent nous apporter l'étude des terres rares ? En effet les terres rares sont des éléments généralement considérés comme des traceurs des mécanismes d'altération et de pédogénèse dans les sols (Braun et al., 1993 ; Brown et al., 2003 ; Laveuf and Cornu, 2009 ; Laveuf et al., 2012).

2 Contextes de l'étude

2.1 Localisation géographique des sites d'étude

Les sites d'étude sont situés dans le domaine de la "fazenda Rio Capim" (3°18' à 3°50'S et 48°28' à 48°54'W) qui appartient à la compagnie forestière CIKEL Brazil Verde. La fazenda est localisée à 450km au sud de Belém dans l'état du Para, plus exactement dans le district de la ville de Paragominas. Elle s'étend sur une superficie d'environ 1400km². Elle est limitée à l'ouest et au sud par deux frontières naturelles : le Rio Capim et son affluent le Rio Surubiú et comprends des zones forestières et des zones de pâturages. L'exploitation forestière à proprement parlé correspond à 1210km² et bénéficie de la certification FSC, en particulier pour ces pratiques forestières visant à minimiser l'impact physique de l'abattage des fûts sur le milieu environnant (Mazzei et al., 2010). La production annuelle de bois est d'environ 50000m³ dans la zone. 70% de la Fazenda est couverte par de la forêt tropicale humide avec une population moyenne de 487 arbres par hectare (Sist and Ferreira, 2007). Les espèces dominantes appartiennent aux Lecythidacees, Burseracees et Sapotacées ; on estime qu'elles représentent environ 45% de la surface forestière. Les arbres émergents peuvent atteindre 40m de haut, au-dessus de la canopée qui est ici située à 35m au-dessus du sol. Le reste de la surface de la fazenda est couverte de pâturages. Les pâtures anciennes de plus de

50 ans représentent environ 180km² et sont à l'heure actuelle fortement déprisées voir abandonnées.

2.2 Contexte climatique

Le climat dans la zone d'étude est tropical avec une température moyenne annuelle de 26°C pour une pluviométrie qui varie entre 860 et 2790mm/an avec une moyenne de 1800mm/an (i.e., Sist and Ferreira, 2007; Rodrigues et al., 2003). Les précipitations sont inégalement réparties à l'échelle annuelle avec une saison des pluies de décembre à mai et une saison sèche de juin à Novembre. L'humidité relative est importante, car toujours supérieure à 75% avec des pics à 90% au milieu de la saison humide.

2.3 Contexte géologique, pédologique et géomorphologique

Le substratum géologique dans la zone d'étude est sédimentaire. Il s'agit essentiellement de grès arkosiques, de pélites et d'argilites de la formation Itaperucu datée du crétacé. Ces roches sont intensément latéritisées depuis la fin du tertiaire et ont donné naissance à l'une des plus grande réserve latéritique et bauxitique du Brésil. Ce sont ces cuirassements latéritiques et bauxitiques qui globalement contrôlent la géomorphologie en plateaux ondulés de cette région (Horbe and da Costa, 2005). Comme dans d'autres contextes de dépôt détritique latéritisé du bassin amazonien (e.g., alter do chao), la cuirasse latéritique, quand elle est bien préservée, surmonte un épais horizon d'altération (saprolite ou isalterite). Elle est aussi recouverte par des formations meubles argileuses d'1 à 10m d'épaisseur dont la nature et la genèse ont longtemps été discutées. De nombreux auteurs ont suggéré que ces horizons de surface soient le résultat d'un dépôt de matériel détritique postérieur à l'épisode de latérisation (Trunckenbrodt et al., 1991 ; Sombroek, 1966) (i.e., Beltera clay) alors que d'autres ont suggéré une origine autochtone pour ces matériaux qui serait d'origine pédogénétique (Costa, 1991). Dans la région de Paragominas, la cuirasse latéritique est de type alumineuse plus ou moins riche en fer et s'individualise dans des sols polycycliques jaunes à rouges. Ces derniers appartiennent au Ferralsols de la classification internationale (WRB-FAO), aux « latossolos » de la classification brésilienne et peuvent être classés dans les ferrallitols ou les oxydisols du référentiel pédologique français. Ils sont essentiellement présents en haut des reliefs. Du fait de la forte résistance à l'érosion des cuirasses, la morphologie régionale de ces milieux forestiers est dominée par la mise en place de plateaux

plus ou moins ondulés à une altitude moyenne de 20m, entaillés par les vallées en U des affluents du Rio Capim. L'évolution géomorphologique est ici fortement liée au démantèlement des cuirasses et est donc essentiellement verticale (aplanissement). En effet, ces sols constitués essentiellement de quartz et de kaolinite sont chimiquement stables sauf dans le voisinage du démantèlement chimique de la cuirasse. En effet, l'altération chimique des oxydes de fer permet la déstabilisation chimique de la kaolinite qui s'altère ; le drainage important induit la perte des éléments solubilisé vers les cours d'eau (Boulet et al, 1994 ; Lucas et al., 1989).

Dans les zones de versant où généralement la cuirasse est fortement démantelée, les sols appartiennent aux acrisols (WRB-FAO) qui correspondent aux argissolos de la classification brésilienne et à une partie des ferruginosols du référentiel pédologique français. Ce sont des sols issus de l'évolution des ferralsols, généralement sous l'effet d'une dégradation en surface des matériaux argileux et/ou du lessivage. Ces sols sont jaunes, montrent des horizons d'appauvrissement en argile en surface et sont aussi très appauvris en nutriments.

Dans la zone déforestée, et particulièrement dans la zone des pâturages anciens de plus de 50 ans, les signes de dénudation physique des sols par l'érosion sont très marqués. On assiste en haut des plateaux au démantèlement partiel ou total des horizons meubles des ferralsols, à l'élargissement et l'aplanissement par comblement des vallées des ruisseaux et à des figures de colluvionnement et de glissement de matière le long des versants. Il est bien connu que la densité du sol en surface augmente suite à la déforestation, en particulier dans les zones de pâturage ancien. Cette évolution structurale en surface du sol suite à une modification d'utilisation des terres est connue pour être couplée à une modification du cycle du carbone. Cette dernière est très variable (perte en carbone versus gain en carbone) et dépend de nombreux paramètres dont la texture du sol (Desjardin et al., 2004 ; Da Silva et al., 2009).

3 Matériels et methods

Les procédures de prélèvements et de description des sols ainsi que les protocoles analytiques utilisés dans ce travail sont décrits dans le chapitre II de ce manuscrit. Par soucis de simplification le lecteur est renvoyé à ce chapitre pour toute information sur la méthodologie utilisée dans ce travail. En revanche, toujours dans le but de faciliter la lecture

du manuscrit, une description des sols étudiés est rappelée au lecteur dans les paragraphes suivants.

Les analyses élémentaires et minéralogiques par diffraction des rayons X ont été effectuées pour tous les échantillons de sols et de nodules. Par contre, les analyses de la minéralogie de la fraction argileuse (DRX sur lames orientées après séparation de la fraction < 2µm par la loi de Stokes) ont été réalisées sur 3 des sols de cette étude : le ferralsol et le gleysol albique sous forêt et le gleysol colluvique de pâturage. De la même manière, les nodules décrits et étudiés provient de ces trois sols. Ils ont été récupérés lors du tamisage à 2mm et divisés en famille de nodules sous les dénominations : « rouges » qui est la catégorie de nodule dominante, « jaunes » qui sont plus rares et surtout présents dans le ferralsol et « noirs » qui malgré leur rareté sont présents dans tous les sols étudiés.

3.1 Description des sols étudiés

Deux toposéquences ont été choisies pour réaliser cette étude : une située en environnement forestier, l'autre située dans une zone de pâturage de 50 ans (Fig. IV-1). Dans la toposéquence de pâturage, la rivière est beaucoup plus large et les versants beaucoup moins abrupts que dans la toposéquence sous forêt.

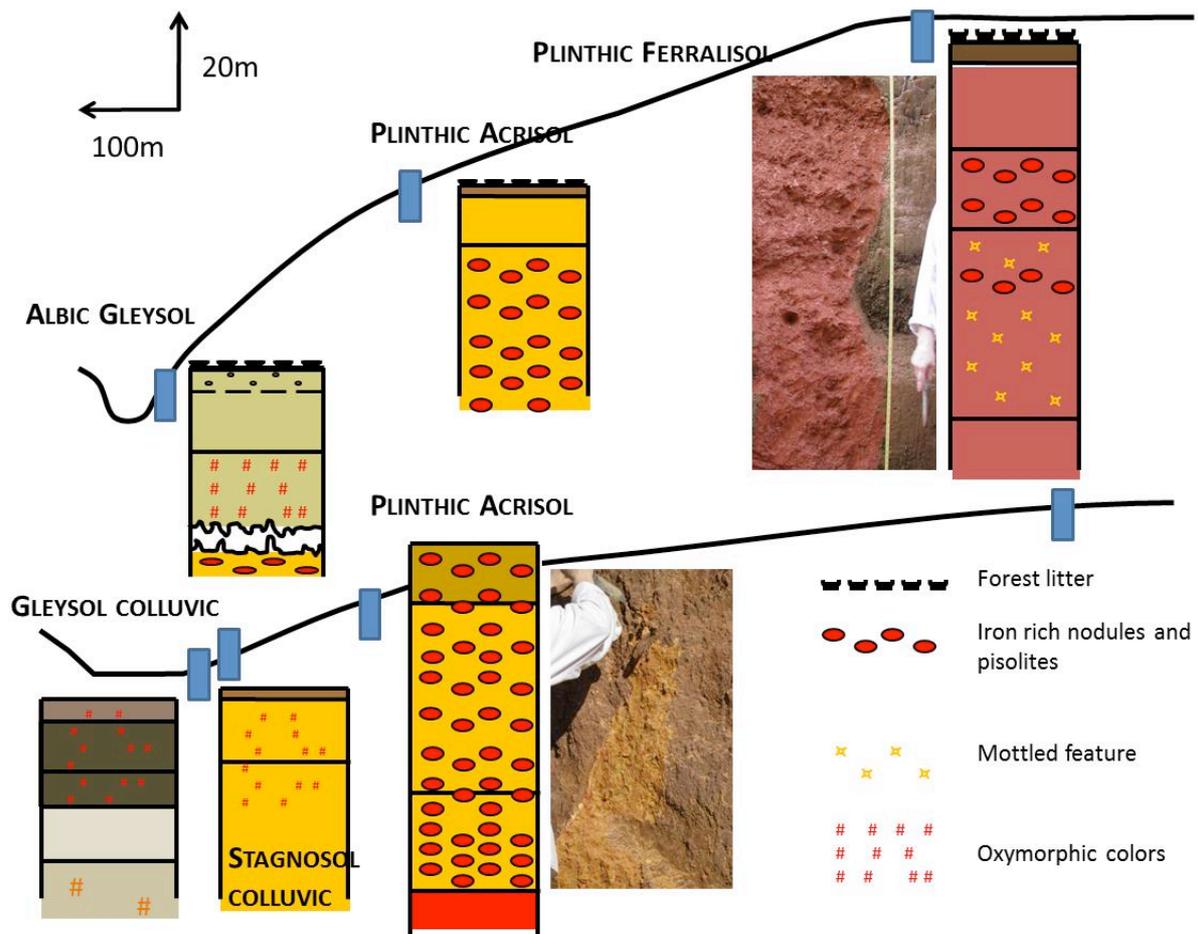


Figure IV-1: Représentation schématique des deux toposéquences et des sols étudiés.

3.1.1 La toposéquence de sols sous forêt

La toposéquence sous forêt montre trois types de sols le long du gradient de pente. En haut du versant, le solum (FER) correspond à un ferrallitisol nodulaire ou plinthic ferralisol rouge. La description du sol a été réalisée à la faveur d'une coupe le long de la piste qui a permis une investigation sur environ 3,5m de profondeur (Fig. IV-2). Nous n'avons pas rencontré dans cette portion de sol la fameuse « cuirasse latéritique ». Vers 350cm, le matériel est sensiblement plus rouge que le reste du solum et montre un délitement particulier en plaquette. Ce type de délitement apparaît dans le référentiel pédologique français (Baize et al., 2008) comme le signe du démantèlement de la cuirasse latéritique et est généralement associé à la formation des horizons bariolés (« mottled clay » horizons). Entre 100 et 170 cm de profondeur se trouve un horizon fortement nodulaire (i.e., 60% de nodule) dans lequel se distingue des nodules et des pseudo-pisolithes. Les couleurs de ces nodules sont très variables

allant du rouge, au jaune et au noir. De nombreux nodules sont biphasiques (pseudo-pisolithiques) rouge au niveau du cortex en surface et jaune à l'intérieur. Sous cet horizon nodulaire, un horizon bariolé se différencie nettement avec des assemblages complexes de phase riches en fer. Vers 195cm de profondeur, s'individualise une « stone line » de nodules rouges à jaunes en périphérie de formes irrégulières. Certains sont lithorelictuels (structure sédimentaire laminée visibles). En accord avec les études précédentes menées sur ces sols dans la région de paragominas, le sol étudié ici présente des signes de pédogénèse polycyclique et de démantèlement actuel du niveau cuirassé ou nodulaire (Fig. IV-3).

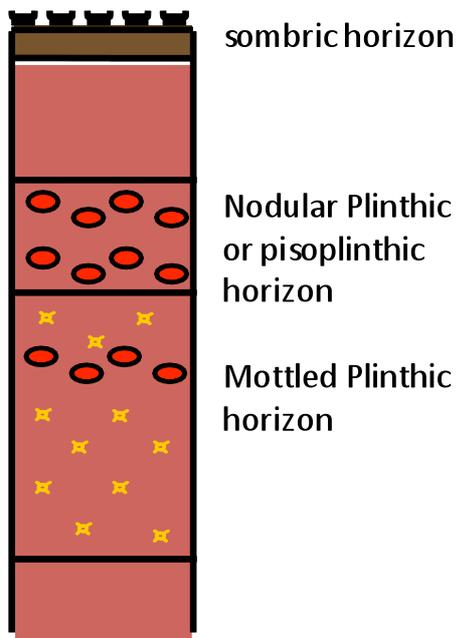


Figure IV-2: Représentation schématique du ferral sol plinthique de forêt.

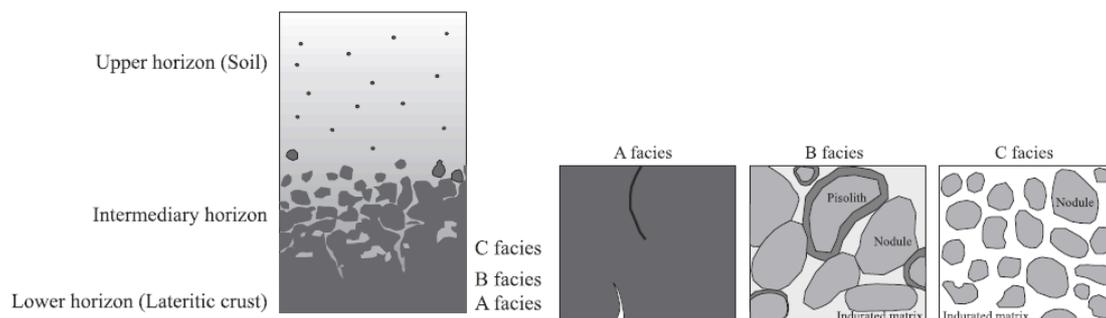


Fig. 2. Sketch of the profile and of the three facies of the lateritic crust.

Figure IV-3: Tirée de Horbe and Da Costa, 2005 montrant les différentes morphologies associées au démantèlement des cuirasses latéritiques dans la région de Paragominas.

Dans la zone de mi pente, le sol étudié correspond à un acrisol (ACR) jaune avec un niveau de plinthite de 30 à 100 cm de profondeur (Fig. IV-4). Deux horizons nodulaires se distinguent dans ce sol, un horizon de type petroplinthique avec de gros nodules qui surmonte un horizon argilo-sableux riche en petits nodules sphériques, en particulier dans sa limite supérieure. Au tour de 180cm de profondeur, la couleur du sol est beaucoup plus rouge. L'horizon micro-agrégé de subsurface est peu épais (entre 10 et 30 cm de profondeur) et montre un appauvrissement net en argile en comparaison de la matrice de l'horizon plinthique sous-jacent. Dans les acrisols, cet appauvrissement en argile en surface peut être le fait de lessivage latéral ou vertical mais aussi être lié à une dégradation chimique des argiles (instabilité des kaolinites en surface).

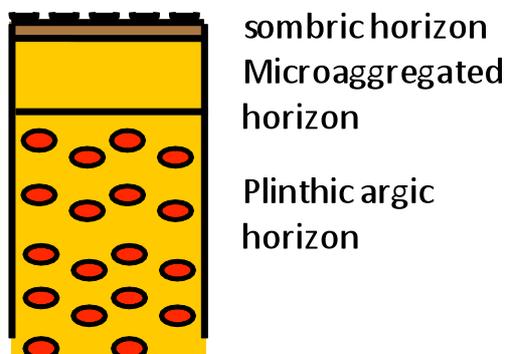


Figure IV-4: Représentation schématique de l'acrisol plinthique de forêt.

Dans la zone rivulaire, quelques mètres au-dessus du ruisseau existe une formation pédologique sableuse très particulière de type albic gleysol (AGL) (Fig. IV-5). Ces sols peuvent être divisés en deux domaines distincts : un horizon sableux de subsurface d'1,5m de profondeur environ qui semble répondre aux critères des horizons albiques au-dessus d'un horizon argileux (horizon argique de la WRB). Les processus d'hydromorphie de type redoxique sont surtout visibles dans la partie profonde de l'horizon albique qui est un peu plus argileux. Sous l'horizon albique existe un horizon sableux blanc de transition de type albeluvique à limite en glosses. Cet horizon ne contient que du quartz et est très appauvri en matériel argileux et en phases riches en fer. Sous cet horizon fortement réductique, l'horizon argileux contient des nodules rouges en voie de démantèlement enchâssés dans une matrice kaolinitique blanche. En deçà d'une profondeur de 2m, la texture devient fortement argileuse, il s'agit d'un horizon tacheté argileux. Prise dans son ensemble, la morphologie de ce sol peut être mise en relation avec un engorgement permanent en relation directe avec le fonctionnement hydrologique du ruisseau.

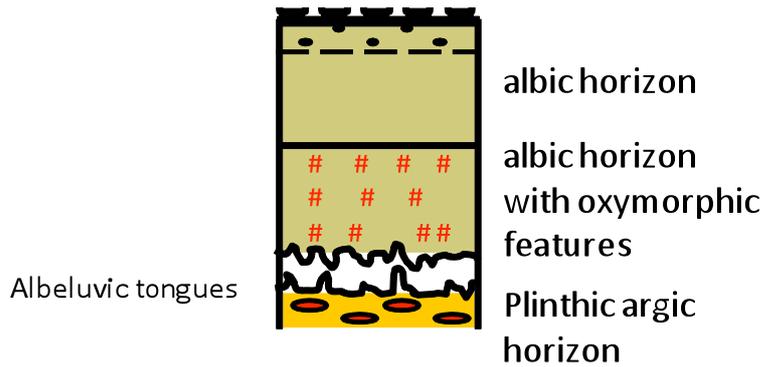


Figure IV-5: Représentation schématique de l'albic gleysol de forêt.

3.1.2 La toposéquence de sols de pâturages



Figure IV-6: Photographie montrant les détails de l'horizon plinthique à partir d'un acrisol tronqué dans la toposéquence de pâturage.

Tous les sols étudiés le long de la toposéquence en pâturage montrent des structures liées à l'érosion. En effet les horizons organo-minéraux sombres qui existent sous forêt ont complètement été découpés. L'érosion a enlevé tous les matériaux meubles des horizons organo-minéraux et micro-agrégés et s'est arrêtée quand les niveaux de plinthite ou pétroplinthites ont été atteints. Ferralsols et acrisols, dans ce contexte sont modifiés en profondeur, sur plus d'1 m, par ces troncatures liées à l'érosion. Ainsi seul l'acrisol tronqué a

pu être décrit et aucun ferralsol n'a été considéré dans cette toposéquence (cuirasse à fleur de sol ; Figs. IV-6 et IV-7). C'est pourquoi dans le reste de cette étude pédologique, le ferralsol de la toposéquence sous forêt sera considéré comme aussi représentatif des ferralsols de la zone de pâturage.

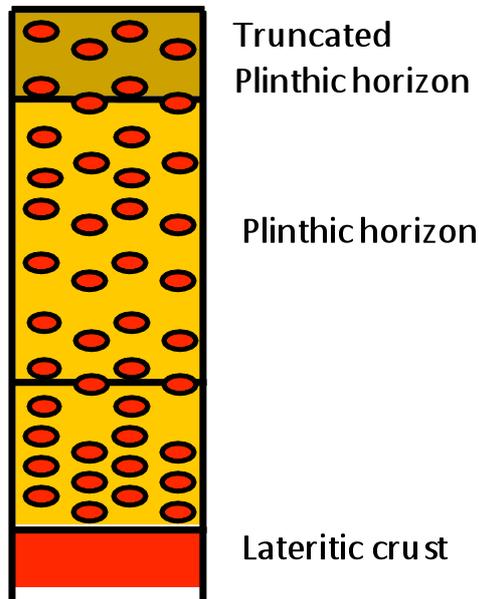


Figure IV-7: Représentation schématique de l'acrisol plinthique tronqué dans la toposéquence de pâturage.

La zone de bas fond de la toposéquence en pâturage diffère fortement de celle de la toposéquence de sols sous forêt. Les sols en surfaces montrent des signes clairs d'apports colluviaux. Les sédiments du fond du ruisseau sont rouges en accord avec l'existence de processus d'oxydoréduction à l'interface entre les sols et le ruisseau. Ce sont des sols plus ou moins hydromorphes que l'on va trouver dans cette partie de la toposéquence de pâturage. Il s'agit de gleysol ou réductisol colluvique (GLC) dans une zone d'une dizaine de mètres de part et d'autres du ruisseau (Fig. IV-8) et l'on passe à des sols avec des propriétés stagniques ou rédoxiques (STC) en remontant la toposéquence (stagnosol ou rédoxisol colluvique) (Fig. IV-9).

Les matériaux qui constituent ces sols sont riches en argile et montre la présence de charbons provenant soit des abattis brûlés qui ont présidé à l'installation du pâturage ou à des écobuages plus récents. Il est intéressant de noter que la présence de charbons persiste jusqu'à 170 cm pour ces sols, impliquant que la totalité de la profondeur prospectée est formé de matériel colluvionné. Prés de la rivière, les processus de réduction sont visibles dès 45cm de profondeur et persistent au delà de 170 cm de profondeur (limite de notre prospection vers

200 cm). Les sols situés à plus de 10 m de distance du ruisseau montrent des traits pédologiques de processus de re-oxydation du fer dans les 50 premiers centimètres. Au-delà de cette zone, les taches de re-oxydation du fer sont moins présentes à l'exception de la zone située entre 135 et 145 cm qui est strictement rédoxique. En profondeur (i.e., > 180 cm) le sol devient tacheté ocre/gris avec des propriétés réductiques. Dans les deux types de sols hydromorphes, des nodules dont l'origine reste à déterminer (glissement le long des pentes...) ont été retrouvés à différentes profondeurs.

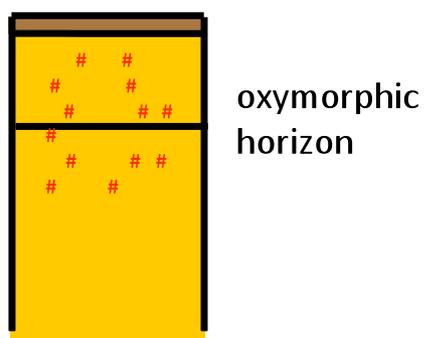


Figure IV-9: Représentation schématique du stagnosol colluvique de pâturage.

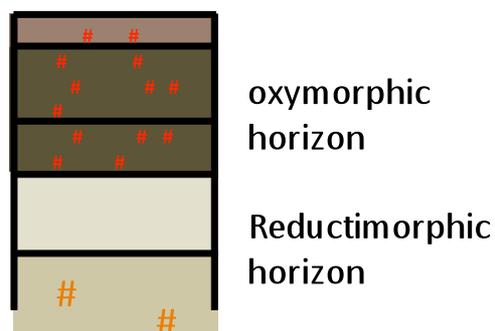


Figure IV-8: Représentation schématique du gleysol réductimorphe de pâturage.

3.1.3 Description des nodules

	Profondeur (cm)	Couleur	Pourcentage total
Pâturage - gleysol	30-45	Rouge	1%
Pâturage - gleysol	30-45	Noir	
Forêt - gleysol	120-155	Rouge	32%
Forêt - gleysol	120-155	Noir	
Forêt -ferralsol	110 - 130	Jaune	60%
Forêt -ferralsol	110 - 130	Noir	
Forêt -ferralsol	160 - 170	Rouge	60%
Forêt -ferralsol	160 - 170	Noir	

4 Résultats et discussions

4.1 Minéralogie des sols

La minéralogie des sols a été abordée quasi-exclusivement par l'utilisation de la diffraction des rayons X, sur fraction totale pour l'ensemble des échantillons et sur la fraction argileuse pour les échantillons du ferralsol, et des deux sols de bas de toposéquences, le gleysol albique sous forêt et le gleysol colluvique sous pâturage. Mis à part dans les horizons nodulaires et profond du ferralsol, le quartz est le minéral majoritaire dans l'ensemble des analyses effectuées sur fraction totale aux DRX. Les autres minéraux rencontrés, toujours sur fraction totale sont les minéraux classiques des sols latéritiques à savoir la kaolinite (présente partout), l'hématite et la goéthite et la gibbsite. Dans certains échantillons la présence de traces de ferrhydrite, de feldspath ou d'illite s'ajoute aux minéraux dominants. Dans le ferralsol, l'évolution des proportions minérales relatives de la profondeur vers la surface montre une diminution de l'importance relative de la kaolinite (dominante en profondeur) au profit du quartz dans la terre fine. Ce phénomène peut être relié à la déstabilisation géochimique de la kaolinite dans les horizons de surface qui est un processus classique de l'évolution géochimique des cuirasses latéritiques (Fritsch et al., 2011). Mais ces résultats sont à pondérer dans la zone nodulaire car les nodules représentent jusqu'à 60% en masse de ces horizons et l'analyse par diffraction X a été effectuée sur la fraction fine qui est donc ici minoritaire. La forte présence systématique de gibbsite dans les horizons nodulaire et profond atteste de la nature alumineuse du cuirassement déjà évoqué dans les études précédente sur les sols du district de Paragominas (Horbe and Da Costa 2005). La présence de trace de feldspath en profondeur semblerait indiquer le passage progressif vers l'altérite au-delà de 400cm. La fraction fine dans ce sol est dominée par la présence de la kaolinite et de la gibbsite.

En descendant le long de la toposéquence sous forêt la coloration jaune observée dans l'acrisol plinthique est consistante avec la nature minéralogique des formes de fer (goéthite dominante sur l'hématite). L'appauvrissement global en argile est aussi attesté par la nette dominance du quartz sur la kaolinite. Au niveau du gleysol albique de bas de pente, les deux domaines identifiés lors de l'étude pédologiques sont confirmés par la minéralogie. En effet, le domaine appauvri de surface contient essentiellement du quartz et de la kaolinite alors que le niveau profond plus argileux et bariolé contient aussi des oxydes (hematite) et oxyhydroxydes (goéthite et gibbsite) ainsi que des minéraux primaires en trace (feldspath et

illite). L'illite dans l'horizon profond se retrouve aussi dans la fraction $< 2\mu\text{m}$ avec la kaolinite.

Les sols de bas de pente de la toposéquence de pâturage ont une composition minéralogique plus contrastée le long des profils verticaux avec des variations dans les proportions des différents minéraux porteurs du fer et de la gibbsite. Cette forte variabilité est la conséquence de deux mécanismes conjoint : les apports par colluvionnement et les processus d'oxydo-réduction qui sont responsables du démantèlement (hématite, goéthite) ou de la formation actuelle de minéraux porteurs du fer (ferrhydrite). La fraction argileuse dans le gleysol colluvic contient de la kaolinite et de la gibbsite (Tableau IV-1).

plinthic ferralsol - forest catena

0-15 cm	qz - kaol	kaol - gibb
20-100 cm	qz - kaol - hem - gibb - goet - maghemite ou ferryhydrite	
100-170 cm	qz - kaol - hem - gibb - goet - maghemite ou ferryhydrite	
100-170 cm		
170-195 cm		
195-340 cm 340-360 cm		
360	(qz) - kaol - hem - gibb - goet - maghemite ou ferryhydrite - (Fd)	
<2mm bulk fraction		<2µm clay fraction

plinthic Acrisol - forest catena

0-15 cm	qz - kaol - goet	
15-30 cm	qz - kaol - hem - goet - ferr	
30-45 cm	qz - kaol - (hem) - goet - ferr	
45-60 cm	qz - kaol - hem - goet	
60-75 cm	qz - kaol - hem - goet - ferr	
75-90 cm	qz - kaol - hem - goet - ferr	
180-190 cm	qz - kaol - (gibb) - goet	
<2mm bulk fraction		

albic gleysol - forest catena

0-15 cm	qz - kaol	kaol
15-30 cm		
30-45 cm		
45-75 cm		
75-90 cm		
90-105 cm 105-120 cm		
120-155 cm	qz - kaol - hem - goet - gibb - ferr - (ill) - (fd)	kaol - illite
200 cm	qz - kaol - hem - goet - (ill) - (fd)	
<2mm bulk fraction		<2µm clay fraction

stagnosol colluvic - pasture catena

0-10 cm	qz - kaol - goet - ferr	
10-40 cm	qz - kaol - hem - goet - gibb - ferr	
135-145 cm	qz - kaol - goet - ferr	
180 cm	qz - kaol - (hem) - goet - ferr - (fd)	
<2mm bulk fraction		<2µm clay fraction

gleysol colluvic - pasture catena

0-15 cm	qz - kaol - hem - goet - ferr	kaol - gibb
15-30 cm	qz - kaol - hem - gibb - goet - ferr	
30-45 cm	qz - kaol - hem - goet - ferr	
45-75 cm	qz - kaol - hem - goet - ferr -	
75-90 cm	qz - kaol - goet - (ferr)	
90-110 cm	qz - kaol - gibb - goet - ferr	
110-120 cm	qz - kaol - hem - gibb - goet - ferr	
150-170 cm	qz - kaol - (hem) - gibb - goet - ferr	
180 cm	qz - kaol - (hem) - gibb - goet - ferr - (fd)	
<2mm bulk fraction		<2µm clay fraction

Tableau IV-1: Diffraction X: qz=quartz, kaol=kaolinite, goet=goethite, ferr= ferrhydrite, hem=hematite, gibb=gibbsite, fd= feldspath, ill= illite. En gras, le minéral majoritaire, entre parenthèse le minéral en trace.

4.2 Géochimie des sols

Le tableau IV-2 en annexe donne les teneurs mesurées en éléments majeurs, mineurs et traces dans les échantillons de sol. Nous avons choisi de ne pas décrire les résultats bruts mais de travailler avec l'utilisation d'un élément invariant pour normaliser nos données géochimiques (sauf dans les diagrammes de terre rares normalisés à la croûte continentale).

4.2.1 Choix d'un élément invariant

La mobilité d'un élément donné dans le sol au cours des processus d'altération ou de certains mécanismes de pédogénèse est généralement abordée par la comparaison des teneurs de l'élément considéré avec celles d'un élément considéré comme invariant dans les calculs de bilans de masse (Brimhall et al., 1992 ; Braun et al. 2005). Dans les sols tropicaux, Ti et Zr sont généralement considérés comme de bons éléments invariants (Fritsch et al., 2002 ; Braun et al. 2005). Mais de nombreux exemples existent dans la littérature montrant qu'il existe des contextes où la nature invariante du Ti ou même du Zr est discutable (e.g., Cornu et al., 1999 ; Oliva et al., 1999 ; Kurtz et al., 2000). En effet, l'immobilité relative de Zr et Ti dans les sols dépend de leur « spéciation » initiale dans la roche mère (principalement sous la forme de minéraux porteurs résistants à l'altération comme par exemple les oxydes de titane, le zircon ou le sphène), de leur « spéciation » dans les phases secondaires du sol (e.g., $Zr(OH)_4$ qui est insoluble dans les conditions du sol) et la nature des réactions biogéochimiques qui se déroulent dans le sol. Dans le contexte sédimentaire des matériaux parental des sols de la Fazenda Rio Capim (province à bauxite de Paragominas), les zircons, rutilés et ilménites sont les principales phases porteuses de Zr et Ti (Horbe and Da Costa 2005). Ces minéraux sont des phases très résistantes en comparaison d'autres phases porteuses de Ti ou Zr (e.g., biotite pour Ti). Mais dans un contexte d'acido-complexolyse (podzolisation) ou dans la zone la plus superficielle du sol où se déroulent les réactions rhizosphériques, aucun de ces minéraux ne peut être considéré comme résistant à l'altération. Par exemple, si ces phases sont impliquées dans des réactions de complexation avec des substances organiques acides dans un contexte drainant (e.g., podzolisation), Ti et Zr sont susceptibles d'être libérés de la fraction solide du sol pour être transférés via la fraction colloïdale vers le compartiment hydrologique (Colin et al., 1993, Oliva et al., 1999). Les caractéristiques pédologiques des sols des deux toposéquences ne montrent pas d'indication de l'existence de processus de podzolisation. En revanche, la distribution verticale et latérale des minéraux lourds peut, dans un contexte sédimentaire ne pas être homogène. Dans ce cas, les résultats obtenus avec l'utilisation des éléments invariants peuvent être discutables.

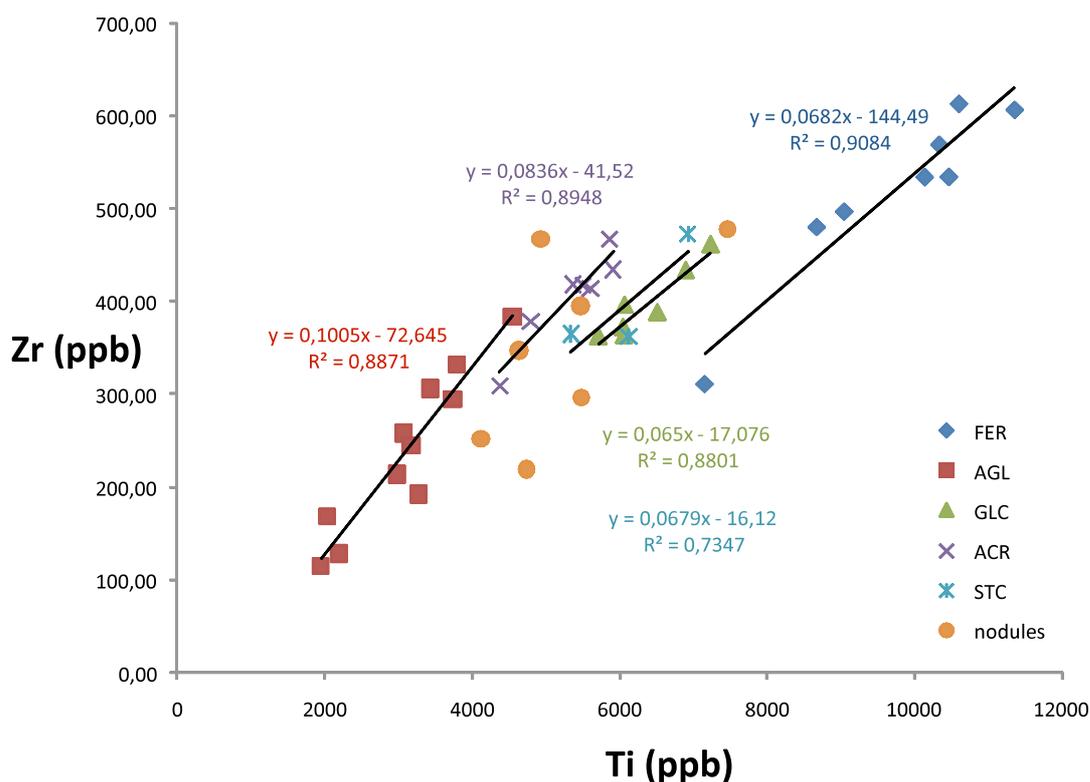


Figure IV-9 : Corrélations entre les teneurs en Zr et Ti individuellement pour chaque sol étudié.

Les teneurs en éléments invariants les plus communément utilisés (i.e., Zr, Ti, Nb, Th, Hf) ont été considérées dans les sols de la Fazenda Rio Capim afin de voir s'il existait des relations entre ces différents éléments. Il y a globalement de très bonnes corrélations entre les teneurs de tous ces éléments (i.e., $R^2 > 0.8$). Ceci est la preuve de l'existence d'un assemblage de phases porteuses commun à tous ces éléments et qui correspond ici aux fameux réservoir de minéraux lourds issus de la roche parentale. Nous avons, en particulier, trouvé des corrélations quasi-parfaites entre Ti et Nb et Zr et Hf (i.e., coefficients de corrélation R^2 respectivement de 0,94 and 0,98) suggérant des phases porteuses communes au Ti et Nb (e.g., ilmenorutile) d'un côté et au Zr et Hf (e.g., zircon) de l'autre (Wang et al., 2010). Par contre, contrairement aux travaux de Horbe and Da Costa (2005) nous ne retrouvons pas de relation entre les teneurs en Pb et celles en Zr, le Pb étant de son côté plus fortement corrélé avec La, vraisemblablement du fait de leur présence conjointe dans des phosphates de type monazite par exemple.

L'étude des corrélations entre Ti et Zr pour chaque profil de sol pris individuellement (Fig. IV-9) montre des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,73 variables en fonction des sols. Quand nous comparons les teneurs en Ti ou Zr par rapport aux teneurs en éléments majeurs (i.e., Si, Al et Fe), nous constatons que systématiquement Ti présente les coefficients

de corrélation les plus élevés (Fig. IV-10). Ce lien plus fort entre les teneurs en éléments majeurs et en Ti peut être interprété comme une plus grande proportion de Ti dans les phases secondaires du sol (e.g., kaolinite, oxydes et oxyhydroxydes de fer) en comparaison de Zr. Ainsi, lors de mécanismes tels que le lessivage ou les processus d'oxydo-réduction la potentialité d'une mobilisation accrue du Ti ne peut pas être exclue. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser dans la suite de ce travail Zr comme élément invariant.

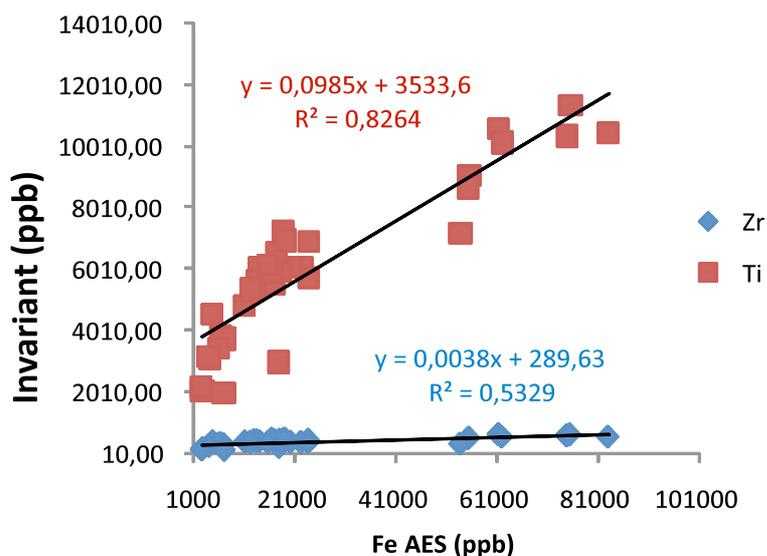


Figure IV-10 : Diagramme présentant les coefficients de corrélation entre les teneurs en Fe mesurée à L'ICP-AES et les teneurs en Zr (bleu) et Ti (rouge).

4.2.2 Profils des teneurs élémentaires normalisés au Zr

Les profils élémentaires normalisés au Zr sont donnés dans les Figs. IV-11 et IV-12. Pour le ferralsol de forêt, Ti/Zr et Si/Zr montrent des distributions quasi-verticales indiquant qu'il n'y a pas de perte ni de gains en Si et Ti dans ce sol par rapport à l'horizon le plus profond prospecté. Au contraire, les teneurs normalisées en Al, Fe, Mg, K ou Mn montrent une perte en ces éléments par rapport à l'horizon le plus profond, l'aluminium montrant les pertes les plus faibles (i.e., < 20%). Ces résultats sont en accord avec le démantèlement des cuirasses latéritiques caractéristiques de la pédogénèse en surface dans les sols du district de Paragominas (Horbe and Da Costa, 2005 et les références qui y sont citées). Que ce soit les rapports Mg/Zr ou Mn/Zr, ces deux rapports montrent les valeurs les plus fortes dans l'horizon de surface organo-minéral en comparaison des horizons plus profonds suggérant un rôle actif de la végétation de forêt et de la dégradation de la litière dans les teneurs en Mg et Mn des horizons de surface. Les formes des profils des rapports Ti/Zr, Si/Zr et Fe/Zr sont très

similaires et semblent indiquer un comportement identique de ces éléments lors des mécanismes de nodulation et d'encroutement. L'évolution géochimique actuelle du sol en surface semble se faire au détriment du fer si l'on compare avec Si, Ti ou Al. Ceci est en accord avec le concept d'aluminisation des couvertures lateritiques qui explique à l'heure actuelle l'évolution géochimique de nombreux ferralsols en Amazonie (Fritsch et al., 2011). Les oxydes de fer (hématite) et les oxyhydroxydes de fer deviennent instables au dépend de la kaolinite et de la gibbsite et sont progressivement dégradés.

L'acrisol plinthique de la toposéquence de forêt montre des profils élémentaires normalisés au Zr très différents du ferralsol plinthique. Les rapports Si/Zr sont plus élevés et les rapports Al/Zr, Fe/Zr, Ti/Zr, Mg/Zr, K/Zr, Mn/Zr plus faibles que ceux calculés pour le ferralsol. L'enrichissement en Si au dépend des autres éléments dans les sols tropicaux est commun (Fritsch et al., 2011). Cela peut correspondre aux résultats de l'altération préférentielle de la kaolinite et des phases porteuses de fer par rapport au quartz, au lessivage latéral d'argile ou à l'accumulation de silice biogénique provenant de la décomposition de la litière. Mg/Zr, K/Zr et Mn/Zr sont enrichis en surface probablement du fait du recyclage actif de la litière par les microorganismes et la végétation.

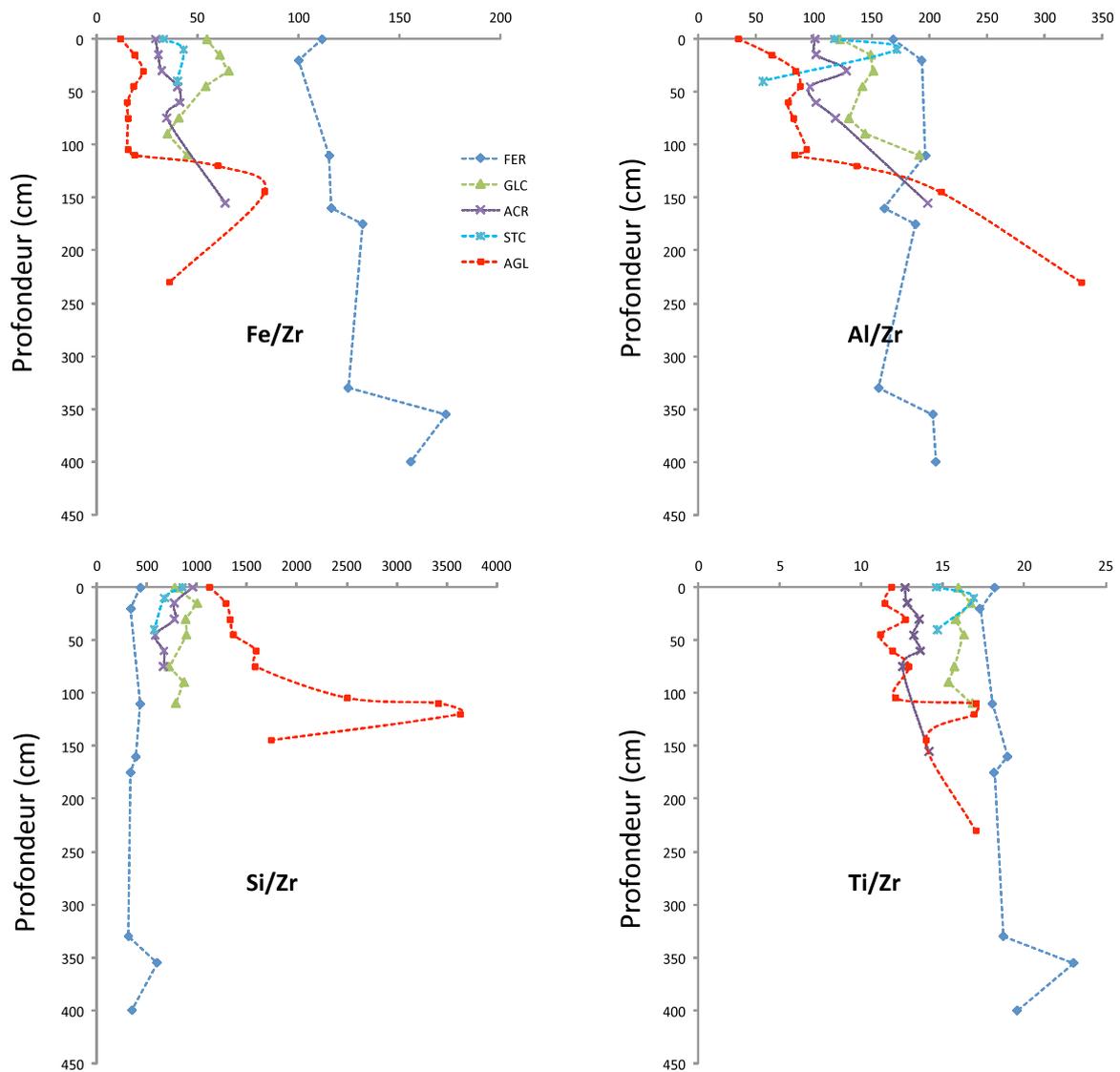


Figure IV-11 : Profils élémentaires normalisés au Zr pour l'ensemble des sols étudiés.

Dans le geysol albique, les pertes en Fe, Al, Mg, K, Si et Ti sont importantes entre la profondeur et la surface. Les rapports Si/Zr sont les plus élevés de tous les sols de cette étude et sont en accord avec la nature sableuse de ce sol. Un pic de Si/Zr est visible autour de 105-120cm de profondeur. Il correspond à l'horizon réductique à caractéristique albeluvique à limites en glosses. Pour la majorité des éléments considérés, les valeurs normalisées au Zr obtenues à 150cm sont plus fortes que celles mesurées dans le ferralsol. Il existe un pic conjoint de Fe, Mn, Ti et Si à ce niveau. Est-ce que cette particularité chimique en profondeur est la résultante de la différenciation pédogénétiques ou correspond-elle à l'existence d'une variabilité lithologique verticale ?

Pour ce qui est du pic de concentrations en Fe, Mn, Ti et Si, il coïncide avec l'existence d'un niveau bariolé nodulaire. Entre la surface et 105cm de profondeur, les

rapports K/Zr montrent un profil vertical avec des valeurs identiques au ferralsol plinthe. Cette similarité des rapports K/Zr entre ces deux sols est problématique car elle n'est pas cohérente avec l'évolution pédogénétique et structurale de la couverture pédologiques sauf si l'horizon profond du gleysol albique correspond à l'altérite (saprolite) de ces formations latéritiques, altérite que nous n'avons pas pu atteindre lors de l'étude du ferralsol plinthe. Cette hypothèse est corroborée par l'évolution conjointe en Al, K et Mg et par la présence en trace de feldspath et d'illite visibles par diffraction des rayons X dans les horizons profonds de ces sols.

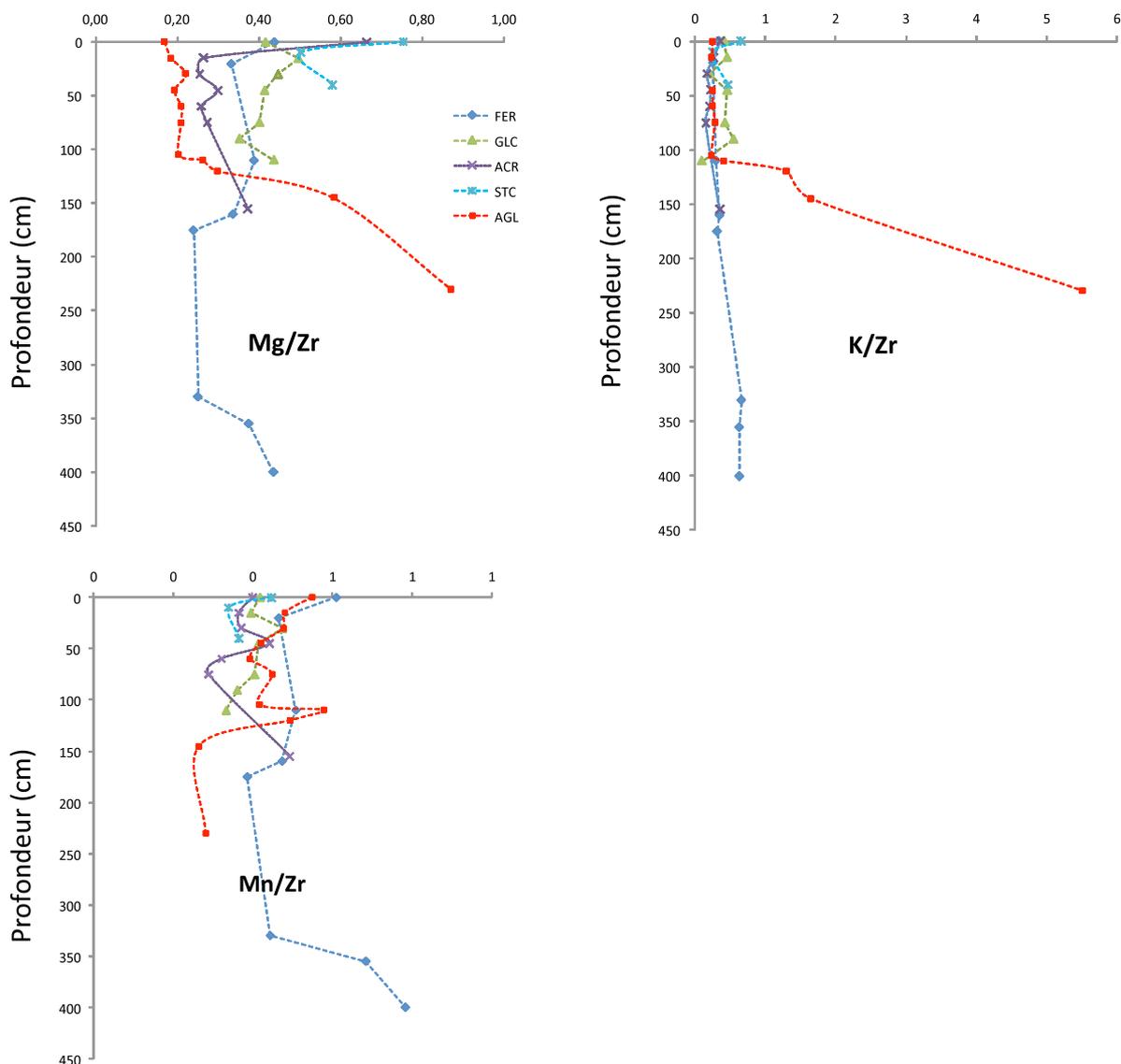


Figure IV-12 : Profils élémentaires normalisés au Zr pour l'ensemble des sols étudiés.

Le Gleysol colluvique de la toposequence en pâturage montre des valeurs élémentaires en Si, Al, Fe et Ti normalisés au Zr très proches de celles de l'acrisol plinthique de forêt. Par contre, les rapports Mg/Zr et K/Zr montrent des valeurs plus élevées que les sols de la toposéquences sous forêt. Concernant K et Mg, le sol stagnique de mi-pente montre des valeurs normalisées plus importante en surface qu'en profondeur, suggérant le recyclage de ces éléments par la biosphère en surface. Les profils des teneurs en Al, Fe, Si et Mg normalisées au Zr sont différents entre les deux sols de bas de pente dans la zone de pâturage. Le gleysol de bas de pente montre un appauvrissement plus important en Fe et en Si sur la base du Zr constant que le stagnosol de mi-pente. Tout en étant plus importantes, les valeurs normalisées pour l'ensemble des éléments du gleysol colluvique montrent des formes de profils très similaires à celles du gleysol albique de forêt. Les sols engorgés de la toposequence de pâturage montrent un enrichissement en K et Mg par rapport aux horizons de surface du ferralsols de référence sous forêt. Comme ce dernier est considéré comme le sol le moins dégradé au regard de sa morphologie, la persistance relative de K et Mg, éléments réputés mobiles, dans les sols dégradés de pâturage est à mettre en relation avec une « alimentation » en K et Mg par des processus de colluvionnement de matériaux issus des horizons nodulaires et profonds des ferralsols tronqués de plateau.

4.2.3 Les profils de terres rares

Les figures IV-13 à IV-16 montrent les profils de terre rares normalisés à la croûte continentale (Taylor and Mac Lennan, 1985) pour les sols étudiés. A l'exception du ferralsol plinthique de forêt, tous les sols montrent des échantillons avec des appauvrissements en terre rares par rapport à la croûte continentale. Les différents sols étudiés montrent des profils différents avec des anomalies particulières qui sont néanmoins cohérents avec les évolutions pédogénétiques de chaque solum (voir Tableau IV-2 en annexe). De plus, à l'échelle des profils de sol, l'évolution verticale des signatures en terres rares atteste de l'influence de processus verticaux de pédogénèse. Le ferralsol plinthique se caractérise par des enrichissements en terres rares légères (i.e., La/Lu entre 1,40 et 2,91) avec de faibles anomalies en cérium (i.e., Ce*/Ce entre 0,88 and 0,96) et pas d'anomalie en europium. L'enrichissement en terres rares légères décroît de la profondeur vers la surface pour aboutir à ce niveau à un profil plat. Cette évolution, de la profondeur vers la surface, montre l'existence d'une perte en terres rares légères par altération chimique à l'échelle du solum. Les autres échantillons de sols provenant des deux toposéquences montrent des profils de terre rares

avec des anomalies positives systématiques en Eu. Jusqu'à 1m de profondeur ces profils de terres rares sont aussi très appauvris par rapport à la croûte continentale (le facteur d'appauvrissement est de 2 à 3 ordres de grandeurs). Ce sont des profils plats avec un léger enrichissement en terres rares lourdes (i.e., $La/Lu < 0.83$). Le sol de bas de pente en pâturage (gleysol colluvic) montre la plus forte anomalie négative en Ce. Les échantillons profonds du gleysol albique et de l'acrisol plinthique sous forêt montrent les profils de terres rares les moins appauvris avec des enrichissements marqués en terres rares légères en comparaison des terres rares intermédiaires et lourdes (i.e., $La/Lu < 0.83$). Ces échantillons montrent aussi des anomalies positives en Ce et Eu (i.e., 1.83 and 1.70 respectivement). Néanmoins, l'acrisol à 155cm de profondeur montre un profil très particulier avec un enrichissement relatif en terres rares intermédiaire et en particulier en Eu.

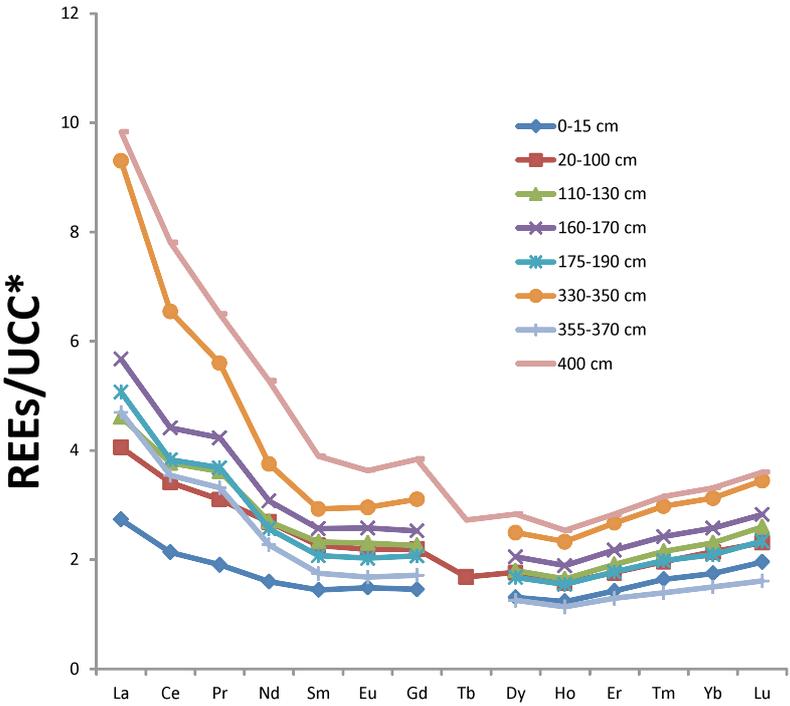


Figure IV-13: Profils de terres rares des différents échantillons du ferralsol plinthique (FER).

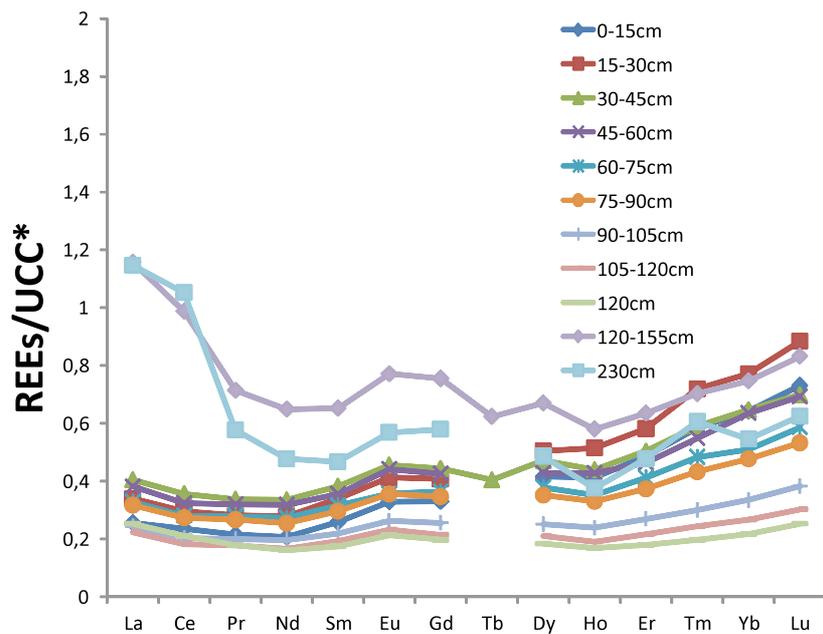


Figure IV-14: Profils de terres rares des différents échantillons du gleysol albaque (AGL).

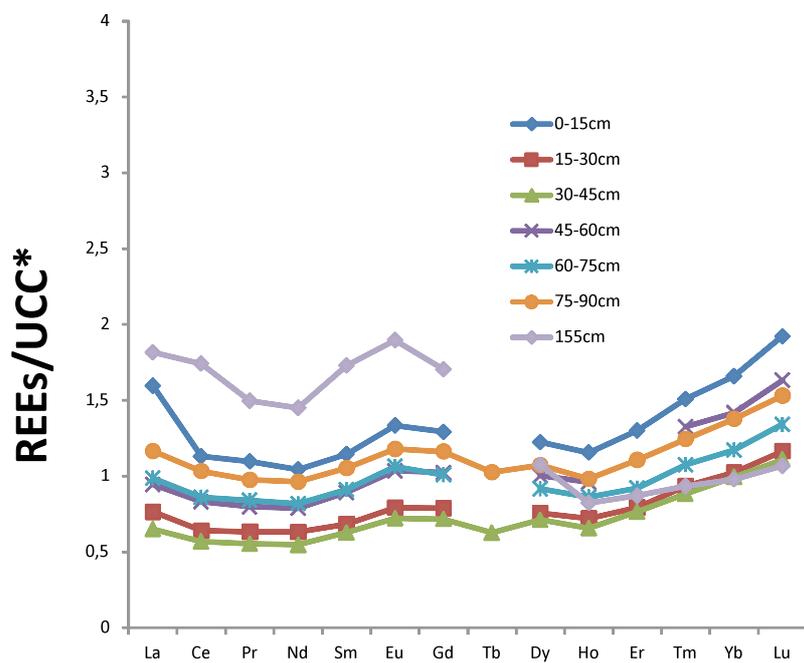


Figure IV-15: Profils de terres rares des différents échantillons de l'acrisol plinthique de forêt.

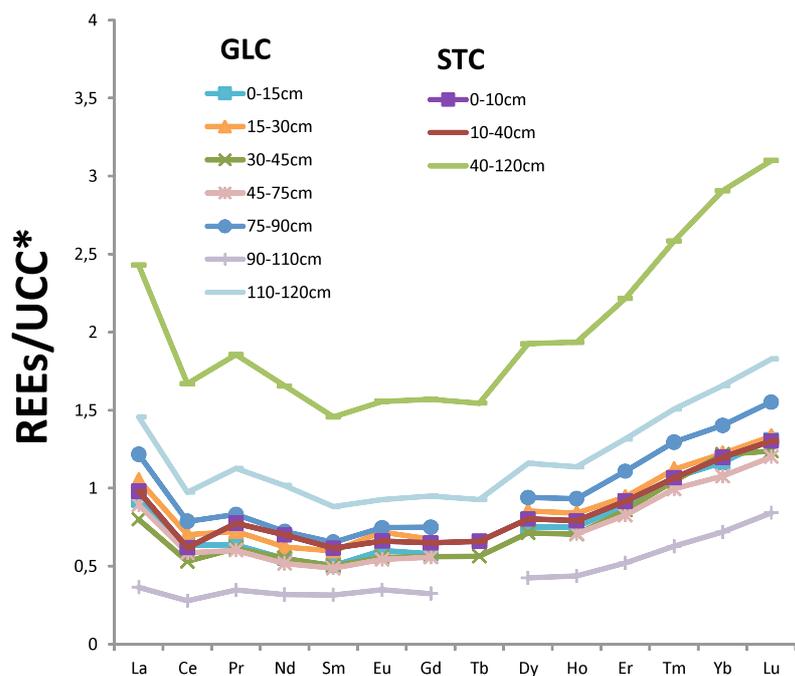


Figure IV-16: Profils de terres rares des différents échantillons des gleysol colluvique (GLC) et stagnosols colluvique (STC) de la toposéquence en pâture.

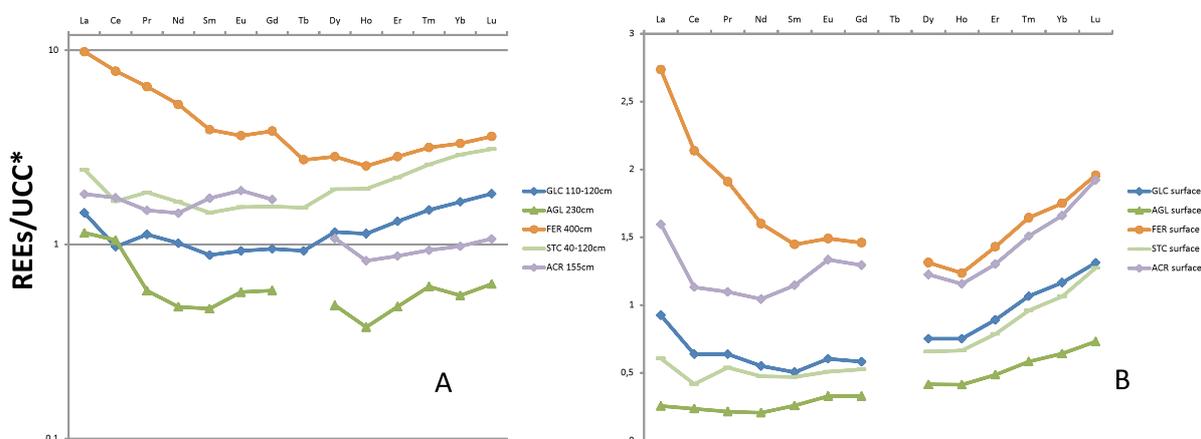


Figure IV-17: comparaison des diagrammes de terres rares normalisés au Zr et à la croûte continentale pour les horizons profonds (A) et la horizons de surface (B) des sols de l'étude.

D'une manière générale, les évolutions des profils de terres rares en fonction de la profondeur pour un même sol sont cohérentes avec les mécanismes pédogénétiques impliqués. En effet, pour chaque sol, les évolutions graduelles dans la forme des profils et dans les intensités des anomalies attestent d'une évolution géochimique par le fait de processus et non pas par une variabilité initiale dans la chimie du matériel parental.

Si l'on normalise les teneurs en terre rares par rapport au Zr et que l'on compare les profils de terre rares obtenus (normalisés à la croûte continentale) pour les fractions fines des

horizons les plus profonds (Fig. IV-17A) et des plus superficiels (Fig. IV-17B) pour chaque sols, il s'avère que les profils des horizons profonds ne montrent pas de similitudes entre eux au contraire des horizons de surface qui montrent une évolution de la forme des profils depuis les sols les moins dégradés vers les sols les plus dégradés. En effet, l'évolution des profils de terre rare avec les processus de démantèlement des sols (perte en fer, lessivage, oxydo-réduction) se traduit ici par 1/ la perte des terres rares légères au profit des terres rares lourdes, 2/ la diminution globale des teneurs en terres rares et dans les cas où le démantèlement est le plus marqué par 3/ un aplanissement des profils. Les terres rares légères dans un contexte d'altération à pH acide peuvent être plus solubles que les terres rares lourdes mais généralement, les processus de complexation étant plus efficaces avec les terres rares lourdes, ce sont ces dernières qui ont tendance à être mobilisées lors de la formation des sols tropicaux (Braun et al., 1990 ; Braun et al., 1993 ; Laveuf and Cornu, 2009). C'est pourquoi, classiquement, les horizons d'altération des sols ferrallitiques montrent des enrichissements en terres rares légères, enrichissements que nous observons bien pour les horizons profonds du ferralsol. L'évolution des terres rares depuis les horizons microagrégés du ferralsol vers les horizons jaunes appauvris de l'acrisol se traduit par une perte en terres rares légère au profit des terres rares lourdes. Cette perte est liée à la dégradation ou au lessivage des argiles qui sont porteuses des terres rares légères. Comme les argiles présentent des anomalies négatives en Eu, les horizons éluviaux ont tendance à s'enrichir en Eu (Laveuf and Cornu, 2009).

Dans les horizons de surface très appauvris du Gleysol albique les profils sont plats avec un enrichissement relatif en terres rares lourdes, certainement le fait de la présence de terres rares lourdes dans les minéraux résiduels peu altérables. Les sols de pâturage présentent en surface des profils intermédiaires quasi confondus, dont la forme et l'intensité des pertes élémentaires sont compatibles avec des mécanismes colluvionnement.

5 Apport de la géochimie et minéralogie des nodules dans le contexte de l'étude

5.1 Minéralogie des nodules

Les analyses par diffraction X des nodules montrent des compositions variables en fonction du nodule considéré (Tableau IV-3). Néanmoins certaines compositions minéralogiques sont très similaires notamment entre le nodule rouge GLC de pâturage et le nodule noir AGL de forêt et entre le nodule noir issu du ferralsol entre 160 et 170cm et le nodule rouge pris entre 110 et 130cm dans le même sol. Globalement, les nodules noirs sont

hématitiques. Les nodules rouges sont complexes et ne montrent pas de minéral dominant particulier. Le nodule jaune est gibbsitique. Cela s'oppose à l'idée reçue que la coloration jaune est le fait de la goethite. La couleur des nodules n'est donc pas une indication absolue de leur composition minérale. En effet, parmi les nodules noirs, seul le nodule noir du gleysol de pâturage contient de la maghémite, oxyde de fer de couleur brun/noir. Dans certains nodules, la birnessite (oxyde de manganèse de couleur noire) a pu être déterminée. Elle peut être, en outre, le signe d'une mise en place des nodules dans un contexte d'oxydation par des microorganismes (processus d'oxydoréduction, Huang et al., 2012 et les références qui y sont associées).

Tableau IV-3 : Résultats des analyses par diffraction X sur nodules totaux.

nodule	profondeur	birnessite	hematite	gibbsite	goethite	quartz	kaolinite	maghemite
paturage - GLC rouge	30-45 cm	xx	xx			100	x	
paturage - GLC noir	30-45 cm		100*	suspectée				xx
forêt - AGL rouge	120-155 cm		100		x	x	x	
forêt - AGL noir	120-155 cm	xx	xx			100	x	
forêt - FER jaune	110-130 cm		x	100			x	
forêt - FER rouge	110-130 cm		100	x	x		x	
forêt - FER rouge	160-170 cm	xx	xx	100	x		x	
forêt - FER noir	160-170 cm		100	x	x		x	

* pic à 2,51Å majoritaire et pas 2,71Å

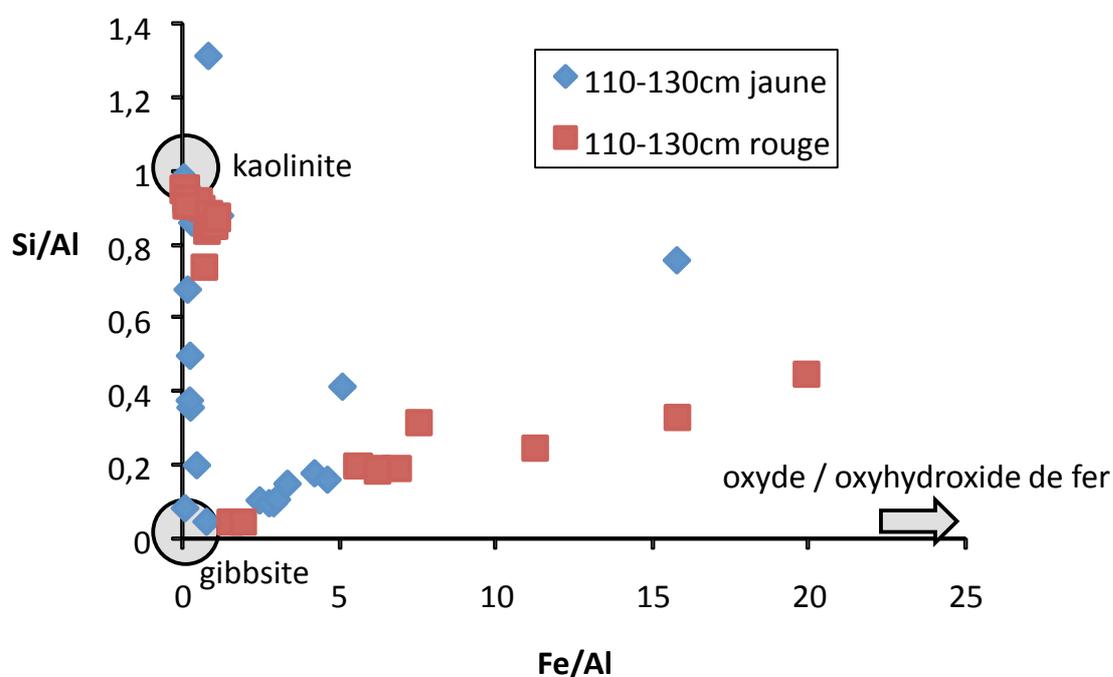


Figure IV-18 : Compositions molaires en Fe, Al et Si en différents points (analyse microsonde) dans un diagramme de mélange dans un nodule jaune et un nodule rouge du haut de l'horizon nodulaire du ferralsol.

La figure IV-18 s'intéresse aux compositions élémentaires en Si, Al et Fe de deux nodules représentatifs du ferralsol sous forêt : un nodule jaune et un nodule rouge, tous les deux issus du haut de l'horizon nodulaire (110-130cm de profondeur). Les différentes analyses effectuées à la microsonde électronique sont représentées en rapports élémentaires dans un diagramme de mélange dans lequel les compositions types de la kaolinite, de la gibbsite et des oxydes/oxyhydroxyde de fer sont indiqués (i.e., domaines en grisé). Les deux types de nodules montrent deux types de composition chimique qui peuvent être attribuées à deux types d'assemblages minéralogiques. Les kaolinites, quelque-soit le nodule, montrent des teneurs non négligeables en fer dont la nature (substitution, incorporation d'oxyhydroxydes entre les feuillets ou à la surface des kaolinites) reste non déterminé. Dans les deux cas, les compositions élémentaires montrent qu'il existe des compositions de mélange entre les trois principaux pôles définis dans le graphe. Des analyses en accord avec la composition chimique du pôle gibbsite pur existent dans le nodule jaune alors que dans le nodule rouge, les compositions les plus alumineuses contiennent une proportion non négligeable de fer. Ceci est en accord avec une composition globalement plus alumineuse et plus gibbsitique dans le nodule jaune tel qu'observé par diffraction des rayons X. De plus, dans le nodule « jaune » existent des compositions de mélanges entre les pôles gibbsite et kaolinite qui n'existent pas dans le nodule rouge et qui seraient cohérentes avec une aluminisation du milieu au dépend de la kaolinite. Ce phénomène est classiquement interprété dans la littérature d'un point de vue thermodynamique par la conséquence de l'augmentation des activités de l'eau et de l'aluminium associée à une diminution de l'activité du silicium (Tardy and Nahon, 1985 ; Fritsch et al., 2005). Ces changements thermodynamiques induisent le remplacement des minéraux marqueurs de la latérisation, à savoir la goethite faiblement alumineuse, la kaolinite et l'hématite, par de la goethite alumineuse et de la gibbsite (Fritsch et al., 2005). Ces derniers minéraux sont plus en accord avec l'évolution par alitisation (voir bauxitisation) de la couverture pédologique généralement associée à un climat plus humide. Mais alors que penser de la morphologie observée de certains pseudo-pisolithes dans cet horizon de ferralsol ? En effet certaines morphologies semblent s'opposer à cette succession classique de processus avec l'existence d'un cortex rouge plus hématitique que le centre jaune des nodules. Ceci suggère une évolution du milieu vers une hématitisation, à partir d'un milieu en équilibre avec la goethite ou la gibbsite (les pseudo-pisolites n'ont pas fait l'objet d'une caractérisation minéralogique). La formation d'hématite au dépend de la goethite dans le contexte de la formation et l'évolution des sols tropicaux est une question difficile mais essentielle, compte tenu du lien étroit entre l'évolution des phases porteuses de fer et le

climat. En effet, Tardy and Nahon (1985) suggèrent que la répartition entre ces deux phases et leur coexistence soient reliées à l'activité de l'eau et donc au climat. Les mécanismes aboutissant à la formation d'hématite dans le milieu naturel sont complexes. Dans le cadre de la formation d'oxyhydroxydes de fer à partir de solutions (hydrolyse, oxydation du fer), la phase qui se forme en premier est généralement la ferrihydrite car les solutions sont généralement sursaturées vis-à-vis de la goethite et l'hématite (Langmuir, 1971). Cette dernière étant métastable, elle peut, en fonction des conditions du milieu (i.e., pH, force ionique) se transformer en goethite ou hématite par déshydratation (Cudennec and Lecerf, 2006). De son côté, La formation de la goethite par hydratation de l'hématite est décrite comme un processus cinétiquement impossible (Langmuir, 1971), la goethite se formant à la suite de l'altération de l'hématite (Schwertmann, 1964).

La transformation minéralogique d'un sol riche en hématite rouge en un sol jaune (jaunissement) est consécutif soit de processus de perte de fer par dégradation chimique du sol soit de l'aluminisation du milieu impliquant la formation de goethite alumineuse et de gibbsite au dépend de l'hématite (Fritsch et al., 2005). Dans le premier cas, la cinétique d'altération de l'hématite est vraisemblablement plus rapide que celle de la goethite, du fait des substitutions en Al plus fréquentes dans la goethite (Jeanroy et al., 1991) et des différences de tailles de grains (goethite microcristalline). La goethite, dans les sols tropicaux dégradés correspond donc à une présence résiduelle suite à la dégradation préférentielle de l'hématite. Dans le second cas, les réactions chimiques (altération de l'hématite et néoformation de goethite alumineuse et de gibbsite) se font sans perte de fer et peuvent aboutir à l'aluminisation du milieu voir la bauxitisation.

Dans le cas du ferralsol de notre étude, il existe une perte en fer d'environ 15% (sur la base du Zr invariant) entre les fractions fines des horizons nodulaires et des horizons de surface. En prenant en compte la fraction des nodules qui n'a pas été considérée dans l'analyse géochimique, la perte en fer peut atteindre plus de 70% entre l'horizon nodulaire et l'horizon superficiel (chiffre estimé sur la base des teneurs moyennes en Fe et Zr des 2 nodules pris entre 160 et 170cm et pour une masse de nodule équivalente à 60% de la masse totale). Il semblerait donc que le ferralsol plinthique étudié soit en voie de démantèlement chimique de par la conjonction de deux processus : une déferrification et une aluminisation relative. Ceci se traduit par le maintien privilégiée en surface dans le sol de minéraux riches en aluminium (gibbsite) au dépend de l'hématite et de la kaolinite. La persistance des pseudopisolites avec des cortex hématitisés sont le témoignage de la nature fortement polycyclique

de ce sol qui a enregistré à certains niveaux des stigmates des transformations minérales successives associées aux variations régionales du climat (Rosolen et al., 2002).

5.1.1 Géochimie des nodules

En ce qui concerne les éléments « invariants », comme pour les fractions fines des échantillons de sol, les nodules montrent de très bonnes corrélations entre les teneurs en Zr et Hf ($R^2= 0,93$). Par contre les corrélations observées pour les fractions fines des sols entre éléments invariants et Ti sont beaucoup moins bonnes pour les nodules, en particulier pour Nb. De plus, la bonne corrélation existant entre Ti et Fe dans les sols n'est plus conservée en considérant les nodules, au contraire de la relation Zr versus Fe qui montre un coefficient de corrélation R^2 (0,56) quasi-identique à celui calculé pour les fractions fines. Ces résultats renforcent l'idée d'un fonctionnement différent entre Ti et Zr dans ces sols et valide le choix du Zr comme élément invariant.

Considérée telle qu'elle, la chimie des nodules est difficile à exploiter. Par contre elle peut être très informative quand elle est comparée à celle des fractions fines des sols.

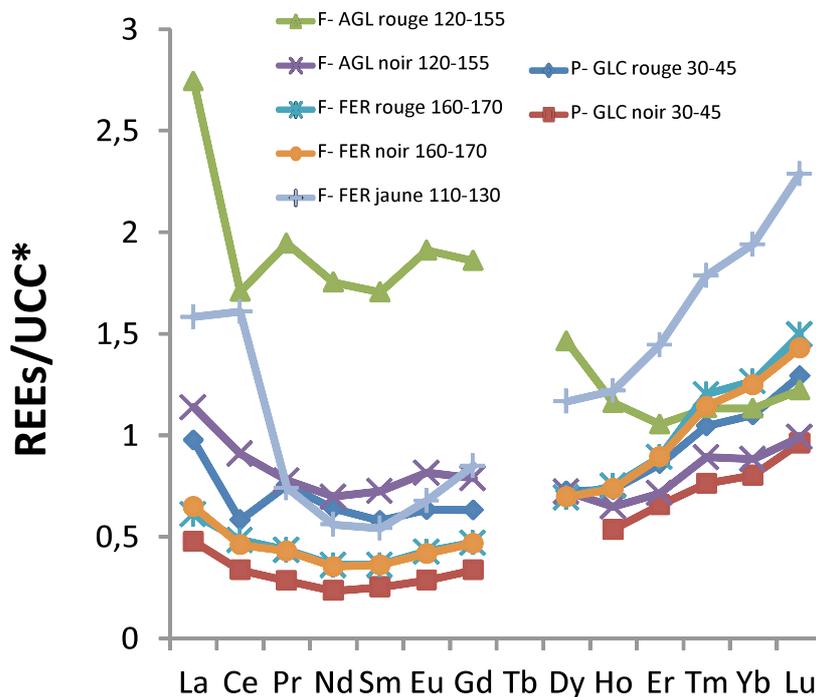


Figure IV-19 : Diagramme de terres rares normalisées à la croûte continentale (Taylor and Mac Lennan, 1985) pour les nodules.

Les diagrammes de terres rares normalisées à la croûte continentale ont été tracés pour les nodules (Fig. IV-19). Mis à part le nodule rouge du gleysol albique sous forêt qui est enrichi en terres rares légères par rapport à la croûte continentale, les nodules se caractérisent par des profils de terres rares en forme de U, plus enrichis en terres rares lourdes qu'en terres rares légères. Ces enrichissements attestent de leur formation à partir d'une solution enrichie en terres rares lourdes (Laveuf and Cornu, 2009). La majorité des nodules présente une légère anomalie négative en Ce, plus marquée dans les nodules rouges des gleysols de pâturage et de forêt (Ce/Ce^* respectivement de 0,67 et 0,73). Ces anomalies négatives peuvent être liées à deux processus : la formation des nodules à partir d'une solution appauvrie en Ce (typique des milieux oxydants) ou la dissolution/re-précipitation de nodules en milieu réducteur drainant. Ces deux mécanismes ont une origine commune : la présence du Ce dans le sol sous forme de minéraux secondaires stables dans le sol : cérianite et phosphate de terres rares. Ces minéraux se forment lors des mécanismes d'altération des minéraux primaires et apparaissent très tôt dans l'assemblage des minéraux secondaires (Braun et al., 1993). La cérianite, du fait de sa forte stabilité, par la suite, être conservé dans la fraction résiduelle du sol quelques soit les mécanismes pédogénétiques mis en jeu (Laveuf and Cornu, 2009). En effet, lors de la dissolution des nodules, les oxydes de fer et de manganèse sont préférentiellement démantelés, laissant la cérianite dans la fraction solide du sol. Les solutions réductrices se chargent en Fe, Mn et en terres rares à l'exception du Ce. Si ces solutions ne migrent pas, la re-précipitation d'oxydes et oxyhydroxydes (milieu devenu oxydant) peut se faire sans changements dans les profils de terres rares pour le sol. Par contre, si les solutions migrent et précipitent plus loin, les formes de fer et/ou de manganèses des nodules vont enregistrer l'anomalie négative en Ce de la solution et montrer des profils de terres rares différents de ceux du sol.

Le nodule jaune du ferralsol présente une forte anomalie positive en Ce ($Ce/Ce^*=1,38$). Compte tenu de la longue histoire pédologique du ferralsol, il est peu probable que les phosphates secondaires de terres rares ou la cérianite se forment à l'heure actuelle. De plus les phosphates de terres rares se forment sans formation d'anomalie en Ce (Braun et al., 1990). Si le Ce est résiduel dans ce nodule, cela signifie que ce nodule n'est peut être pas le fruit d'une mise en place actuelle mais d'un démantèlement ou tout du moins d'une réorganisation.

Contrairement aux fractions fines des sols, les anomalies en Eu, quand elles existent dans les nodules, sont beaucoup moins marquées. Sur la figure IV-19, qui compare les profils de terres rares normalisés au Zr, nous pouvons constater que les deux types de nodules

prélevés entre 160 et 170 cm montrent des profils de terres rares superposés. Cette forme de profil est retrouvée à l'identique dans le nodule noir de pâturage. Ceci confirme le rôle important des niveaux nodulaires des ferralsols de plateau au processus de colluvionnement alimentant les gleysols de bas de pente en zone de pâturage. De plus, en comparant les profils de terres rares des nodules avec celui de la fraction fine à la même profondeur dans le gleysol colluvique de pâturage (Fig. IV-20), il apparaît que le nodule rouge et la fraction fine ont le même profil de terres rares avec la même anomalie négative en Ce, compatible avec les processus d'oxydoréduction qui se déroulent actuellement dans ce sol. Ces résultats semblent indiquer que les nodules dans le gleysol colluvique ont deux origines : 1/ une origine associée au colluvionnement avec des nodules similaires à ceux des niveaux de plinthite des ferralsols de plateau et 2/ des nodules formés in-situ à la faveur des alternances réduction/re-précipitation des oxydes et oxyhydroxydes de fer.

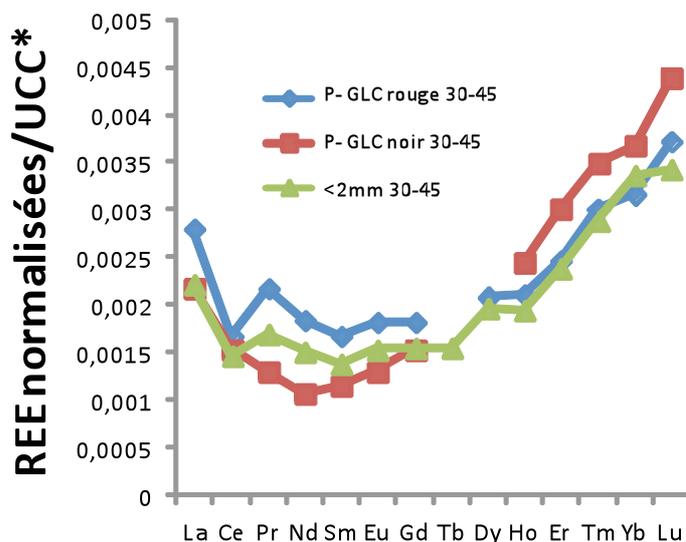


Figure IV-20 : Diagramme de terres rares par rapport au Zr normalisées à la croûte continentale (Taylor and Mac Lennan, 1985) pour les nodules et la fraction fine dans le gleysol colluvique de pâturage.

Les résultats obtenus sur les nodules du gleysol albique de bas de toposéquence sous forêt montrent des résultats tout aussi surprenants (Fig. IV-21). Là aussi, un des nodules étudiés (nodule noir) montre un profil identique au sol dans lequel il a été retrouvé. Cela atteste de l'existence actuelle dans ce sol de phénomène de dissolution/re-précipitation des formes porteuses des terres rares (oxydes/oxyhydroxydes) à la faveur des mécanismes d'oxydo-réduction. En revanche, le nodule rouge montre un profil très différent, enrichi en terre rares légères (i.e., La/Lu=2,24) avec une anomalie négative en Ce. Si l'on néglige

l'anomalie en Ce, ce type de profil se rapproche des profils des fractions fines des horizons profonds du ferralsol ou de l'acrisol plinthique sous forêt. Dans le ferralsol (Fig. IV-22), les fractions fines des échantillons de l'horizon nodulaire ont des profils de terres rares similaires (enrichis en terres rares légères) très différents des profils des nodules (enrichis en terres rares lourdes). Ces résultats confirment que les terres rares légères ont plus d'affinité pour la fraction fine des sols que pour les nodules. Des analyses complémentaires permettraient d'investiguer l'origine du profil de terre rares enrichi en terres rares légères du nodule rouge du gleysol albique qui reste inexpliqué.

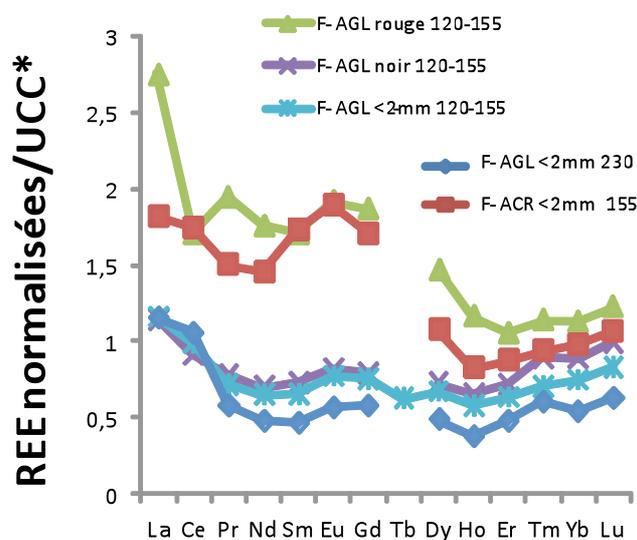


Figure IV-21 : Diagramme de terres rares/Zr normalisées à la croûte continentale (Taylor and Mac Lennan, 1985) pour les nodules et la fraction fine dans le gleysol albique de forêt.

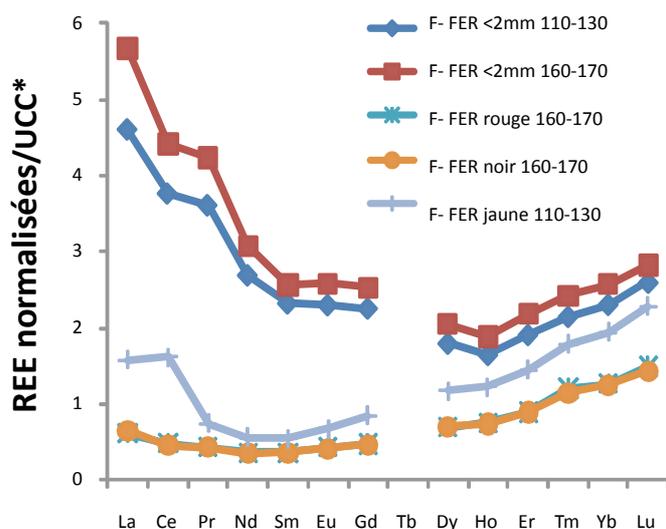


Figure IV-22 : Diagramme de terres rares/Zr normalisées à la croûte continentale (Taylor and Mac Lennan, 1985) pour les nodules et la fraction fine dans le ferralsol.

6 Conclusions sur les conséquences géochimiques de la déforestation sur les sols

La déforestation s'ajoute aux mécanismes naturels de démantèlements des couvertures pédologiques. Les résultats obtenus sur les sols des deux toposéquences étudiés confirment le démantèlement général de la couverture d'altération dans cette région du Brésil. Les sols sous forêt ne sont plus en équilibre avec le milieu environnant et l'on assiste à une déferification des profils. En haut de versant, cette perte en fer a pour conséquence une aluminisation relative du sol, en particulier en haut de profil. Les signes de l'aluminisation sont néanmoins confus car il existe dans ce sol des niveaux qui ont enregistré et gardé des signes d'une hématitisation passée (reliques). Ces dernières sont fréquentes dans les sols latéritiques (Lucas, 1989 ; Nahon, 1991, Rosolen et al., 2002). De plus, une évolution géochimique du sol vers une aluminisation se traduit généralement par une déstabilisation du silicium, qui dans le cas présent n'est pas visible. L'instabilité géochimique de ces sols est donc propice à l'installation d'autres mécanismes de démantèlement observables le long des pentes. Dans la zone de versant, il s'agit de perte d'argile en surface associée à des pertes en fer. Ces mécanismes sont à l'origine de la mise en place des acrisols. Dans le cas des sols de la Fazenda Rio Capim, la dégradation des argiles et le lessivage latéral semblent être les processus dominants à l'origine de la perte en argile en surface car les profils de terres rares en profondeur dans ces sols ne semblent pas résulter d'un lessivage (pas d'appauvrissement en terres rares intermédiaires et d'enrichissement relatif en terres rares légères avec la profondeur). Dans la zone de bas fond sous forêt, les sols en présence sont des sols sableux bimodaux qui montrent un fonctionnement réductique associé à une perte en argile et en fer (caractère albique). Ce système est directement connecté au ruisseau et la morphologie du sol ainsi que ces caractéristiques chimiques suivent cette connexion et se traduit par l'existence de zones de surface et de subsurface très dégradée et appauvries qui ne sont constituées que de matériaux résiduels résistants (quartz, minéraux lourds). C'est un système très actif d'un point de vue des transferts élémentaires car en parallèle des processus de réduction, des processus de re-précipitation actuelle de nodules se déroulent en profondeur.

La déforestation dans ce contexte peut considérablement modifier la morphologie du relief mais aussi les mécanismes géochimiques dans les couvertures pédologiques. En haut des versants, ce sont les mécanismes d'érosion qui dominent sur les mécanismes d'évolution géochimiques. Cela se traduit, au bout de 40 ans, par un aplanissement fort du relief général et des troncatures de sol jusqu'aux niveaux de plinthite. En contre partie, dans les zones basses,

les ruisseaux s'élargissent et les matériaux colluvionnés plus ou moins associés aux apports par le ruisseau individualisent de nouveaux types de sols. En lieu et place de ces sols, avant la déforestation, se trouvaient des gleysols albiques qui ont complètement disparus. La déforestation a modifié le fonctionnement hydrologique du système, les phénomènes d'écoulements de surface et de sub-surface y sont amplifiés et les relations entre le sol et le ruisseau ont été profondément modifiées. Ceci génère une érosion importante qui de toute évidence a entraîné la migration de matériaux moins appauvris en bas de pente. Les processus de pédogénèse avancée qui existaient sous forêt ont disparu pour laisser place à des systèmes rajeunis d'un point de vue pédogénétiques qui présente des appauvrissements élémentaires beaucoup moins marqués car « allochtones ». Les accumulations de matériaux en bas de pente associés à des connexions hydrologiques avec le ruisseau amplifié par l'élargissement des vallées sont responsables de l'installation de processus d'engorgement qui sont quasi-permanents dans les bas fonds. Il en résulte des processus d'oxydo-réduction responsables de la libération de ferII qui peut rejoindre les cours d'eau et précipiter sous la forme de ferryhydrite au contact avec l'atmosphère. Au cours du temps, ces sols sont alimentés par des matériaux de moins en moins appauvris, puisque l'on retrouve dans les premiers 30cm du sol des nodules provenant des cuirasses du dessus. Ainsi le fer est continuellement apporté au système.

Les conséquences géochimiques des processus de déforestation n'affectent donc pas que les sols mais aussi les cours d'eau en modifiant les circulations hydrologiques et par conséquent le cycle du fer, du manganèse et des autres éléments dont la spéciation en solution est dépendante des processus d'oxydoréduction.

Ces résultats sont très encourageants car l'utilisation des marqueurs géochimiques que sont les terres rares, généralement utilisés dans le cadre de l'évolution des sols en milieu naturel, semble être cohérente dans le cadre de la déforestation. Des études complémentaires en minéralogie (étude des phases porteuses des terres rares et des éléments invariants, étude de la cristallinité et de la composition des kaolinites et des formes de fer par spectroscopie IR ou Mössbauer) et en géochimie (analyses des fractions totales des nodules, analyses des terres rares après extraction sélective des formes de fer, de silice et d'aluminium, analyses des nodules des sols de mi-pente) permettraient de progresser dans la compréhension des liens existants entre la géochimie des éléments majeurs et des terres rares dans les sols et la déforestation.

Chapitre V

Impact of deforestation on soil iron isotope signatures: a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Pará, Brazil).

1 Résumé de l'article : « Impact of deforestation on soil iron isotope signatures : a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Para, Brazil)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Boaventura R. G. and Seyler P. (soumis à ES&T)

Nous avons étudié pour la première fois les conséquences de la déforestation et de l'établissement à long-terme de pâturages sur la composition isotopique en fer des sols à l'Est du bassin Amazonien brésilien. Les signatures isotopiques des sols sous couvert forestier ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} \sim +0.6\text{‰}$) et en pâturage ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} \sim +0.3\text{‰}$) sont significativement plus lourde que celle de la croûte continentale et que la signature des sols ferrallitiques de références du haut de versant ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} \sim +0.1\text{‰}$). Cet enrichissement en isotopes lourds est attribué à une mobilisation préférentielle et une perte de fer isotopiquement léger au cours de la pédogénèse qui induit des processus d'oxydoréduction. L'enrichissement en isotopes lourds est plus faible dans les sols de pâturage, par rapport à celui observé dans les sols de forêt. Cette différence est expliquée par des changements géomorphologiques induits par des processus d'érosion (i.e., processus de colluvionnement) survenant après déforestation. Ceci entraîne un "rajeunissement" apparent des sols de vallée se traduisant par une signature isotopique en fer différente du sol de bas de versant en forêt.

2 Article : « Impact of deforestation on soil iron isotope signatures : a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Para, Brazil)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Boaventura R. G. and Seyler P. (soumis à ES&T)

Impact of deforestation on soil iron isotope signatures: a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Pará, Brazil).

Alisson Akerman^{a,b*}, Franck Poitrasson^a, Priscia Oliva^a, Geraldo Resende Boaventura^b, Patrick Seyler^a

^a *Laboratoire Géoscience Environnement Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse - Institut de Recherches pour le Développement, 14-16, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

^b *Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil*

* Corresponding author.

E-mail address: alisson.akerman@get.obs-mip.fr (A. Akerman).

2.1 Abstract

We examined for the first time the consequences of deforestation and long-term pasture establishment on soil iron isotope composition in the eastern part of the Brazilian Amazon basin. Isotopic signature in soils under forest cover ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} \sim +0.6\text{‰}$) and pasture ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} \sim +0.3\text{‰}$) are significantly heavier than both the continental crust baseline and the reference ferralitic soils from the top of the hill ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} \sim +0.1\text{‰}$). This enrichment in heavy isotopes is attributed to the preferential mobilization and loss of light iron during pedogenesis that involves redox processes. The lowest enrichment in heavy Fe isotopes observed in pasture soils, compared to the forest soils, is explained by geomorphological changes due to erosion processes (i.e., colluvic processes) following deforestation. It leads to an “isotopic rejuvenation” of the soil in the valley.

Keywords: Iron isotopes, Soil degradation, Deforestation, Weathering, Pedogenetic processes.

2.2 Introduction

Human activity on the Amazon rainforest ($3.65 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, i.e., 40% of the total rainforests of the world, FAO 2005) is becoming increasingly important and is expressed particularly in the form of deforestation for, in most cases, housing industry, farming or mining. Each year, between 10 and 20000 km^2 of Brazilian Amazonian forest are converted to agricultural land, mainly pasture. Reports published by INPE (National Institute for Space Research in Brazil) show a steady growth rate of deforestation between 1988 and 2004 with a record of 30 000 km^2 reached in 1995. However, the rate of deforestation tends to decrease since 2004 until 2009.

Deforestation results in regional and global climate changes (e.g., decreases in evaporation, precipitations and warming of the surface temperature; McGuffie et al., 1993; Eltahir et al., 1994; Polcher et al., 1994; Tinker et al., 1996; DeFries and Eshleman, 2004; Lewis et al., 2011). Several authors reported that tropical forest replacement by pasture by the slash-and-burn technique also affects soil nutrient contents, soil chemical and physical properties, soil organic matter and soil carbon stocks. In particular, changes in global carbon cycle and CO_2 emissions from soils to the atmosphere due to soil compaction and modification of soil clay content are well documented (e.g. Fearnside et al., 1993; de Moraes et al., 1996; Fujisaka et al., 1996; Lessa et al., 1996; Neill et al., 1996; Fearnside et al., 1997; Garcia-Oliva et al., 1999; Farella et al., 2001; Fernandes et al., 2002; Fitzsimmons et al., 2003; Desjardins et al., 2004; Gonzalez-Perez et al., 2004).

Iron (Fe) is the fourth most abundant element in the Earth's crust (3.4 wt% as Fe_2O_3 in the upper continental crust – e.g. Wedepohl, 1995). It is present in almost all rocks and soils and particularly abundant in the tropical environment due to the large amounts of poorly mobile oxidized Fe in lateritic soils. Lateritization is generally considered as the result of all the soil forming processes related to the vertical development of lateritic profile (e.g., Nahon, 1991 ; Tardy 1997 and references therein). Indeed, in high elevated and well-drained areas, lateritic profiles develop deeply at the expense of the geological substratum. Strong hydrolysis is responsible for nearly all primary mineral dismantling with the exception of quartz. On the other hand, secondary phases such as kaolinite, aluminum and iron oxide and oxyhydroxides are formed in situ in accordance with thermodynamic conditions at each depth (Lucas et al., 1993; Fritsch et al., 2005). In Amazonia, Ferralsols (WRB-FAO classification) are typical lateritic soils characterized by low cation exchange capacities, low base saturation and yellow to red colors. However under humid tropical climate, the settlement of aquifers in relation to local hydrologic system down-slope or perched up-slope can strongly change soil

processes. Seasonal fluctuation of reducing groundwater, clay leaching or even podzolization can act to modify the vertical settlement of the weathering processes (Fritsch et al., 2002; Do Nascimento et al., 2004). These processes interfere generally laterally and act to make complex the weathering mantle in humid tropical regions. Therefore, these soils, at the interface between hydrosphere and biosphere, are an important compartment to take into account in the study of iron geochemical cycles in tropical areas.

The present study was carried out in small tropical watersheds (in Eastern Brazilian Amazonia) and focused on the Fe isotope variations in soil profiles related to forest clearing and pasture establishment. Although there is a growing body of literature on Fe isotope studies in soils from various areas (e.g., von Blanckenburg, 2000; Wiederhold and von Blanckenburg, 2002; Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Wiederhold et al., 2007; Guelke et al., 2010; Yesavage et al., 2012), only two studies reported so far values for Fe isotopes in soil profiles from rainforest areas (Thompson et al., 2007; Poitrasson et al., 2008). However, no Fe isotopic study of tropical soils in the context of deforestation has been conducted so far.

The aim of this work is therefore to 1) investigate the Fe isotopic composition of soil profiles along catenas under forest and pasture between lateritic soil cover and valley hydromorphic soils, 2) try to link the changes in Fe isotopic composition to processes occurring in soils, 3) evaluate whether Fe isotopes can be used as a tracer of deforestation through a better understanding of the biogeochemical cycling of Fe in an human impacted tropical environment.

2.3 The Rio Capim watersheds

2.3.1 Site description

We studied soils along a pair of catena located in small watersheds of about 5 km²: one under forest cover and another one in a pasture about fifty years old. Both of the catena reached the streams originating in these watersheds. They occur in the Fazenda Rio Capim owned by CIKEL-Brasil verde group and located in the district of Paragominas (3°18' to 3°50'S - 48°28' to 48°54'W; Fig. 1) at about 450 km south of the city of Belem, in Eastern Brazilian Amazonia. Geologically, the study area is located in the southern portion of the tectonic plate « Plataforma Bragantina », stable since the Cretaceous (Urdininea, 1977). In the studied zone, the geological substrate correspond to cretaceous arkosic sandstone, pelites and

mudstones (Itaperucu formation) strongly lateritized and bauxitized since the late tertiary (Truckenbrodt et al., 1991). Such soil formation mainly exists at the top of the relief and thus partially governs relief morphology (Horbe and da Costa, 2005). The crusts resistance to erosion implies the settlement of flat to slightly undulated plateau (i.e., at 20 m above sea level) cut by U-shape valleys drained by the Rio Capim tributaries. Geomorphology in deforested zones, mainly represented by old pasture areas, show distinct features with denudation of the top flat plateau zone (i.e., total or partial ferralsols dismantling), widening and flattening of the valley coupled with numerous colluvic and creeping phenomenon visible at the catena scale. The current regional climate is equatorial and marked by a wet season from December to May and a dry season from September to November (Crepani, 2004). Mean annual temperature, rainfall and relative humidity of the air are 26.3°C, 2100mm and 81%, respectively (EMBRAPA, 1986).

More than 70% of the Cikel Fazenda is covered by an equatorial humid forest, where species belonging to Lecythidaceas, Burseraceas and Sapotaceas are the dominant species (i.e., approximately 45% of the total forest surface). On the other hands, old pastures (i.e.; >50 years old) represent 10% of the Fazenda area and are partially to totally abandoned (Sist and Ferreira, 2007).

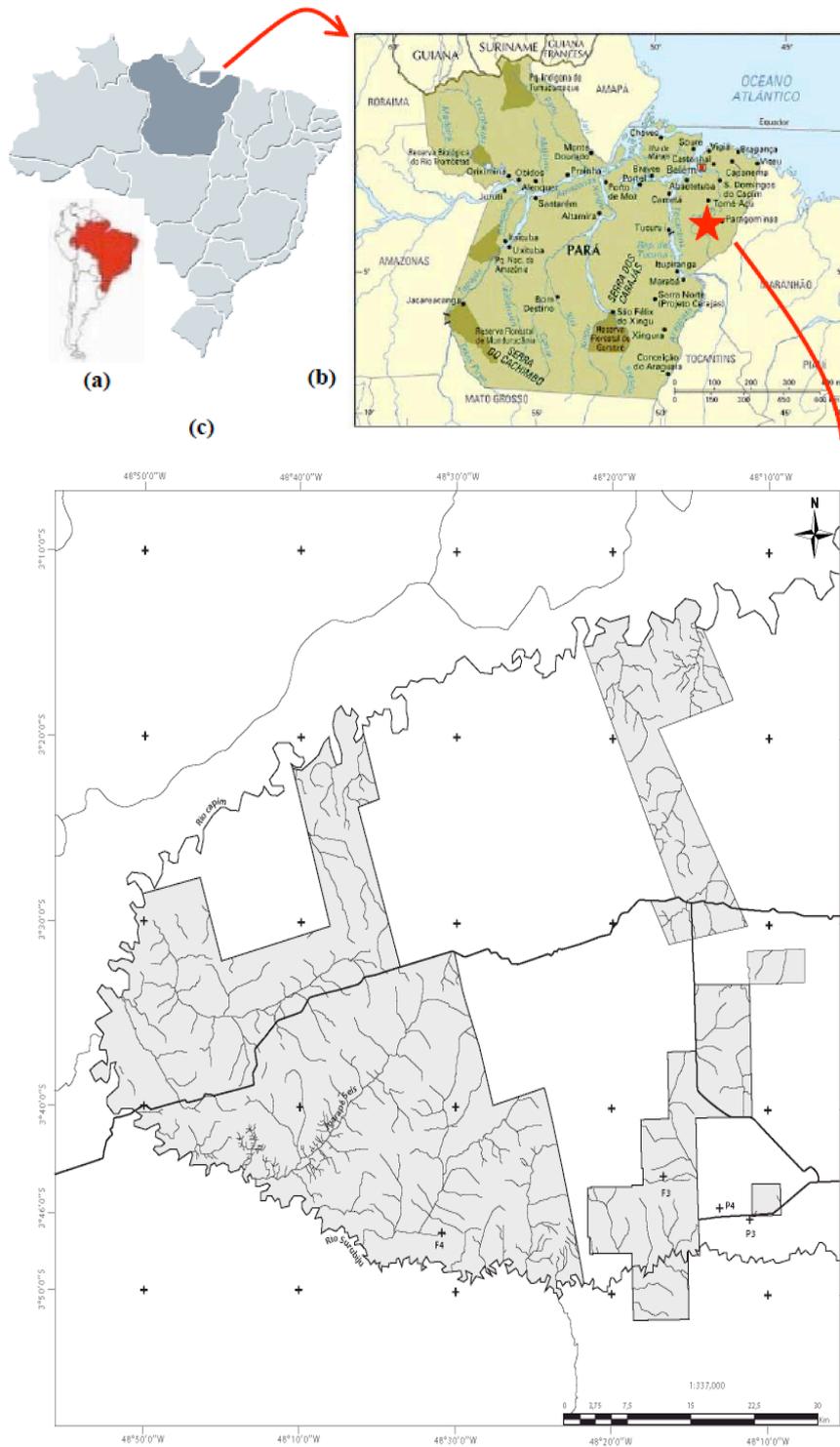


Figure 1: (a) Location and political division of Brazil, (b) Map of the Para State and study site (red star), (c) General map of the Rio Capim Fazenda in the Paragominas district. Surface white = pastures, surface light grey = forests. The pasture and forest areas studied is called P3 and F4, respectively on the map. Map adapted from Ferreira, 2005.

2.4 Sample collection, treatment and chemical analysis

2.4.1 Sample collection and treatment

All the studied samples consist of bulk soil samples. They are listed in Table 1 and their sampling location is in Fig. 1. All the studied soils present mineralogical composition in accordance with typical Amazonian soils mineralogy (i.e., dominance of inherited quartz, secondary kaolinite, goethite and oxides such as hematite and gibbsite and poorly degradable residual phases such as zircon or rutile).

Table 1: Iron and Zr concentrations and Fe isotopic composition for the soil samples from the Rio Capim watersheds under forest and pasture, Brazil.

Sample Name and depth (cm)	Sample type ^b	[Fe ₂ O ₃] (wt.%)	[Zr] (ppm)	DF _{Fe} ^c	δ ⁵⁷ Fe (‰)	2SE ^d	Number of analyses
<i>Top of the hill soil profile forest (Plinthic Ferralsol)</i>							
0-20	Organo-mineral horizon	6.16	500	0.85	-0.106	0.109	5
100-170	Ferruginous nodular horizon	6.89	530	0.90	0.090	0.101	3
170-350	Ferruginous nodular horizon	8.39	600	0.97	0.074	0.062	5
350-400	Ferruginous horizon	9.24	530	1.20	0.020	0.083	8
<i>Downhill soil profile forest (Plinthic Acrisol)</i>							
0-15	Organo-mineral horizon	1.24	410	0.21	0.371	0.059	5
15-30	Sandy clay horizon	1.44	410	0.24	0.218	0.137	3
45-60	Nodular sandy clay horizon	1.93	440	0.30	0.299	0.041	5
75-90	Sandy clay horizon	1.87	470	0.27	0.286	0.070	8
<i>Footslope soil profile forest (Albic gleysol)</i>							
0-15	Sandy clay horizon	0.51	380	0.09	0.671	0.114	5
75-90	Redoxic sandy horizon	0.42	250	0.12	0.646	0.104	3
120	Reductic sandy horizon	0.77	120	0.44	0.659	0.105	5
120-155	Ferruginous nodular horizon	1.98	210	0.65	0.661	0.087	5
<i>Downhill soil profile pasture (Gleyic Acrisol)</i>							
0-10	Redoxic organo-mineral horizon	1.30	360	0.25	0.384	0.075	5
40-120	Redoxic clay horizon	1.68	470	0.25	0.304	0.031	5
<i>Valley soil profile pasture (Gleysol)</i>							
0-15	Organo-mineral horizon	2.63	430	0.42	0.236	0.079	5
30-45	Redoxic horizon	2.62	360	0.50	0.479	0.056	5
45-75	Reductic horizon	2.23	370	0.42	0.345	0.060	6
110-120	Reductic horizon	1.93	390	0.34	0.435	0.039	6
<i>Continental crust^a</i>		3.43	237	1.00	0.103	0.032	

^a Data from Wedepohl (1995) for Fe and Zr concentrations and Poitrasson (2006) for isotopic composition.

^b Field descriptions.

^c DF_{Fe} is the Fe depletion factor relative to Zr in the soil profiles computed according to Eq. (2) in the text.

^d The iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses indicated and using the Student's t-correcting factors (Platzner, 1997).

In the catena under forest cover, three representative soil profiles were characterized from ridge to stream (i.e., plinthic ferralsol, plinthic Acrisol and albic gleysol: Fig. 2 and 3). In the Paragominas region, lateritic or bauxitic crusts formed during in-situ processes at the end of the tertiary are not thermodynamically stable. That is why surface soils are mainly the

result of crust dismantling by redox processes (Horbe and da Costa, 2005). The red plinthic ferralsol is composed from top to 1 m deep by a soft microaggregated clayey horizon. Between 100 and 170 cm depth individualize a nodular horizon with notable amount of pisolith and nodules. Under the nodular horizon, a mottled plinthic horizon individualized showing complex mixing of iron rich phases. According to Horbe and da Costa (2005), this soil shows visible features of polycyclic pedogenesis and actual lateritic crust dismantling. The yellow plinthic Acrisol is mainly composed by a microaggregated sandy clay horizon overlying a plinthic horizon. The subsurface microaggregated horizon (i.e., 10 to 30 cm deep) shows clay depletion when compared to the plinthic horizon. Acrisols are characterized by such specific pattern of surface clay depletion that can be due to vertical or lateral leaching processes or by specific clay dismantling in the surface zone. Lastly, the albic gleysol (Table 1; Fig. 2 and 3) can be divided into two parts: a sandy albic surface horizon of 1.5m depths overlying a clay rich (i.e., argic) horizon. The lowest part of the albic horizon is particularly depleted in clay and iron oxide phases. It is characterized by a sand rich eluvial morphology with albeluvic tongues. Under this reductive horizon, the argic horizon contains notable amount of dismantled red nodules embedded in a white clay rich matrix. Morphological features of this soil profile can be related to quasi-permanent reduced gleysol closely related to the hydrological functioning of the stream.

All the investigated soils in the pasture catena evidence surface erosion processes. Erosion used to remove all surface and subsurface friable material (i.e., microaggregated material) and stopped when reaching plinthic horizon. Top and slope soils in such context are significantly modified to more than 1m deep. In parallel, soils downhill and in the bottom of the valley showed distinct features of colluvic bringing. Soil material in both soils was clay rich and showed coal artifacts (i.e., forest fire before pasture establishment). These two types of soils (gleyic Acrisol and gleysol) exhibit oximorphic and reductimorphic characteristics, respectively. River sediments were red in accordance with the occurrence of redox processes in the soil/river interface.

Back in the laboratory, the soil samples were dried at 50°C, sieved to <2 mm, weighed and finely ground before analysis.

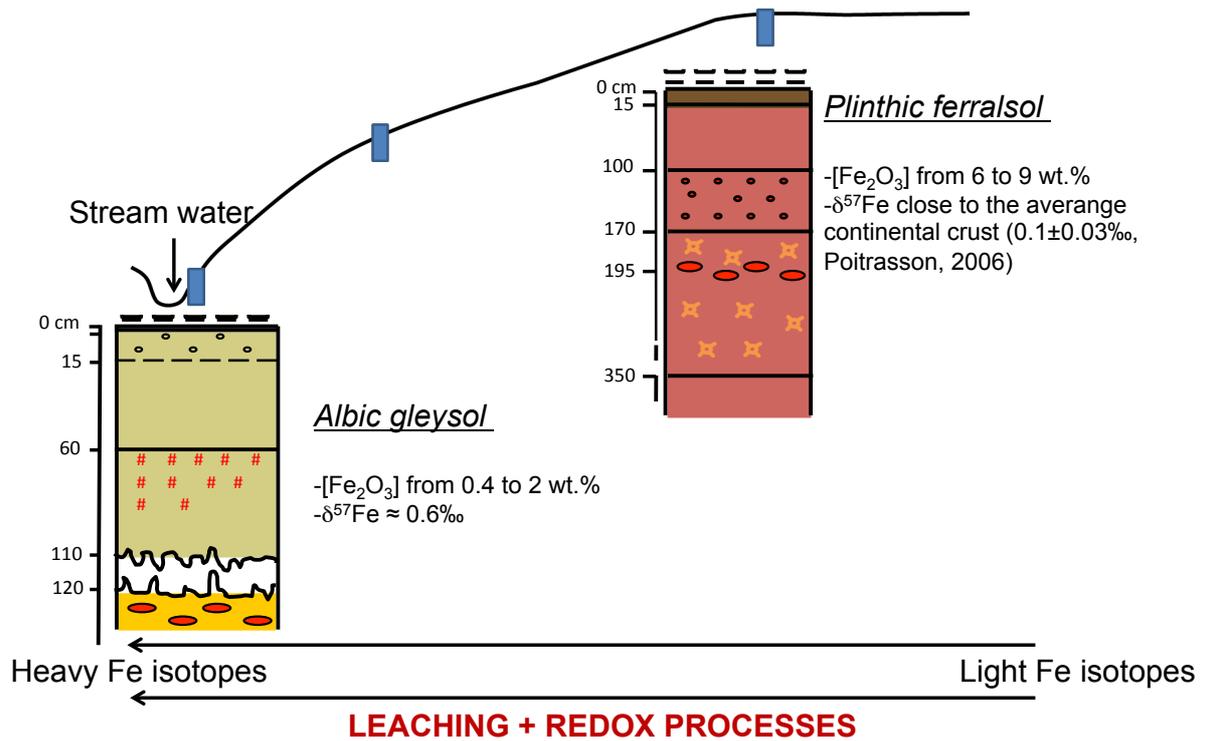


Figure 2: Synthesis of processes along a catena under forest cover. Blue rectangles represent the soil sampling points. Symbols orange stars and # represent respectively redox and reoxidation tasks, and  corresponds to nodules.

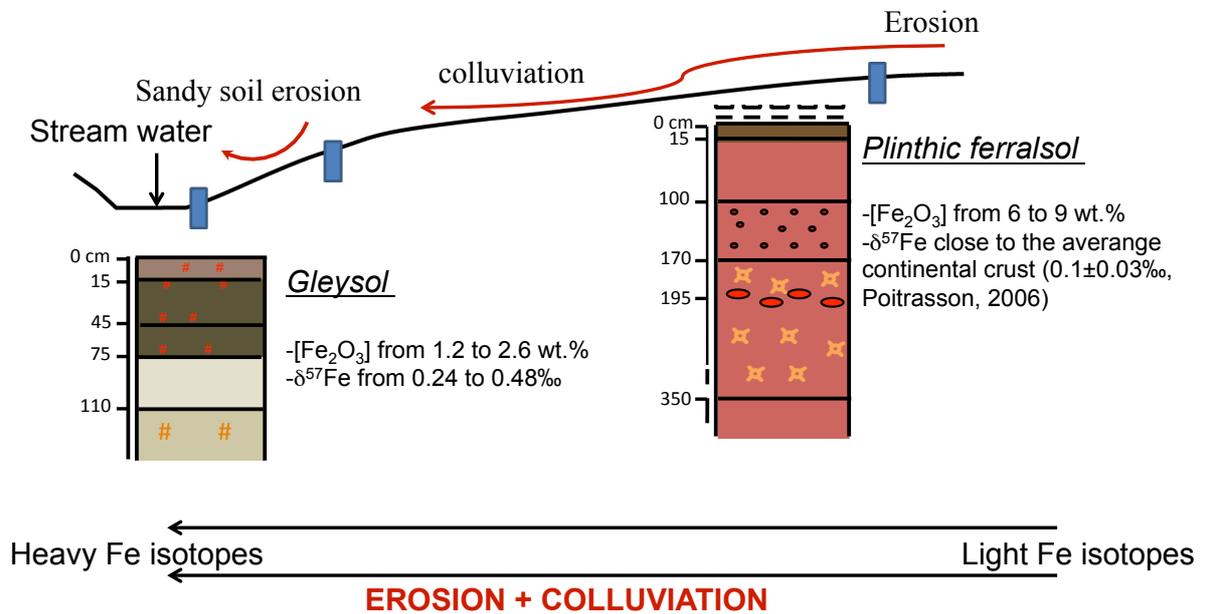


Figure 3: Synthesis of processes along a catena in pasture. Blue rectangles represent the soil sampling points. Symbols orange stars and # represent respectively redox and reoxidation tasks, and  corresponds to nodules.

2.4.2 Chemical analysis

Approximately 100 mg of each powdered and homogenized soil sample was digested using a multistep dissolution procedure (H_2O_2 , HNO_3 , HF, HCl) with a microwave oven (MARS 5 system CEM, 150°C, 45 min). Blank tests indicated that the level of contamination induced by the acid digestion procedure was negligible (< 5 ppb).

Iron concentrations were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Horiba Jobin Yvon Ultima2) while Zirconium was measured by a quadrupole ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 7500ce, Agilent Technologies) at GET laboratory (Toulouse, France). The international geostandard SJS (San Joaquin Soil, from NIST, USA) was used to check the validity and reproducibility of the acid digestion and each analysis. Indium and rhenium were used as internal standards for the ICP-MS measurements. A good agreement between our replicated measurements of SJS and the certified values was obtained for the elements of interest (relative difference $< 5\%$).

2.4.3 Iron isotope composition measurements

Chemical purification was carried out in clean room. The solutions obtained after acid digestion were evaporated to dryness and redissolved in 2 ml of 6 M HCl. Iron was purified using anion exchange chromatography in a HCl medium. We used 0.5 ml of Bio Rad AG1 X4 (200-400 mesh) anionic resins loaded in thermo-retractable Teflon columns with an internal diameter of 4 mm (Poitrasson et al., 2004). After column chemistry and evaporation, the solutions were redissolved in 0.05 M HCl and stored for Fe isotope analyses. Overall dissolution and chemical procedure blanks were found to be of ~ 4 ng of Fe.

Almost all iron isotope analyses were performed at the GET laboratory (Toulouse, France) but a few samples analyzed at the IFREMER laboratory (Brest, France) by high and medium mass resolution, using a Neptune ThermofinniganMC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), following the procedure detailed in Poitrasson and Freydier (2005). The literature values are sometimes reported in $\delta^{56}\text{Fe}$ but may be recalculated to $\delta^{57}\text{Fe}$ as $\sim 1.5 * \delta^{56}\text{Fe}$.

Our in house hematite standard was measured every 6 samples in the analytical sequence to assess data quality. The long-term external reproducibility of the method was estimated from replicate analyses of this hematite in every session, using the Sensitive Introduction System. In this work, the mean $\delta^{57}\text{Fe}$ value of individual measurements for the hematite is $0.776 \pm 0.052\text{‰}$ (2SD, N=10), whereas pooled data by groups of 6 (which is the

number of time each sample is typically analyzed; see Table 1) yield a $\delta^{57}\text{Fe} = 0.779 \pm 0.020\%$ (2SD, N=2). Uncertainties on $\delta^{57}\text{Fe}$ and $\delta^{56}\text{Fe}$ values reported in this study are expressed as two standard errors (2SE) calculated from the number of replicates and using the Student's t-correcting factor (Platzner, 1997).

2.5 Results

2.5.1 Fe total contents in soils

Iron concentrations measured in the different soils samples are given in Table 1. In the forest catena, the ferralsol profile on the top of the hill showed high Fe concentrations, from 6.16 wt.% (i.e., upper organic rich horizon) to 9.24 wt.% for the deepest plinthic horizon. By comparison with this reference ferralsol, Fe concentrations in the different soil horizons of downhill plinthic Acrisol and footslope albic Gleysol are lower (Table 1). In the plinthic Acrisol profile, Fe concentrations display values ranging from 1.24 wt.% in surface (i.e., organic rich horizon) to 1.87 wt.% at ~ 1 m depth. In the albic Gleysol profile, the deepest horizon shows Fe concentrations (1.98 wt.%) four times higher than the shallow sandy horizon (0.51 wt.%).

In the pasture landscape catena, Fe concentrations of gleyic Acrisol and Gleysol are also lower than those of the reference ferralsol (Table 1). In the gleyic Acrisol profile, Fe concentration is 1.30 wt.% at a depth of 10 cm and 1.68 wt.% between 40 and 120 cm of depth. In the valley Gleysol profile a ~30% decrease of Fe concentrations is observed from the shallow organic-rich horizon to the bottom (Table 1).

The behavior of Fe in the soil profiles can be evaluated through comparison with an invariant element. Previous studies have shown that zirconium (Zr) can be considered as such an invariant element (Oliva et al., 1999; Braun et al., 2005; Viers et al., 2007; Poitrasson et al., 2008) due to its low mobility during leaching or redox processes in soils. Zirconium concentrations in the average continental crust and soils samples are also reported in Table 1. Iron depletion factors relative to Zr in the soil profiles (DF_{Fe}) were calculated using:

$$DF_{\text{Fe}} = \frac{(C_{\text{Fe}}/C_{\text{Zr}})_{\text{sample}}}{(C_{\text{Fe}}/C_{\text{Zr}})_{\text{continental-crust}}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Values of DF_{Fe} for all soil profiles are shown in Table 1 and Fig. 4 for forest area and Fig. 5 for pasture landscape. All downhill and foot slope soil samples, both in forest and pasture, exhibit between 50 and 90% depletion of Fe with reference to the continental crust,

except the deep horizon of albic gleysol (i.e., 35% Fe depletion). Downhill gleyic acrisol is more Fe depleted than the valley gleysol when compared to the continental crust value. This trend along the pasture catena contradicts the observed gradient of soil iron content in the forest catena. Only the ferralsol exhibits low Fe depletion between 3 and 15%, and even shows an enrichment of 20% in the deep horizon (350 cm).

2.5.2 Fe isotope compositions

Iron isotope compositions in the ferralsol profile (Table 1; Fig. 4 and Fig. 5) show a narrow range of $\delta^{57}\text{Fe}$ values, going from 0.020‰ relative to IRMM-14 in the deep horizon, up to -0.106‰ in the organic rich horizon. In fact, large parts of the values are analytically indistinguishable from the mean iron isotope composition of the continental crust (\sim 0.10‰; Poitrasson, 2006), except for the upper organic horizon that presents a lighter $\delta^{57}\text{Fe}$ signature.

Under forest cover, the $\delta^{57}\text{Fe}$ signatures of all samples from the albic gleysol profile are isotopically similar and exhibit a constant heavy $\delta^{57}\text{Fe}$ signature with a value of \sim 0.6‰. For the plinthic acrisol profile, a slight variation in Fe isotopic composition is observed from the bottom to the shallow organic-horizon with $\delta^{57}\text{Fe}$ ranging from 0.28‰ up to 0.37‰ (Table 1 and Fig. 4). Hence, the evolved/degraded soils sampled downhill and in the footslope display an isotopically heavier Fe signature relative to the continental crust baseline and the reference ferralsol.

In the pasture, the Fe isotope compositions of the two evolved/degraded soils are isotopically similar with an average of 0.34‰ for the gleyic acrisol and 0.37‰ for the gleysol, but they remain heavier than the continental crust and the reference ferralsol (Fig. 5).

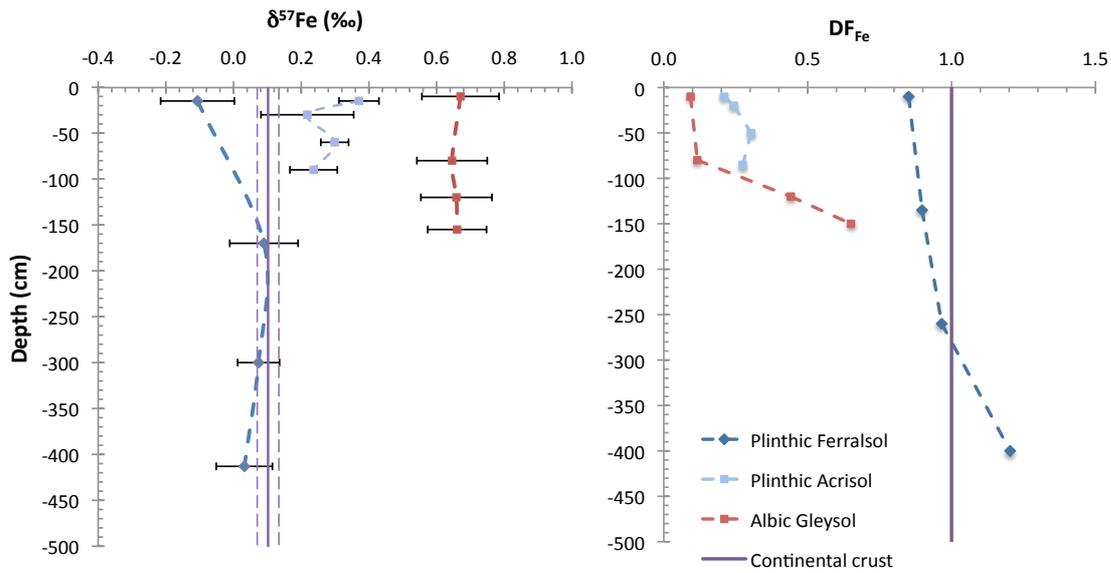


Figure 4: Iron isotope composition (in ‰) relative to IRMM-014 and evolution of DF_{Fe} (see Table 1 for definition) as a function of depth for the three soil profiles along a toposequence under forest. The purple line denotes the continental crust mean value (Poitrasson, 2006). Data are from Table 1.

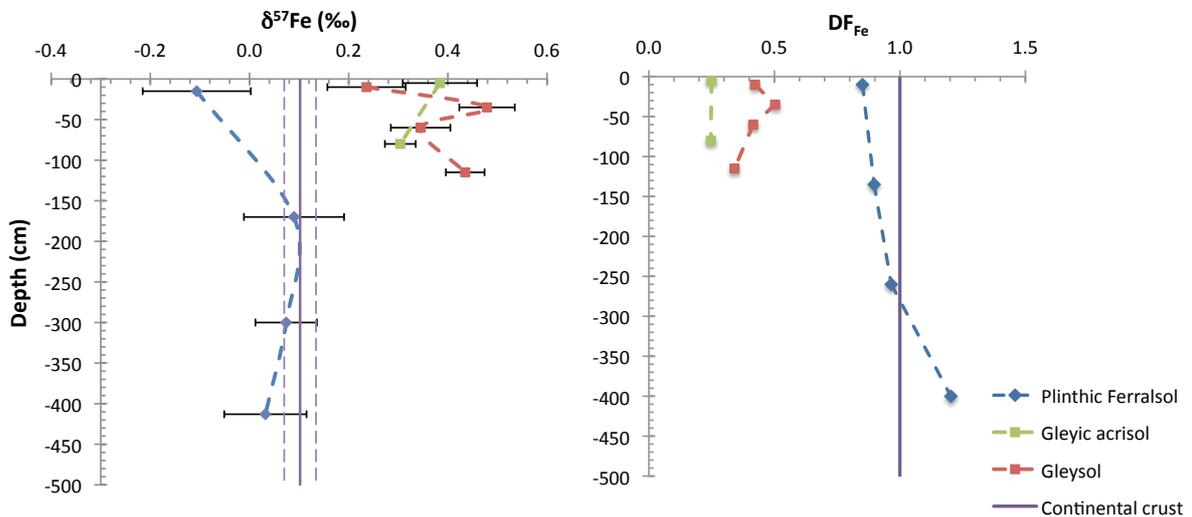


Figure 5: Iron isotope composition (in ‰) relative to IRMM-014 and evolution of DF_{Fe} as a function of depth for the two soil profiles in the pasture landscape catena. The plinthic ferralsol is the same as forest and it is reported in this figure for comparison. The purple line denotes the continental crust mean value (Poitrasson, 2006). Data are from Table 1.

2.6 Discussion

2.6.1 Iron mobility in lateritic systems under forest cover

As can be seen in Table 1 and Fig. 4, DF_{Fe} values imply that Fe loss relative to the continental crust mean value occurred for nearly all horizons of all bulk soil samples under forest cover. The only exception is the deep ferruginous horizon sample of the top hill ferralsol profile that is an evolution of the lateritic crust horizon. Such horizons are known to display Fe accumulation under the form of iron oxide and oxyhydroxides (i.e., mainly goethite and hematite). Iron isotope compositions for the ferralitic soil show a very limited range (-0.106 to +0.090‰) with $\delta^{57}Fe$ values close to the continental crust mean value. These results contrast clearly with previous modern soil studies in various areas (Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Thompson et al., 2007; Wiederhold et al., 2007) that show a large range of $\delta^{57}Fe$. But they are consistent with the previous study of Poitrasson et al. (2008) on the Fe isotope compositions of recent lateritic soils from an other tropical watershed in Africa (Nsimi, Cameroon). This implies that lateritic soil initial formation does not involve large Fe isotopic fractionations because iron essentially remains in the trivalent state in such environment.

On the other hand, samples from evolved/degraded ferralitic soils (acrisol and albic gleysol of the present study) show strong Fe depletion (between 50 and 90% estimated on the basis of a constant Zr concentration; see Fig. 4). The evolved/degraded soils from downhill and footslope are isotopically heavier (see Fig. 4) than the continental crust baseline and the reference ferralitic soil (i.e., $\sim 0.10\text{‰}$ in $\delta^{57}Fe_{IRMM-14}$). Our data on Fe depletion and Fe isotopic compositions show that heavy Fe relative enrichment in soils is linked to a weathering gradient in Fe between top hill, downhill and footslope soil profile (see Fig. 2). In the Paragominas region, it has been proven that the hot and humid climates act intensively on the lateritic crust causing their weathering and transformation into different soil materials (Horbe and da Costa, 2005). The downhill plinthic acrisol is a strongly depleted acid soil evolved from ferralsol by redox processes and clay leaching. It is still undergoing further degradation (Quesada et al., 2009). Several authors explained that ferralsols and acrisols could undergo transformations to form podzols under water saturation, by selective clay removal and lateral mobility (Chauvel et al., 1987; Do Nascimento et al., 2004; Quesada et al., 2009). The footslope albic gleysol under forest cover presents strong water saturation coupled with leaching mechanisms that are responsible for its albic feature. Such soil processes lead to the loss of isotopically light Fe through lateral drainage (see Fig. 2 and 4).

Emmanuel et al. (2005) suggested that the weathering of primary silicate minerals can involve changes in the soil Fe isotopic ratios if accompanied with the mobility of an isotopically distinct iron pool. Subsequent studies by Wiederhold et al. (2007a and 2007b) showed that different iron pools from different types of soil from temperate area (podzol, cambisol, redoximorphic soil) display different Fe isotope compositions. Some were enriched in heavy Fe isotopes while the podzolization process induced a preferential translocation of lighter Fe isotopes. Likewise, Guelke et al. (2010) studied the Fe isotopic signature of different temperate soil mineral pools (i.e., exchangeable iron, iron of poorly-crystalline oxides, iron in organic matter, iron of crystalline oxides and silicate-bound iron). Despite the possible isotopic biases of step leaching procedures used for stable metal isotope studies, they concluded to a preferential loss of light Fe during weathering. Another recent study on the Fe isotopic composition of potentially biased 0.5 M HCl extracts of soils and saprolite samples in the Luquillo Mountains of Puerto Rico also found that Fe in these samples is enriched in the light Fe isotopes relative to the igneous rocks in the profile (Buss et al., 2010). Earlier studies by Brantley et al. (2001, 2004) suggested that weathering in the presence of organic ligands might produce Fe isotope fractionations. They found $\delta^{57}\text{Fe}$ values as light as -0.72% in the soil solution, presumably in the form of soluble organic complexes. Other studies have focused on the effect of the iron redox state in nature and they proved that the change in Fe redox state could induce Fe isotope fractionation (e.g., Bullen et al., 2001; Johnson et al., 2002; Dideriksen et al., 2008).

Hence, iron redox changes induced by reductive Fe dissolution in waterlogged soil may be key driving factors for Fe isotope fractionation in the soils studied in this work. Our new results show that pedogenetic processes along a toposequence associated with redox mechanisms and lateral Fe leaching can significantly fractionate iron isotopes during weathering and soil evolution (see Fig. 6). This is in agreement with a previous study (Thompson et al., 2007) showing a large range of Fe isotopic signatures in specific montane rainforest soils and high rainfall gradient inducing pedogenic processes associated with redox mechanisms.

2.7 Iron mobility in lateritic systems in the context of deforestation

The Fe isotope compositions of the two soil profiles in pasture catena (see Table 1 and Fig. 5) show that the evolved/degraded ferralitic soils (downhill gleyic acrisol and valley gleysol) are isotopically similar but remain heavier than the reference ferralsol and the

continental crust mean value (i.e., $\sim 0.10\text{‰}$ in $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$). This indicates, like in the forest catena, that the Fe lost during soil formation and evolution is isotopically light.

Deforestation involves geomorphological modifications of erosion processes and changes in soil mechanisms. In the pasture landscape catena, after deforestation, a flattening of the hill morphology is observed. Erosion and the accumulation of colluvic material downslope induce modifications of the local drainage. This leads to the appearance of redox processes, with redoximorphic characteristics in the downhill gleyic Acrisol, and reductive features in the valley Gleysol (Fig. 3).

Quesada et al. (2009) described Gleysols as soils having redox features. These soils are representative of wetland, and remain saturated for a sufficiently long period to allow the formation of a color change, thereby highlighting reduction process with or without Fe segregation. These conditions settled by permanent or temporary water saturation can explain light Fe loss. However the Fe isotopic signature in pasture is lighter than the ones in footslope soil profile under forest cover due to the local rejuvenation of the soil iron pool by colluvic materials (compare Figs. 4 and 5). These processes lead Fe from the pasture footslope Gleysol to remain isotopically heavier than the reference ferrallitic soil and continental crust (Figs. 2 and 4), but becoming lighter than the footslope albic Gleysol under forest cover (Figs. 3 and 5). Stable iron isotopes appear to be a powerful tool for identifying and quantifying redox processes in the Fe transfer in soils during pedogenesis and soil degradation whatever the environment context (forest cover, deforestation; see Fig. 6).

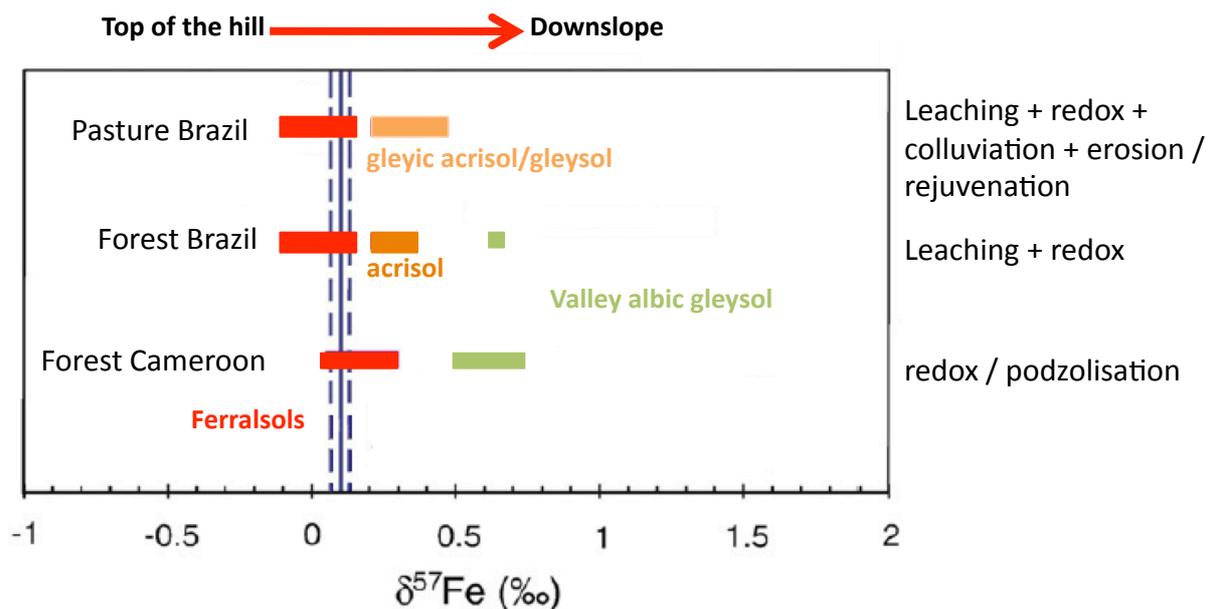


Figure 6: Range of $\delta^{57}\text{Fe}$ relative to IRMM-014 found in bulk soil samples from Rio Capim watersheds, Brazil and in soil samples from Nsimi watershed, Cameroon (Poitrasson et al., 2008; Akerman, PhD thesis). Summary of processes that occur during soil evolution in tropical areas.

Iron is an essential nutrient supplied to plants from soil. Pioneering culture experiments (Guelke and von Blanckenburg, 2007) suggest that strategy I plants, (such as forest species) which have to reduce Fe before uptake, incorporate light Fe. On the contrary, strategy II plants (grass species pasture), which take up Fe as Fe^{3+} -siderophore complexes, incorporate practically unfractionated Fe relative to bulk iron in soils. As the role of vegetation in element cycling within the upper part of the soils can be a major issue in humid tropical environment (e.g., Lucas et al., 1993), the biological compartment and its role upon soil and stream water Fe isotope signatures merit further attention.

Neill et al. (2006) studied how clearing of the tropical rainforest for pasture in the Brazilian Amazon can alter stream hydraulic characteristics, solute concentrations and uptake of dissolved inorganic nitrogen and phosphorus. The pasture streams had lower concentrations of dissolved oxygen and higher concentrations of dissolved Fe^{2+} compared to streams having their watersheds in forested zones. It is therefore important to study the exchanges of Fe at the soil/surface water interface to go further into such a study. Considering the difference between the Fe isotopic signatures of forest soils and pasture soils, the dissolved Fe transported by streams with a watershed located in a deforested zone might be less heavy than in unaffected tropical forest streams. This question has yet to be tested by further field study and see the impact this may have at a larger scale on the Amazon River and its tributaries.

2.8 Acknowledgements

The CIKEL-Brasil Verde group and the IFT (Instituto Floresta Tropical) are thanked for their permission to work on their Rio Capim watershed, their hospitality and their assistance during the sampling campaigns. We thank Plinio Sist and Lucas José Mazzei de Freitas for their help in the study site research. We thank technical and engineering staffs of GET Jérôme Chmeleff, Aurélie LanzaNova, Philippe Besson, Manuel Henry and Jonathan Prunier and Emmanuel Ponzevera of IFREMER for their help in the analyses. AA acknowledges CNRS and CNPq for her PhD grant. This research was partly funded by IRD, through an EC2CO grant to FP, ATUPS and co-tutelle PhD support from University Paul Sabatier. It also benefited from a CAPES-COFECUB Brazil-French exchange program to FP and GRB.

2.9 References

- Brantley, S.L., Liermann, L., Bullen, T.D., 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* 29 (6), 535-538.
- Brantley, S.L., Liermann, L.J., Guynn, R.L., Anbar, A., Icopini, G.A., Barling, J., 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Cosmochimica Acta* 68 (15), 3189-3204.
- Braun, J.J., Ngoupayou, J.R.N., Viers, J., Dupre, B., Bedimo, J.P.B., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Nkamdjou, L.S., Rouiller, J., Muller, J.P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2), 357-387.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., Vivit, D. V., Schultz, M. S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699-702.
- Buss, H.L., Mathur, R., White, A.F., Brantley, S.L., 2010. Phosphorus and iron cycling in deep saprolite, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chemical Geology* 269 (1-2), 52-61.
- Chauvel, A., Lucas, Y., Boulet, R., 1987. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. *Experientia* 43, 234-241.
- Crepani E., Medeiros J.S. et Palmeira A.F., 2004. Intensidade pluviométrica: uma maneira de tratar dados pluviométricos para análise da vulnerabilidade de paisagens à perda de solo. INPE, São José dos Campos, 30 p.
- DeFries, R., Eshleman, K.N., 2004. Land-use change and hydrologic processes: a major focus for the future. *Hydrological Processes* 18 (11), 2183-2186.
- Desjardins, T., Barros, E., Sarrazin, M., Girardin, C., Mariotti, A., 2004. Effects of forest conversion to pasture on soil carbon content and dynamics in Brazilian Amazonia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 103 (2), 365-373.
- De Moraes Jener F. L., Volkoff, B., Cerri, C. C., Bernoux, M., 1996. Soil properties under Amazon forest and changes due to pasture installation in Rondônia, Brazil. *Geoderma* 70 (1), 63-81.
- Dideriksen, K., Baker, J. A., Stipp, S. L. S., 2008. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 280-290.
- Do Nascimento, N. R., Bueno, G. T., Fritsch, E., Herbillon, A. J., Allard, T., Melfi, A. J., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y., 2004. Podzolisation as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 523-538.
- Eltahir, E.A.B., Bras, R.L., 1994. Sensitivity of regional climate to deforestation in the Amazon basin. *Advances in Water Resources*, 17(1-2), 101-115.

- EMBRAPA. 1986. Normais climatológicas de Paragominas no período de 1980 a 1988. Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido, Laboratório de climatologia Belém.
- Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chem. Geol.* 222 (1–2), 23–34.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 547–562.
- Farella, N., Lucotte, M., Louchouart, P., Roulet, M., 2001. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry* 32 (12), 1443-1458.
- Fearnside, P.M., Leal Filho, N., Fernandes, F.M., 1993. Rainforest burning and the global carbon budget: Biomass, combustion efficiency, and charcoal formation in the Brazilian Amazon. *J. Geophys. Res.* 98.
- Fearnside, P.M., Barbosa, R.I., 1997. Soil carbon changes from conversion of forest to pasture in Brazilian Amazonia. *Forest Ecology and Management* 108, 147-166.
- Fernandes, S.A.P., Bernoux, M., Cerri, C.C., Feigl, B.J., Piccolo, M.C., 2002. Seasonal variation of soil chemical properties and CO₂ and CH₄ fluxes in unfertilized and P-fertilized pastures in an Ultisol of the Brazilian Amazon. *Geoderma* 107, 227–241.
- Fitzsimmons, M.J., Pennock, D.J., Thorpe, J., 2003. Effects of deforestation on ecosystem carbon densities in central Saskatchewan, Canada. *Forest Ecology and Management* 188 (1-3), 349-361.
- Fritsch, E., Monte-Laur, C.R., Boulet R., Melfi, A.J., Balan, E., Magat, P., 2002. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brasil. *European J. Soil Science*, 53, 203-217.
- Fritsch, E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S., Calas, G., 2005. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brasil). *European J. Soil Science*, 1-14.
- Fujisaka, S., Bell, W., Thomas, N., Hurtado, L., Crawford, E., 1996. Slash and burn agriculture conversion to pasture and deforestation in two Brazilian Amazon colonies. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 59, 115-130.
- FAO, 2005. Global forest resources assessment 2005: Progress towards sustainable forest management. Rome, Italie, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 40 p. FAO Forestry Paper 147.
- Garcia-Oliva, F., Sanford, R., Kelly, E., 1999. Effects of slash and burn management on soil aggregate organic C and N in a tropical deciduous forest. *Geoderma* 88, 1-12.

- Gonzalez-Perez, J., Gonzalez-Villa, F., Almendros, G., Knicker, H., 2004. The effect of fire on soil organic matter-a review. *Environment international* 30, 855-870.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 41 (6), 1896–1901.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Staubwasser, M., Stuetzel, H. 2010. Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils. *Chem. Geol.* 277(3-4), 269-280.
- Horbe, A.M.C., da Costa, M.L., 2005. Lateritic crust and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma* 126 (3-4), 225-239.
- Johnson, C. M., Skulan, J. L., Beard, B. L., Sun, H., Neelson, K. H., Brateman, P. S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 195, 141- 153.
- Lessa, A.S.N., Anderson, D.W., Moir, J.O., 1996. Fine root mineralization, soil organic matter and exchangeable cation dynamics in slash and burn agriculture in the semi-arid northeast of Brazil. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 59, 191-202.
- Lewis, S.L., Brando, P.M., Phillips, O.L., van der Heijden, G.M.F., Nepstad, D., 2011. The 2010 Amazon Drought. *Science.* 331, 554.
- Lucas, Y., Luizao, F.J., Chauvel, A., Rouillet, J, Nahon D., 1993. The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of the soils. *Sciences*, 260, 521-523.
- McGuffie, K., Henderson-Sellers, A., Zhang, H., Durbidge, T.B., Pitman, A.J., 1993. Global climate sensitivity to tropical deforestation. *Global and Planetary Change* 10 (1-4), 97-128.
- Nahon, D.B, 1991. Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. J Wiley, 313p.
- Neill, C., Fry, B., Melillo, J.M., Steudler, P.A., Moraes, J.F.L., Cerri, C.C., 1996. Forest- and pasture-derived carbon contributions to carbon stocks and microbial respiration of tropical pasture soils. *Oecologia* 107, 113-119.
- Neill, C., Deegan, L.A., Thomas, S.M., Hauptert, C.L., Krusche, A.V., Ballester, V.M., Victoria, R.L., 2006. Deforestation alters the hydraulic and biogeochemical characteristics of small lowland Amazonian streams. *Hydrol. Process.* 20, 2563-2580.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J.P., Martin, F., Braun, J.-J., Nahon, D., Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi– Zoétélé site, Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 4013–4035.

- Platzner, I.T., 1997. *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*. JohnWiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson, F., Halliday, A.N., Lee, D.C., Levasseur, S., Teutsch, N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 253–266.
- Poitrasson, F., Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* 222, 132–147.
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chem. Geol.* 235, 195–200.
- Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F., Braun, J.J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chem. Geol.* 253, 54-63.
- Polcher, J. and Laval, K., 1994. The Impact of African and Amazonian deforestation on tropical climate. *Meso scale Hydrology and general circulation models* 155 (3-4), 389-405.
- Quesada, C.A., Lloyd, J., Anderson, L.O., Fyllas, N.M., Schwarz, M., Czimczik, C.I., 2009. Soils of amazonia with particular reference to the rainfor sites. *Biogeosciences Discuss.*, 6, 3851-3921.
- Sist P., Ferreira F.N., 2007. Sustainability of reduced-impact logging in the eastern Amazon. *Forest Ecology Management* 243, 199–209.
- Tardy, Y, 1997. *Petrology of laterite and tropical soils*. Masson Ed. 411p.
- Tinker, P.B., Ingram, John S.I., Struwe, S., 1996. Effects of slash-and-burn agriculture and deforestation on climate change. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 58 (1), 13-22.
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O.A., Titus, M., Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chem. Geol.* 238 (1–2), 72–83.
- Truckenbrodt, W., Kotschoubey, B., Schellmann, W., 1991. Composition and origin of the clay cover on north Brazilian laterites. *Geologische Rundschau* 80, 591-610.
- Urdininea J.S.A., 1977. Aspectos geoquímicos e ambientais dos calcários da Formação Pirabas – PA. Tese de Doutorado, UFRGS, 198 p.
- von Blanckenburg, F., 2000. Iron Isotope Fractionation in Soils. *Goldschmidt Conference*. Cambridge Publications, Oxford, p. 1057.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J.E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil–plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem. Geol.* 239, 124–137.

- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7), 1217-1232.
- Wiederhold, J.G., von Blanckenburg, F., 2002. Iron isotope variations in a complete natural soil catena with lateral iron mobilization and reprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (15A), A834.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzchmar, R., 2007a. Iron isotope fractionation during pedogenesis on redoximorphic soils. *Soil Science Society of America Journal* 71 (6), 1840-1850.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzchmar, R., 2007b. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5821–5833.
- Yesavage, T., Fantle, M.S., Vervoort, J., Mathur, R., Jin, L., Liermann, L.J., Brantley, S.L., 2012. Fe cycling in the Shale Hills Critical Zone Observatory, Pennsylvania: An analysis of biogeochemical weathering and Fe isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 18–38.

Chapitre VI

Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams.

1 Résumé de l'article : « Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Seyler P., Fraizy P., Souza V. and Ponzevera E. (en préparation)

Nous avons examiné les conséquences de la déforestation et de la conversion des terres en pâturages sur les cycles de l'hydrogène, de l'oxygène et du fer dans l'hydrosphère. Les relations entre $d^{18}O$ et dD dans les échantillons provenant d'eau de ruisseau montrent que l'effet produit par l'évaporation est plus important en pâture qu'en forêt. Ceci confirme que la déforestation affecte la circulation de l'eau dans l'atmosphère ainsi que la quantité de précipitations.

Le fer dissous (i.e., $<0,45 \mu m$) des ruisseaux dans la partie centrale et Est de l'Amazonie brésilienne est également un témoin de la déforestation. En effet, le fer dissous des ruisseaux coulant dans les forêts tropicales non déforestées montre une signature isotopique en $\delta^{57}Fe$ positive (par rapport à la référence IRMM-014) allant de 0,1 à 1,1‰.

Cet enrichissement en isotope lourd est expliqué par le lessivage dans les sols du fer oxydé fortement lié avec la matière organique colloïdale à l'origine des eaux noires enrichies en matière organique. D'un autre côté, le fer dissous des ruisseaux drainant les aires déforestées montre une signature isotopique plus légère, avec des $\delta^{57}Fe$ variant de 0,2 à -1,1‰. Les anomalies négatives en $\delta^{57}Fe$ sont attribuées aux processus redox qui se produisent dans les sols de la vallée suite à la déforestation, l'érosion, ainsi qu'au rajeunissement. Ces modifications augmentent la concentration en Fe^{II} dissous, enrichi en isotopes légers, dans les ruisseaux.

Les compositions isotopiques du fer sont contrastées entre les ruisseaux drainant les forêts tropicales primaires et les zones déforestées. Ceci indique que les isotopes du fer, à l'instar des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, sont un indicateur sensible des transformations qui affectent les cycles biogéochimiques des environnements tropicaux après déforestation. Néanmoins, si les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène sont de bons traceurs des échanges entre les eaux de surface et l'atmosphère, les isotopes du fer mettent plutôt en exergue les échanges ayant lieu entre les eaux de surface et les sols.

2 Article : « Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams)» Akerman A., Poitrasson F., Oliva P., Seyler P., Fraizy P., Souza V. and Ponzevera E. (en préparation)

Impact of deforestation on the hydrogen, oxygen and iron isotope compositions of Amazonian streams.

Alisson Akerman^{a,b*}, Franck Poitrasson^{a,b}, Priscia Oliva^a, Patrick Seyler^{a,b}, Pascal Fraizy^a, Valmir Souza^b, Emmanuel Ponzevera^c

^a *Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse - Institut de Recherches pour le Développement, 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

^b *Instituto de Geociências, Universidade de Brasilia, 70910-900 Brasilia, Brazil*

^c *Department of Marine Geosciences, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France*

* Corresponding author.

E-mail address: alisson.akerman@get.obs-mip.fr (A. Akerman).

2.1 Abstract

We examined the consequences of deforestation and pasture establishment on H, O and Fe cycling in the hydrosphere. The $\delta^{18}\text{O}$ - δD relationships in stream water samples show that the evaporation effect is greater in pasture than in forest, thereby confirming that deforestation affects atmospheric water circulation and rainfall.

A clear effect of deforestation was also found on the dissolved iron (i.e., filtrate < 0.45 μm) from streams in the central and eastern part of the Brazilian Amazonia. Dissolved iron from the unaffected tropical forest streams shows positive $\delta^{57}\text{Fe}$ signatures (relative to IRMM-014) ranging between ca. 0.1 and 1.1‰. This heavy iron isotope composition is explained by leaching from soils of strongly bound oxidized Fe with colloidal organic matter that leads to black waters enriched in organic matter. On the other hand, dissolved iron from streams draining deforested areas shows light isotopic compositions, with $\delta^{57}\text{Fe}$ values ranging from ca. 0.2 to -1.1‰. The negative $\delta^{57}\text{Fe}$ signatures are likely caused by deforestation that involved, erosion and rejuvenation of soils in valley, which lead to the occurrence of redox processes in the soils. These modifications increased the concentration of isotopically light, dissolved Fe^{II} in the streams.

Hence, the contrasted Fe isotopic compositions between the streams draining pristine tropical forests and those from deforested areas indicate that, like H and O isotopes, Fe isotopes are a sensitive indicator of the transformations affecting the biogeochemical cycling of tropical environment in response to deforestation. However, in contrast to hydrogen and oxygen isotopes that reveal the exchanges between surface waters and atmosphere, iron isotopes will rather highlight the exchanges occurring between these surface waters and the soils.

2.2 Introduction

The Amazon River Basin drains more than 6 million km^2 representing the main tropical freshwater reserve in the world and it exports a very large amount of major and trace elements, including iron, to the open ocean. Therefore, the Amazon River is important to the global carbon and metal ions cycles and their transport to the oceans. Previous studies have focused on the chemistry of dissolved and particulate loads in natural tropical water. They notably revealed the important role of the organic colloids on the transport and speciation of trace elements such as iron in this surface water from tropical areas (e.g., Eyrolle et al., 1996; Viers et al., 1997; Rose et al., 1998; Olivié-Lauquet et al., 1999; Olivié-Lauquet et al., 2000;

Benedetti et al., 2002; Benedetti et al., 2003a). Particulate and dissolved organic carbon and major ion chemistry in Amazonian small tropical watersheds have been characterized. A focus was set on the molecular distribution of dissolved organic carbon and associated metals in tributaries of the Amazon River. An important conclusion was that the dissolved organic carbon fraction controlled the distribution of dissolved Fe (Eyrolle et al., 1996). In Cameroon, the iron speciation in small tropical watersheds was determined by Olivié-Lauquet et al. (1999) and supports the iron distribution observed by Eyrolle et al. (1996). A subsequent study by Allard et al. (2002) characterized the suspended solids of the Amazon basin and found that iron distribution varied with the type of river (i.e. white versus black), suggesting that iron speciation and distribution was also different in the dissolved loads as function of the water color. Tropical areas are currently undergoing important modifications due to natural chemical weathering, podzolization and intensive agricultural practices accompanied by deforestation. It is important to understand the key role of organic carbon in such different geochemical environments.

The Amazonian forest is the world's largest humid tropical forest (40% of the total rainforests of the world, FAO 2005) extending over $3.65 \cdot 10^6$ km². However, each year between 10 and 20 000 km² of Brazilian Amazonian forests are converted to agricultural land, mainly pasture. Deforestation causes important changes in water balance of Amazonia, with decreases in evapotranspiration and canopy interception, and can affect atmospheric circulation, surface radiation, warming and decreasing rainfall creating severe droughts as those of 2005 and 2010 (McGuffie et al., 1993; Eltahir et al., 1994; Polcher et al., 1994; Tinker et al., 1996; Lewis et al., 2011; Coe et al., 2013). Most studies have reported deforestation effects by the usual slash-and-burn technique on soil chemical and physical properties and on the global carbon cycle (e.g. Fearnside et al., 1993; de Moraes et al., 1996; Fujisaka et al., 1996; Lessa et al., 1996; Neill et al., 1996; Fearnside et al., 1997; Garcia-Oliva et al., 1999; Fernandes et al., 2002; Fitzsimmons et al., 2003; Desjardins et al., 2004; Gonzalez-Perez et al., 2004). On the other hand, only a limited number of studies have reported the impact of deforestation on the chemistry of surface waters. Farella et al. (2001) studied the impact of deforestation on the transport of terrigenous organic matter in the Rio Tapajós, an important tributary to the Amazon. Earlier studies by Neill et al. (2001, 2006) suggested that deforestation might alter, stream hydrology, solute concentrations and nutrients of small stream channels in the Amazon Basin.

Iron is mobilized and transferred in complexed and dissolved forms due to different chemical and physical processes (e.g., precipitation, complexation, adsorption, mineral

dissolution, redox processes, chemical weathering, erosion – see Olivié-Lauquet et al., 1999; Fritsch et al., 2009). Many studies have been focused on iron isotope fractionation in rivers, lakes and soils (e.g., Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Thompson et al., 2007; Poitrasson et al., 2008; Bergquist and Boyle, 2006; Ingri et al., 2006; Escoube et al., 2009; Song et al., 2011; dos Santos Pinheiro et al., 2013; Iliina et al., 2013) but none focused on the effect of deforestation on Fe isotopes in tropical streams. Given previous work, this could be useful to better understand the biogeochemical cycling of iron in such a context.

The present work focuses on the iron isotope signature of dissolved waters collected in small watersheds from pristine tropical forest, and pasture of different ages established after forest clearing and burning. The main objective of this study is to investigate whether Fe isotopic composition of filtrates from streams under forest cover and from deforested areas are different and can help us to understand the changes occurring on the Fe cycling after deforestation in a tropical environment.

2.3 Sites description

2.3.1 The Rio Capim watersheds

We studied one pair of small watersheds ($\sim 5 \text{ km}^2$), one under forest cover and another one in a pasture about fifty years old, drained by streams originating in these watersheds. The two watersheds are about 450 km South of the city of Belem, in Eastern Brazilian Amazonia. This study was conducted in the Fazenda Rio Capim owned by CIKEL-Brasil verde group and located in the district of Paragominas (from 3.18° to 3.50° latitude South and from 48.28° to 48.54° longitude West).

The current regional climate is equatorial with a mean annual rainfall of about 2100 mm (Crepani, 2004) and a mean annual temperature and relative humidity of the air are 26.3°C and 81%, respectively (EMBRAPA, 1986). In 2010, rainfall during the dry season was low across Amazonia, comparable to the 2005 drought. Recently, Lewis et al. (2011) studied the satellite-derived rainfall data to compare the two major Amazon droughts in 2005 and 2010. This study showed that 57% of Amazonia had low rainfall in 2010 as compared with 37% in 2005. The streams have not flowed throughout the dry season in the year of sampling. That is why streamwater sample collection could only be carried out from March through August 2010 (sampling points F and P for Forest and Pasture, respectively in Fig. 1).

The geomorphology of these watersheds and pedological details of the soils can be found in Akerman et al. (submitted). In both watersheds, stream drains an albic gleysol in forest and a gleysol in pasture, respectively. Semi-deciduous rainforest up to more than 40 meters tall covers 70% of the area. Forest in the cleared basins is commonly converted in Amazonia to pasture by cutting, burning, and planting pasture grasses *Brachiaria brizantha* (Neill et al., 2001).

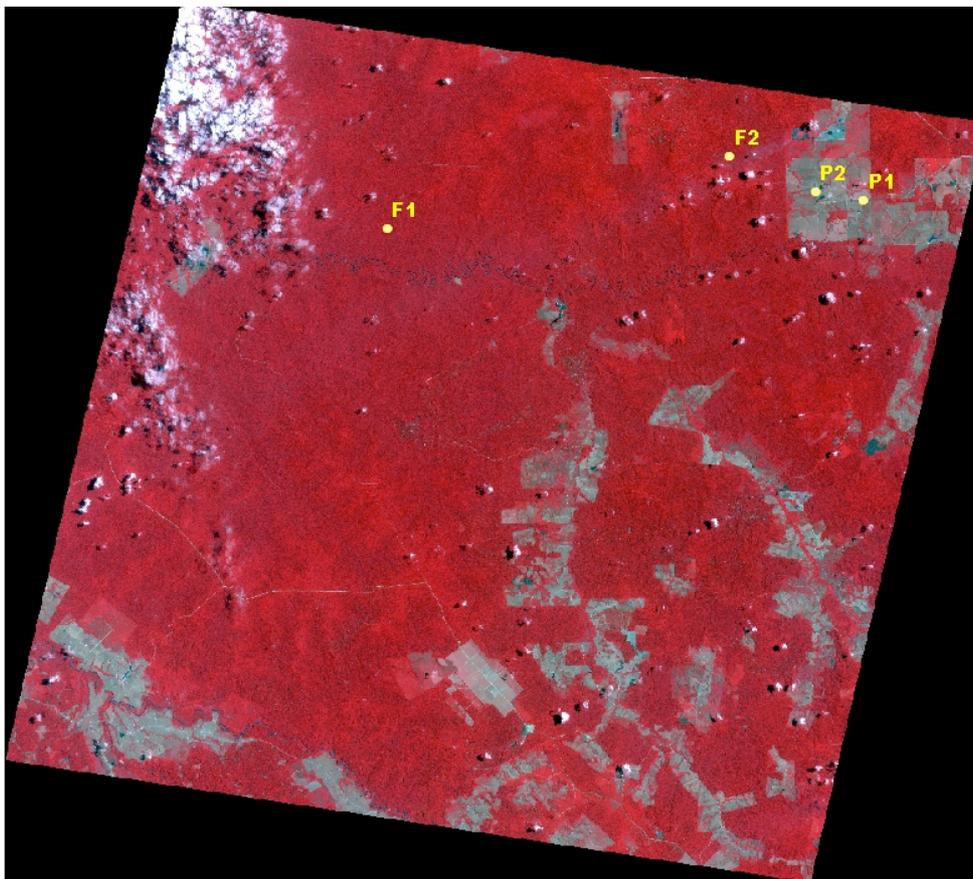


Figure 1: (top panel) Spot image of Rio Capim Fazenda showing the watersheds and sampling locations in the small stream channels. Pasture is indicated by greenish grey areas while forest are red. The yellow circles indicate points sampled. Photos of (bottom left) forest and (bottom right) pasture streams. Flows in all cases represented conditions during the wet season.

2.3.2 The Presidente Figueiredo watersheds

The study was carried out in two watersheds (~ 5 km²), located North of Manaus, near the BR-174 road towards Boa Vista, central Amazonia, Brazil (from 1.71602° to 1.71522° latitude South and from 60.00958° to 60.01158° longitude West).

This area has a hot humid tropical climate, with a mean annual temperature of 26°C, a mean annual air humidity of 85%, and an average rainfall of about 2000mm per year. The months with maximum rainfall are extended from Decembre to May (Lesack and Melack, 1991; Williams et al., 1997) and the dry season may extend from June to November. One stream drained an albic gleysol under tropical rainforest that is typical of the region (Guillaumet, 1987), while the watershed with the other stream drained a gleyic Acrisol in a deforested zone (Fig. 2). The deforested zone was created from forest cleared and burned in November 2010. Deforestation has occurred to the edge of the stream as occurs in the majority of streams in this region. Streamwater sample collection was carried out on April 2011 through March 2012.





Figure 2: (top panel) Google Earth image showing the two watersheds studied located north of Manaus (Amazonia State, Brazil). Photos of (bottom left) forest and (bottom right) cleared and burned streams. Flows in all cases represented conditions during the wet season.

2.4 Sample collection, treatment and chemical analysis

2.4.1 Sample collection and treatment

Water temperature, conductivity, and pH were measured during sampling. Approximately 600 ml of water sample were filtered in the field employing 0.45 μm Millipore membranes (mixed cellulose esters, 47 mm diameter) and preserved in acid-cleaned polyethylene (HDPE) bottles after acidification with double-distilled HNO_3 acid for cations and trace element analysis. Filtered waters for anions and for and Fe isotope analysis were not acidified. The rest of the water samples were filtered on site through fiberglass filter Whatman GF/F (47 mm diameter) and preserved in acid-cleaned glass tubes after adding ultrapure H_3PO_4 for dissolved organic carbon analysis. Finally, 30 ml of water were also collected, taking care to remove all air from the sampling bottles for oxygen and hydrogen isotope measurements.

2.4.2 Chemical analyses

Dissolved total iron and major elements (Ca, Mg, Na and K) concentrations of water samples were measured on a quadrupole ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry, Agilent 7500, Perkin Elmer) at GET laboratory (Toulouse, France). Indium and rhenium were used as internal standards for the ICP-MS measurements. The international

geostandards SLRS-4 (Riverine Water Reference Material for Trace Metals certified by the National Research Council of Canada) was used to check analytical accuracy and reproducibility. The relative difference between measured Fe concentrations values and the certified data (given for the international geostandard) is less than 5%.

The dissolved organic carbon (DOC) was determined using *Shimadzu TOC-V_{CSN}* analyzer equipped with an autosampler *ASI-V* and software *TOC-Control V* (Toulouse). The measurement uncertainty is about 3% and a detection limit is of 0.1 mg/L.

2.4.3 Iron isotopes measurements

Aliquots of the filtered solutions, after a multistep dissolution procedure (H₂O₂, HNO₃, HF, HCl) were dried down and redissolved in 0.5 ml of 6 M HCl. The resulting solution was loaded in thermo-retractable Teflon columns and iron was purified using the anionic resin Bio Rad AG1 X4 (200-400 mesh) following the procedure described in Poitrasson et al. (2004). After column chemistry and evaporation, the solutions were redissolved in 0.05 M HCl and stored for iron isotope analyses. Blank tests were performed to estimate the level of contamination induced by the overall dissolution and chemical procedure and was found to be of ~ 3.4 ng of Fe.

Most of the iron isotope analyses were performed at the GET laboratory (Toulouse, France), but some samples were analyzed at the IFREMER laboratory (Brest, France) by high and medium mass resolution, using a Neptune Thermofinnigan MC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), following the methods described in Poitrasson and Freydier (2005). They involved an instrumental mass bias correction using a combination of the “standard-sample bracketing” approach with IRMM-014 as the Fe standard, and Ni doping of the purified Fe samples using the daily regression method.

The Fe isotope data are reported in the standard delta notation relative to the European reference material IRMM-014, expressed in per mil (‰) for ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe ratio as:

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Data quality was checked by repeated analyses of our house hematite standard every 6 samples in the analytical sequence. Long-term external reproducibility was estimated from replicate analyses of this hematite in every session, whether using the Sensitive Introduction System or the Apex desolvator as introduction systems to enhance the instrument sensitivity

for samples having low Fe contents. In this work, the mean $\delta^{57}\text{Fe}$ value of individual measurements for the hematite is $0.772 \pm 0.099\text{‰}$ (2SD, N=20), whereas pooled data by groups of 6 yield a $\delta^{57}\text{Fe} = 0.776 \pm 0.025\text{‰}$ (2SD, N=4). Uncertainties on $\delta^{57}\text{Fe}$ and $\delta^{56}\text{Fe}$ values reported in this study are expressed as two standard errors (2SE) calculated from the number of replicates and using the Student's t-correcting factor (Platzner, 1997).

2.4.4 Oxygen and hydrogen isotopes measurements

Oxygen and hydrogen isotope measurements on unfiltered water samples were performed at the University of Brasília after He flushing and reaction with concentrated phosphoric acid. The CO_2 released was analyzed for oxygen isotopes using a mass spectrometer Delta V Plus connected to a Gas Bench II inlet system. Hydrogen isotopes were analyzed after high-temperature reaction with CrO_3 , using a mass spectrometer Delta V Plus connected to an HDevice inlet system. All analyses are reported in the delta notation relative to the SMOW international standard (Standard Mean Ocean Water), expressed in per mil (‰):

$$\delta = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \cdot 1000$$

where R is the ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ or D/H, translating into $\delta^{18}\text{O}$ and δD , respectively.

During the analytical sessions, repeated measurements of the international certified reference materials VSMOW, GISP and SLAP from IAEA (International Atomic Energy Agency) yielded differences of $\sim 1\text{‰}$ for δD and $\sim 0.2\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ compared with the certified values, which is also the estimated long term 2SD reproducibility.

2.5 Results

2.5.1 DOC concentrations

In the Rio Capim watersheds, waters that drained the albic gleysol in the forest had DOC concentrations ($< 0.22 \mu\text{m}$ filtrate) ranging from 8.9 to 0.4 mg/kg, whereas waters that drained the gleysol in pasture had DOC concentrations ranging from 11 to 1.9 mg/kg (Table 1, Fig. 3). For the same sampling date, DOC concentrations are higher in pasture than in forest.

Table 1: Physical-chemical data and isotopic compositions of stream water samples of the Rio Capim watersheds.

Sampling Date	Soil type drained	T°C	pH ± 0.1	DOC (mg/kg)	[Fe] (µg/kg)	δ ⁵⁷ Fe (‰)	2SE ^c	δ ⁵⁶ Fe (‰)	2SE ^c	Number of analyses
<i>Dissolved water samples in forest (F1)</i>										
Mar-10	Albic gleysol ^a	27	4.5		82.800	0.560	0.060	0.373	0.040	5
Apr-10	Albic gleysol	25	4.1	8.906	35.240	0.881	0.141	0.587	0.094	3
May-10	Albic gleysol	25.5	4.3	1.087	20.45	0.902	0.092	0.601	0.071*	2
Jun-10	Albic gleysol	25	3.9	0.410	21.97	0.626	0.044	0.417	0.029	3
Aug-10	Albic gleysol	25.4	4.6	0.764	11.03					
Feb-11	Albic gleysol	25.3	4.7		28.33	1.131	0.179	0.754	0.119	3
<i>Dissolved water samples in pasture (P1)</i>										
Mar-10	Gleysol ^a	32	6.2		76.57	-0.268	0.061	-0.179	0.041	5
Apr-10	Gleysol	30	5.2	10.990	31.78	0.193	0.081	0.130	0.069	6
May-10	Gleysol	33.9	5.2	2.476	2.59	-0.210	0.092	-0.140	0.071*	2
Jun-10	Gleysol ^b	28.5	5.6	1.913	3.59	-0.288	0.081	-0.192	0.064	6
Aug-10	Gleysol	28.1	5.6	2.096	9.92	-0.230	0.078	-0.153	0.052	5

^a Possible sample storage and filtration artifacts.

^b The reported δ⁵⁷Fe value was calculated from δ⁵⁶Fe (δ⁵⁷Fe as ~1.5 * δ⁵⁶Fe).

^c The iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses indicated and using the Student's t-correcting factors (Platzner, 1997).

* Due to the only two replicate analyses that could be performed, the uncertainties reported is the two standard deviation of the hematite in house standard replicates.

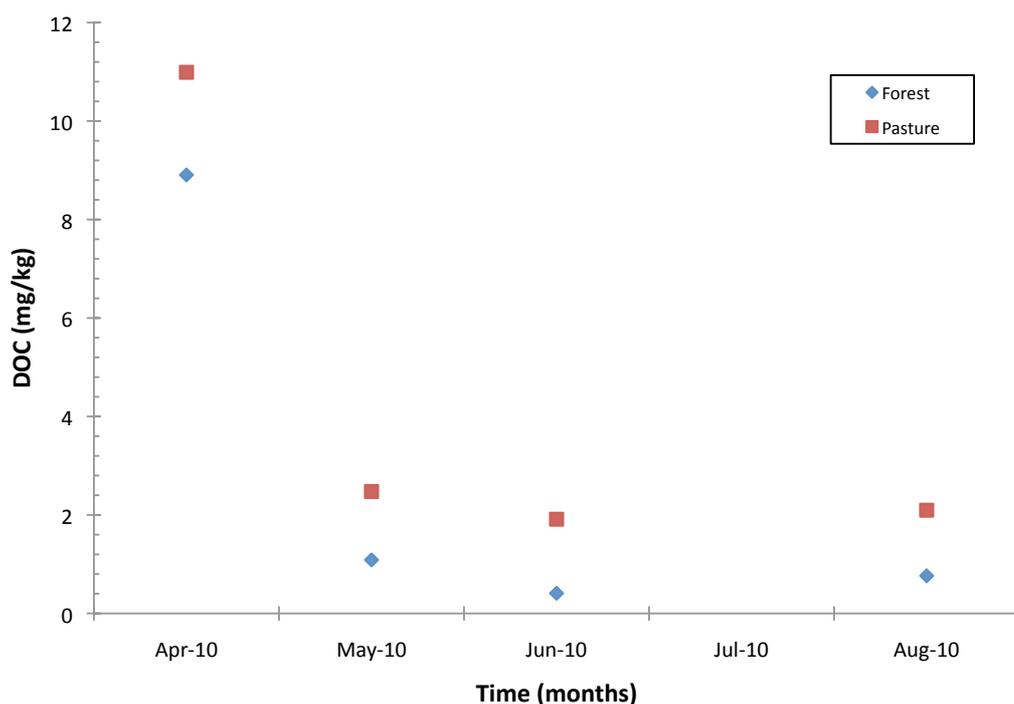


Figure 3: Stream waters DOC concentration variations through time in the Rio Capim watersheds under forest cover and in pasture.

In the Presidente Figueiredo watersheds, DOC concentrations are given in Table 2. Under forest cover, waters that drained the albic gleysol showed DOC concentrations ranging between 4.4 and 0.42 mg/kg, with the highest DOC concentration obtained in April. The only

water sample in April that drained the gleyic Acrisol in the cleared and burned zone had a DOC concentration of 6.5 mg/kg. It is also higher than for the sample from the forest stream taken at the same date.

Table 2: Physical-chemical data and isotopic compositions of stream water samples of the Presidente Figueiredo watershed.

Sampling Date	Soil type	T °C	pH ± 0.1	DOC (mg/kg)	[Fe] (µg/kg)	δ ⁵⁷ Fe (‰)	2SE ^a	δ ⁵⁶ Fe (‰)	2SE ^a	Number of analyses
<i>Dissolved water samples in forest (F9)</i>										
Apr-11		25.3	5.1	4.391	20.17	0.732	0.070	0.488	0.046	6
May-11		26.1	5.2	0.448	14.35	0.330	0.076	0.220	0.051	3
Jun-11		25.5	4.6	0.418	15.38	0.068	0.088	0.045	0.058	3
Aug-11		25.4	5.1	1.972	18.04	0.356	0.085	0.237	0.056	6
<i>Dissolved water samples in cleared and burned zone (P6)</i>										
Apr-11		29.4	4.9	6.494	23.60	-1.117	0.046	-0.745	0.030	6

^a The iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses indicated and using the Student's t-correcting factors (Platzner, 1997).

2.5.2 Iron concentrations

The two streamwaters of the Rio Capim watersheds are characterized by low concentration of total dissolved Fe, given in Table 1. These are systematically higher in forest than in pasture (Fig. 4). Total iron contents of the samples collected during the wet season are higher than those obtained during the dry season (Fig. 4).

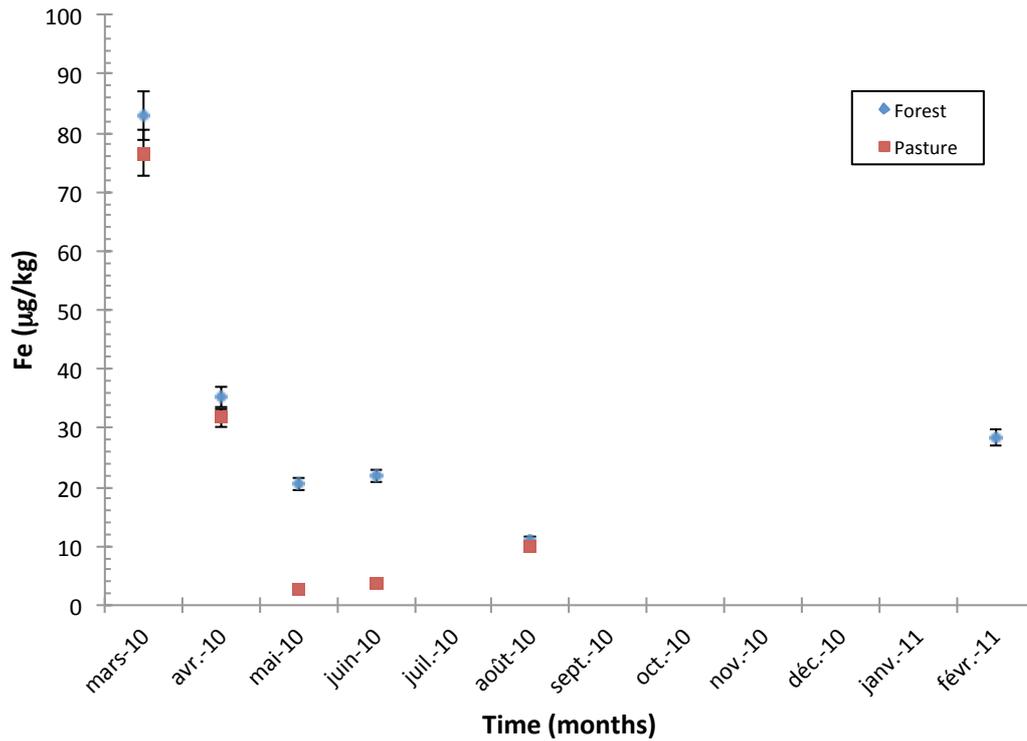


Figure 4: Dissolved iron concentration variations in streamwaters from the Rio Capim watersheds under forest cover and in pasture through time.

Filtered water samples that drained the two streams of the Presidente Figueiredo watersheds also exhibit low dissolved Fe concentrations, given in Table 2. However, for the same sampling date (April 2011), the water samples for the forest stream shows Fe content lower than in the cleared and burned zone (Fig. 5). Iron contents of the water samples collected in forest shows a decrease from wet to dry seasons (Fig. 5).

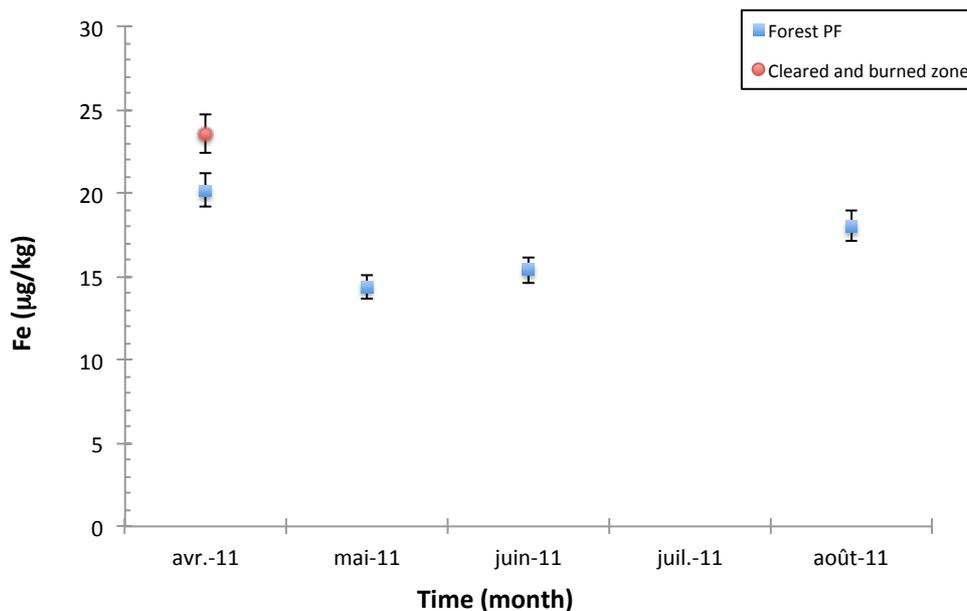


Figure 5: Iron concentrations in dissolved waters of the Presidente Figueiredo watersheds under forest cover and in cleared and burned zone according to time.

2.5.3 Major element contents

Major element concentrations (Ca, Mg, Na and K) measured in dissolved load of deforested rivers areas and rainfalls from the two studied zones are listed in Table 3. Generally, major elements concentrations are higher in the dissolved waters of the Rio Capim watersheds, except for K contents. However, whatever the studied catchment, Ca, Mg and Na concentrations are greater in the filtered waters collected in deforested areas than those collected in forests. The same chemical trends are found considering the rainfall samples. For the four major elements analyzed, the highest concentrations are observed in the rainfall collected in the Eastern Brazilian Amazonia (Rio Capim watersheds). The rainfall fallen in the Central Amazon basin (Presidente Figueiredo watersheds) exhibit lower concentrations.

Table 3: Physical-chemical data of stream water samples of the Rio Capim and Presidente Figueiredo watersheds.

Sampling Date	Soil type drained	T°C	pH ± 0.1	Ca(M)	Mg(M)	Na (M)	K(M)	Mg/Na	Ca/Na
<i>Dissolved water samples in the Rio Capim forest (F1)</i>									
mars-10	Albic gleysol	27	4.5	2.7E-06	6E-06	4E-05	9E-06	0.145	0.064
avr-10	Albic gleysol	25	4.1	3.3E-06	7E-06	4E-05	9E-06	0.166	0.077
mai-10	Albic gleysol	25.5	4.3	3.3E-06	7E-06	4E-05	9E-06	0.149	0.075
juin-10	Albic gleysol	25	3.9	3.5E-06	6E-06	4E-05	9E-06	0.147	0.080
août-10	Albic gleysol	25.4	4.6	2.8E-06	6E-06	5E-05	1E-05	0.127	0.059
<i>Dissolved water samples in the Rio Capim pasture (P1)</i>									
mars-10	Gleysol	32	6.2	1.7E-05	2E-05	7E-05	1E-06	0.227	0.247
avr-10	Gleysol	30	5.2	2.7E-05	2E-05	4E-05	1E-05	0.574	0.717
mai-10	Gleysol	33.9	5.2	2E-05	2E-05	6E-05	9E-06	0.266	0.319
juin-10	Gleysol	28.5	5.6	1.6E-05	1E-05	7E-05	1E-05	0.202	0.229
août-10	Gleysol	28.1	5.6	1.1E-05	1E-05	9E-05	9E-06	0.121	0.123
<i>Rainfall of the Rio Capim watersheds</i>									
				1.1E-06	9E-07	9E-06	5E-06	0.109	0.133
<i>Dissolved water samples in the Presidente Figueiredo forest (F9)</i>									
avr-11	Albic gleysol	25.3	5.1	5.3E-07	1E-06	2E-05	9E-06	0.052	0.027
mai-11	Albic gleysol	26.1	5.2	4.3E-07	8E-07	2E-05	1E-05	0.044	0.023
juin-11	Albic gleysol	25.5	4.6	4.2E-07	8E-07	2E-05	9E-06	0.042	0.022
août-11	Albic gleysol	25.4	5.1	6.2E-07	1E-06	2E-05	1E-05	0.048	0.029
sept-11	Albic gleysol	26.6	5.3	5.7E-07	8E-07	2E-05	1E-05	0.037	0.025
janv-12	Albic gleysol	26	5.1	5.8E-07	1E-06	2E-05	1E-05	0.041	0.023
févr-12	Albic gleysol	24.6	4.9	2.6E-08	1E-08	3E-07	2E-07	0.039	0.099
mars-12	Albic gleysol	25.4	4.8	4.2E-07	9E-07	2E-05	9E-06	0.045	0.021
<i>Dissolved water samples in the Presidente Figueiredo cleared and burned zone (P6)</i>									
avr-11	Gleyic Acrisol	29.4	4.9	1.3E-05	1E-05	3E-05	2E-05	0.419	0.504
mai-11	Gleyic Acrisol	26.6	4.5	2.3E-06	3E-06	2E-05	2E-05	0.121	0.097
juin-11	Gleyic Acrisol	26.5	4.3	1.3E-06	2E-06	2E-05	1E-05	0.092	0.056
août-11	Gleyic Acrisol	27.4	5.3	3.9E-06	4E-06	2E-05	2E-05	0.157	0.155
sept-11	Gleyic Acrisol	29.5	5.3	1.8E-06	3E-06	3E-05	2E-05	0.102	0.070
oct-11	Gleyic Acrisol	31.3	5.7	2.8E-06	3E-06	3E-05	2E-05	0.089	0.081
janv-12	Gleyic Acrisol	27.5	5.2	2.7E-06	3E-06	3E-05	2E-05	0.113	0.106
févr-12	Gleyic Acrisol	25.6	5.7	1.7E-05	2E-05	2E-05	0.0001	0.764	0.744
mars-12	Gleyic Acrisol	26.8	4.7	1.8E-06	2E-06	2E-05	1E-05	0.102	0.076
<i>Rainfall of the Presidente Figueiredo watersheds</i>									
				2.3E-06	1E-07	3E-07	2E-07	0.335	7.049

2.5.4 Iron isotope compositions

The Fe isotopic composition of the filtered water samples that drained forested and deforested watersheds according to time are given in Table 1 (Rio Capim watersheds) and Table 2 (Presidente Figueiredo watersheds). Regardless of the study site, the water samples collected under forest cover show a heavy $\delta^{57}\text{Fe}$ signature relative to IRMM-14 whereas the

water samples collected in pasture and in cleared and burned zone present lighter $\delta^{57}\text{Fe}$ compositions (Fig. 6 and Fig. 7).

For the March 2010 samples from the Rio Capim watersheds, possible procedural artifacts may have significantly affected iron concentration and isotope compositions. These samples were collected during the first reconnaissance field trip aiming at looking for suitable sites for our study. Consequently, the samples were filtered back in the laboratory a month after sampling, and not on the day of sampling, in the field, as all the other samples reported in this study. Subsequent experiments comparing the Fe concentration and isotopic composition of water samples filtered in the field with another aliquot of the same samples filtered long later back in the laboratory showed large discrepancies. Depending on the nature of the waters, iron concentrations of the sample filtered of the two aliquots were either significantly higher or lower, and the Fe isotope composition may also have been affected, though to a lesser extent (Mulholland et al., in prep). The main source of possible artifacts could be related to prolonged exposure to atmospheric air, light, and the presence of aerobic microorganisms (Ilina et al., 2013). This means that it is preferable to filter the water samples directly in the field on the same day of sampling. Therefore, the Fe concentrations and $\delta^{57}\text{Fe}$ compositions for the two samples collected in March 2010 are likely to be biased and will not be discussed further. Given the uncertainties, analyses of water samples in forest show high Fe isotope compositions during the wet season, with values varying between $0.88 \pm 0.14\text{‰}$ and $1.13 \pm 0.18\text{‰}$ (Table 1, Fig. 6). However, the water sample collected during the dry season also shows a positive $\delta^{57}\text{Fe}$ value but slightly lighter than in the wet season ($0.626 \pm 0.044\text{‰}$). All these water samples are isotopically heavier than the continental crust baseline ($0.10 \pm 0.03\text{‰}$; Poitrasson, 2006). Water samples that drained the pasture watershed show no significant variations in the Fe isotopic composition during the dry season. Results obtained are isotopically lighter than the continental crust baseline, ranging from $-0.210 \pm 0.092\text{‰}$ to $-0.288 \pm 0.081\text{‰}$, while the water sample collected during the wet season exhibit a $\delta^{57}\text{Fe}$ close to the mean composition of the continental crust with a value of $0.193 \pm 0.081\text{‰}$ (Table 1, Fig. 6).

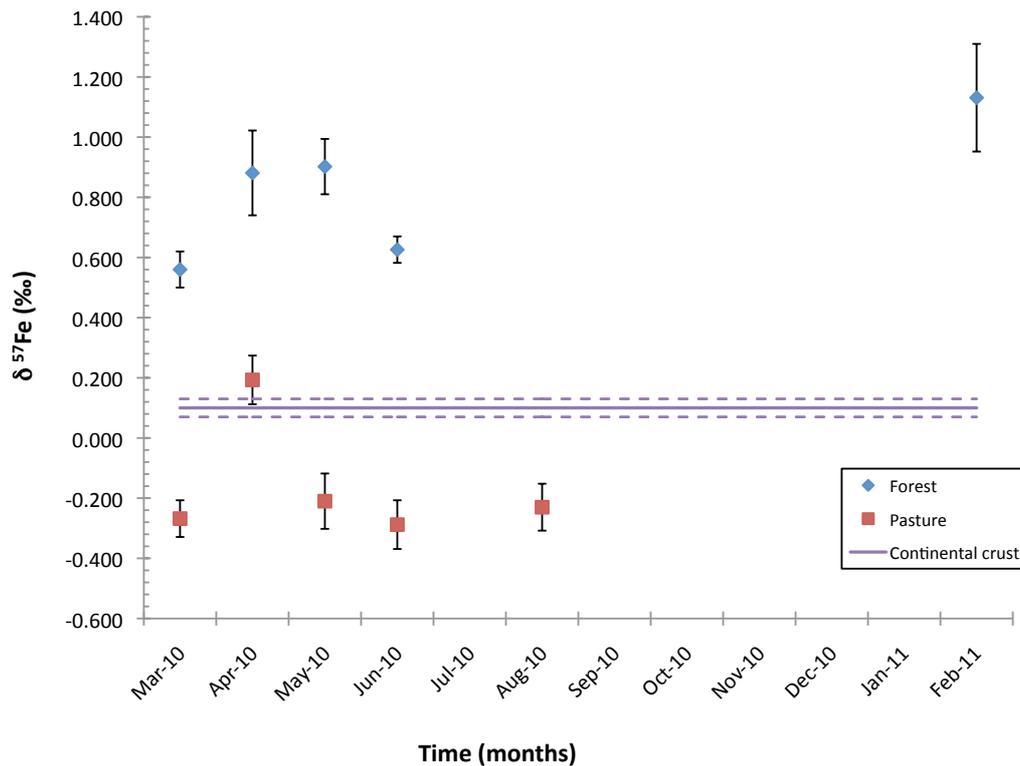


Figure 6: Iron isotope composition in filtered streamwaters of the Rio Capim watersheds under forest cover and in pasture through time. The mean isotopic composition of the continental crust (Poitrasson, 2006) is shown for reference.

The results obtained for the water samples that drained the forest watershed near to Presidente Figueiredo are also isotopically heavier than the average composition of the continental crust, except for one sample collected in June 2011 that is undistinguishable (Table 2, Fig. 7). The only water sample analyzed in the cleared and burned zone from the Presidente Figueiredo watershed shows the lightest $\delta^{57}\text{Fe}$ signature measured in this study with a value of $-1.117 \pm 0.046\text{‰}$ (Table 2, Fig. 7).

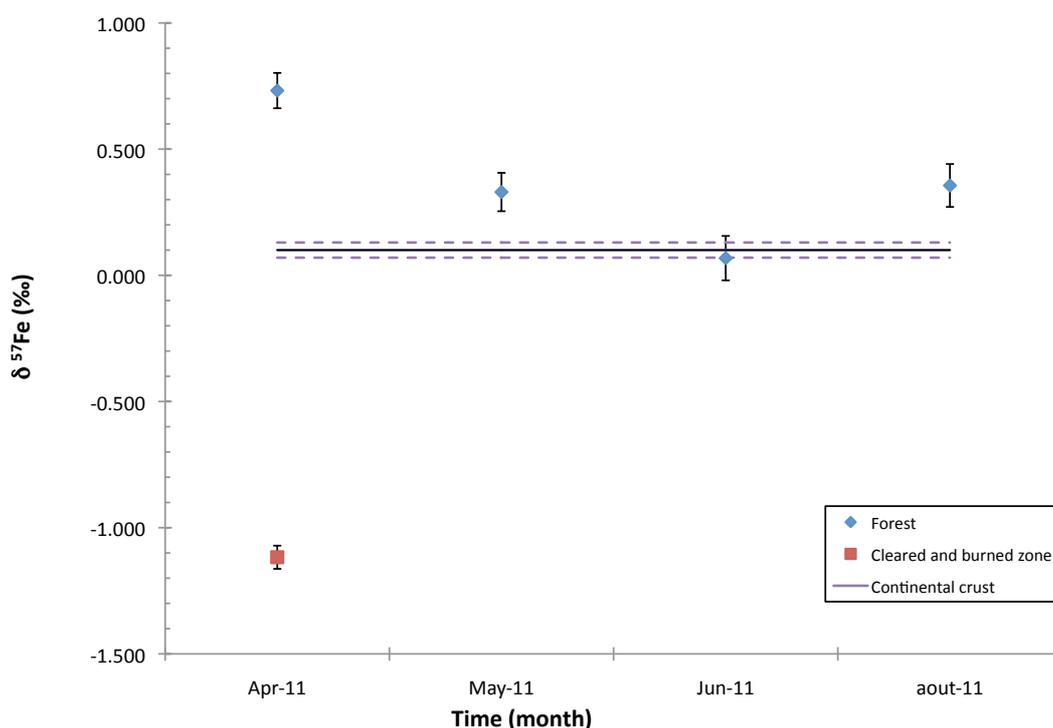


Figure 7: Iron isotope composition in filtered streamwaters of the Presidente Figueiredo watersheds under forest cover and in cleared and burned zone through time. The mean isotopic composition of the continental crust (Poitrasson, 2006) is shown for reference.

2.5.5 O and H isotopes compositions

The results of oxygen and hydrogen isotope analyses of all water samples are given in Table 4. Whatever the watershed, oxygen and hydrogen isotope variations are smaller under forest cover or cleared and burned zone than in pastures. In general, the two watersheds of the Rio Capim study site present oxygen and hydrogen values isotopically heavier than the watersheds of the Presidente Figueiredo study site. Taken independently, oxygen isotope variations are smaller than hydrogen isotope variations, except in pasture for the Rio Capim watershed.

In the Rio Capim study site, $\delta^{18}\text{O}$ signatures show homogeneous values around -4‰ and δD compositions vary between -25.86 and -28.38‰ under forest cover whereas in pasture a large variation is observed ranging from -14.94 to -30.97‰ for $\delta^{18}\text{O}$ compositions and from -1.52 to -4.74‰ for δD signatures according to time (Table 4).

In the Presidente Figueiredo study site, analyses of water samples in forest and cleared and burned zone show homogeneous oxygen isotope compositions with values varying between -5.82 and -5.27‰ while δD signatures vary between -37.97 and -36.25‰ for the

forest watershed and between -36.31 and -35.15‰ for the cleared and burned zone (Table 4). The pasture about twelve years old shows $\delta^{18}\text{O}$ and δD compositions isotopically heavier, ranging from -5.34 to -4.34‰ and from -32.10 to -27.50‰, respectively (Table 4).

Table 4: Oxygen and hydrogen isotopic compositions of streamwaters of the Rio Capim and Presidente Figueiredo watersheds.

Sampling Date	δD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
RIO CAPIM WATERSHED		
<i>Dissolved water samples in forest (F1)</i>		
Apr-10	-28.38	-4.54
May-10	-25.86	-4.06
Jun-10	-26.38	-4.09
Aug-10	-26.06	-4.24
<i>Dissolved water samples in pasture (P1)</i>		
Apr-10	-30.97	-4.74
May-10	-18.24	-2.99
Jun-10	-21.03	-2.98
Aug-10	-14.94	-1.52
PRESIDENTE FIGUEIREDO WATERSHED		
<i>Dissolved water samples in forest</i>		
Apr-11	-37.97	-5.82
May-11	-36.39	-5.69
Jun-11	-37.30	-5.71
Aug-11	-36.99	-5.74
Sep-11	-36.25	-5.64
Jan-12	-36.28	-5.75
Feb-12	-37.17	-5.65
Mar-12	-37.43	-5.69
<i>Dissolved water samples in cleared and burned zone</i>		
Apr-11	-35.40	-5.27
May-11	-35.26	-5.47
Jun-11	-35.68	-5.58
Aug-11	-35.33	-5.54
Sep-11	-35.27	-5.46
Jan-12	-35.15	-5.62
Feb-12	-35.77	-5.44
Mar-12	-36.31	-5.54
<i>Dissolved water samples in pasture (12 yrs old)</i>		
Apr-11	-31.74	-4.78
May-11	-29.66	-4.57
Jun-11	-28.27	-4.34
Aug-11	-27.50	-4.36
Jan-12	-32.10	-5.34
Feb-12	-29.38	-4.37

2.6 Discussion

2.6.1 The $\delta^{18}\text{O}$ - δD relationship

In all processes concerning evaporation and condensation, hydrogen isotopes are fractionated in proportion to oxygen isotopes. Therefore, H and O isotope distributions are correlated in meteoric waters following relationship:

$$\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \quad (\text{Global Meteoric Water Line})$$

This meteoric water line (MWL) slope of 8 corresponds to equilibrium, and its intercept of 10 represents the deuterium excess (Craig, 1961). However, local meteoritic waters produced by evaporation of a water body show smaller and variable slopes, of typically 5-6. This reflects local climatic parameters that affect water evaporation kinetics (Fontes 1976; Martinelli et al., 1996). The enrichment of the heavy isotopic species in residual surface waters as a result of the isotopic fractionation that accompanies evaporation was recognized long ago (Craig 1961b).

The $\delta^{18}\text{O}$ - δD orthogonal regression for streamwaters from the Rio Capim watersheds with the 8 data available, and for streamwaters from the Presidente Figueiredo watersheds from the 22 data available (Table 4) are given in equation (1) and (2) respectively:

$$\delta D = (4.88 \pm 0.49)\delta^{18}\text{O} - (6.18 \pm 1.85) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\delta D = (6.16 \pm 0.37)\delta^{18}\text{O} - (1.61 \pm 1.99) \quad (\text{Eq. 2})$$

The slopes are lower than the value of 8 from the Global Meteoric Water Line. As a result, meteoric waters are depleted in the heavy isotopic species of H and O relative to ocean waters, whereas waters in evaporative systems are relatively enriched in heavy isotopes. These results suggest that the isotopic composition of the freshwater are measured and not the rainfall. This observation is supported by the local precipitation data in Manaus and Belém that have slope values close to 8, 8.10 and 7.64 respectively (Martinelli et al., 1996).

In detail, the Rio Capim watersheds $\delta^{18}\text{O}$ versus δD regression line (Fig. 8) shows that the local evaporation effect is stronger in pasture than under forest cover since the streamwater data from pasture depart the most from the Meteoritic Water Line. These results denote also that evaporation is stronger during the dry season since this effect is even more

pronounced in pasture with water samples collected in May, June and August 2010 enriched in heavy isotopes relative to water sample collected in April 2010 (Table 4 and Fig. 8).

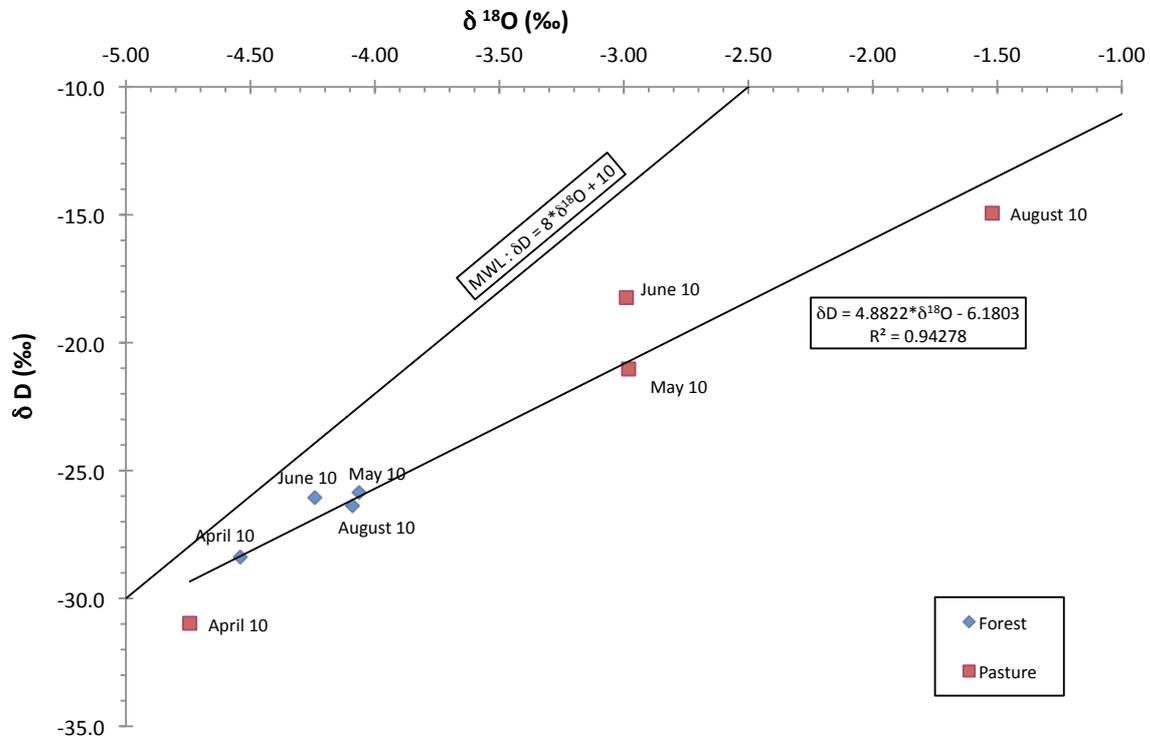


Figure 8: Plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD showing streamwaters from the Rio Capim Watersheds. They are lighter than the Meteoric Water Line (MWL) as a result of local evaporation and reprecipitation. The effect is particularly marked for the forest stream.

The Presidente Figueiredo streamwaters data show also a local evaporation effect but, weaker than for the Rio Capim case since the slope is about 6 (Fig. 9). Regardless, evaporation is likewise greater in pasture with waters isotopically heavier than waters in forest and cleared and burned zone. However, the sampling months in the wet season (January 2012) are close to the Meteoric Water Line for the three sites studied (Fig. 9). This result suggests that evaporation is lower in the wet season, even if the water in pasture is again enriched in heavy isotopes relative to the water of forest and cleared and burned zone.

Under forest cover, evaporation effects are weaker because part of the incoming precipitation is intercepted by the canopy and lost by plant transpiration. Exchanges by plant transpiration are quantitatively more important than exchanges by direct evaporation. Such transpiration process does not lead to isotopic fractionation and the water vapour generated is isotopically similar to the soil water used by the vegetation (Martinelli et al., 1996). However,

in the absence of vegetation, evaporation of a free water surface leads to H and O isotopic fractionation and the remaining liquid is enriched in heavy isotopes. Therefore, vapour generated by evaporation of lakes and rivers is isotopically lighter than vapour generated by transpiration. The greater isotopic effect of evaporation in deforested area is caused by decreases of evapotranspiration, canopy interception, and rainfall in proportion to the scale of deforestation creating droughts more intense as those of 2005 and 2010 (Lewis et al., 2011; Coe et al., 2013)

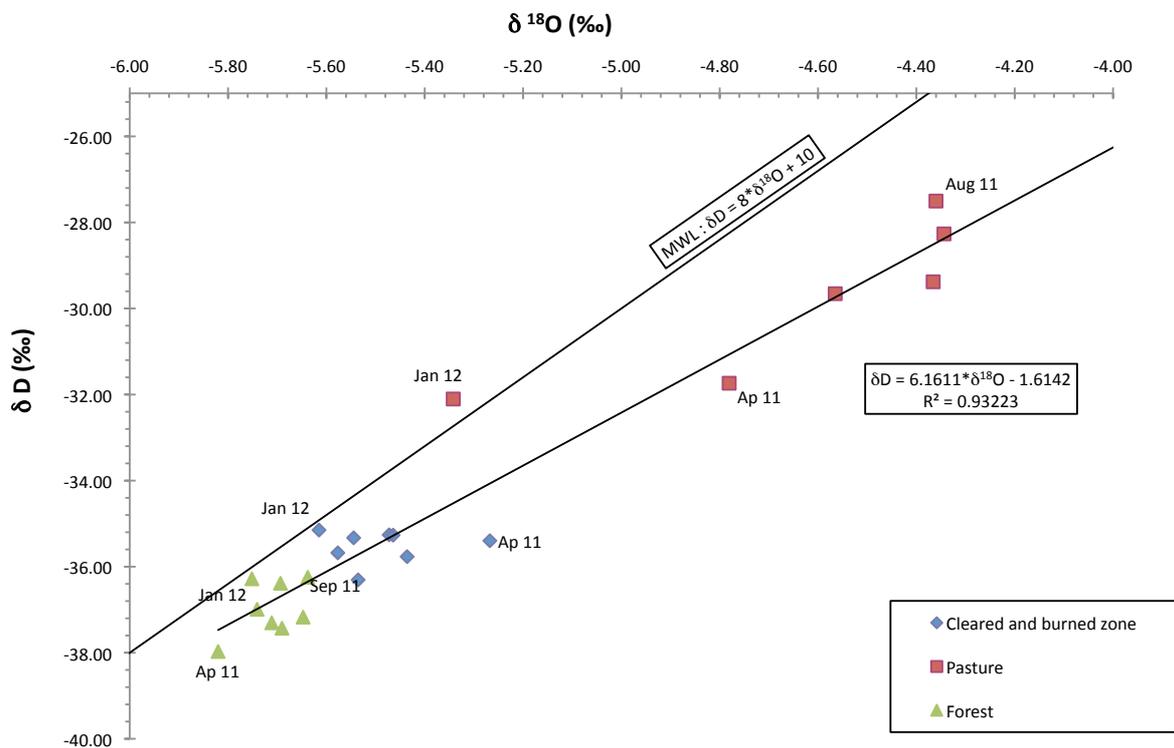


Figure 9: Plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD showing streamwaters from the Presidente Figueiredo watersheds. They are lighter than the Meteoric Water Line (MWL) as a result of local evaporation and reprecipitation. The effect is particularly marked for the forest stream.

2.6.2 Solute dynamics in dissolved loads in the Amazon watersheds undergoing deforestation

Whatever the studied watersheds (Fig. 10), all the analyzed streamwaters are located on the ferrihydrite stability curve, show over-saturation relative to goethite and hematite when data are plotted in a Log Fe vs pH diagram.

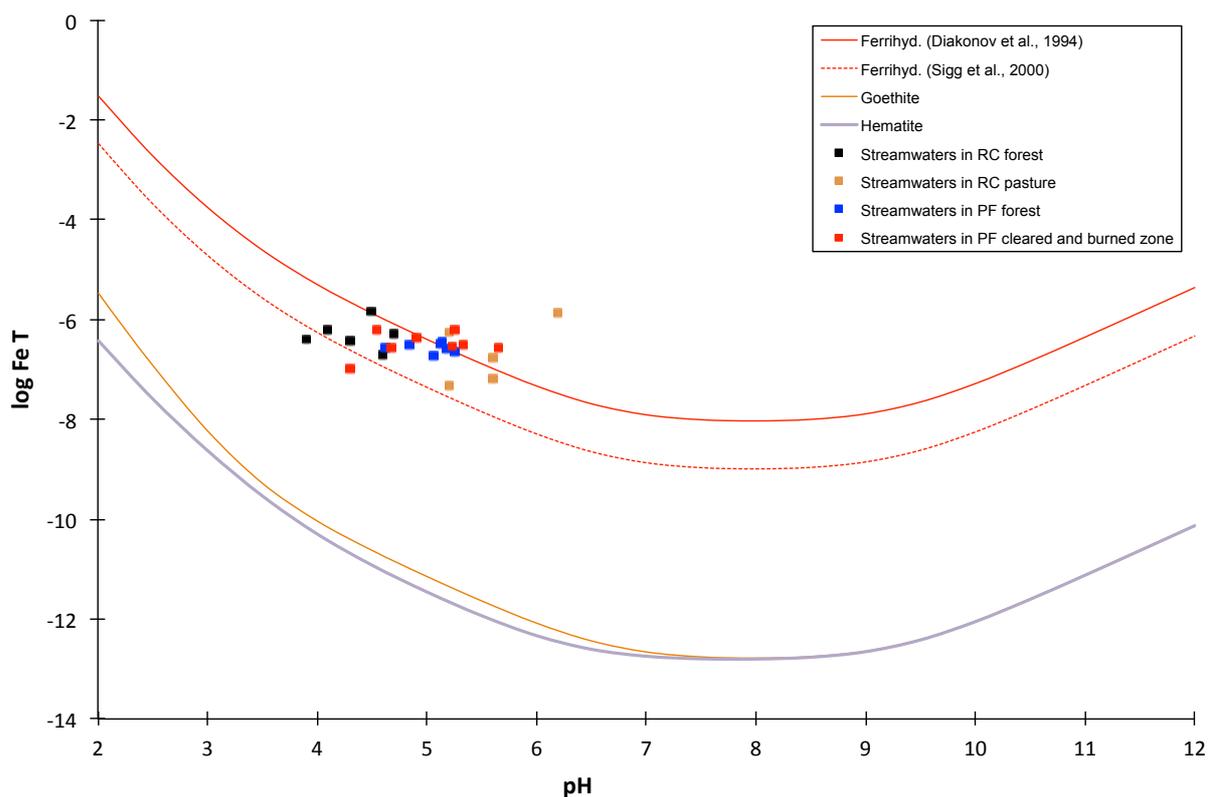


Figure 10: Plot of Log Fe T vs. pH showing all the streamwaters from the Rio Capim and Presidente Figueiredo watersheds. The domain of ferrihydrite stability is obtained by two studies (full line by Diakonov et al., 1994; dotted line by Sigg et al., 2000). The domains of goethite and hematite stability are from Diakonov et al., 1994).

In the Table 3 and Fig. 11, we present the relationship between Ca/Na and Mg/Na molar ratios for the studied streamwaters and rainfall and literature data.

The rainfall chemistry reflects the distance towards the Atlantic Ocean. This effect is not observed in streamwaters, suggesting that the rain do not directly influence streams chemistry.

Considering the streamwaters, we find that the studied samples collected under forests show distinct values but very grouped together. Whatever the season (dry or wet) and the study site (forest in the Rio Capim or Presidente Figueiredo watershed), the chemical signature under forest is the same. This result suggests that there is a site effect for streamwaters draining forest areas. By contrast, whatever the deforested area (pasture of 50 years old or cleared and burned zone), streamwater samples are located on a straight line. This alignment is not related to the season, and there is no visible site effect. The straight line shows an equivalent enrichment of Ca and Mg relative to Na, therefore it is difficult to infer an effect of evaporation. These results suggest the contribute of a reservoir rich in Ca and Mg

in streamwaters of desforested areas relative to those of forested areas. The intake of Ca and Mg can be attributed to the vegetation. The uptake of Ca and Mg are probably less important by graminaceous vegetation, representative of pasture landscape than plants found under forests. Moreover with Ca and Mg enrichments can be also provided by erosion, making appear the most weatherable minerals. As erosion can modify the hydrological functioning of the watershed, another explanation could reside in a change of hydrological contribue.

When we compare data of this study and the literature data, we can note similarities and contradictions. The Ca/Na and Mg/Na ion ratios of the streamwaters from the Rio Capim catchment under forest are closed to data from Hieronymus et al. (1993) in the Rio Capim River. Data published by Horbe and Oliveira (2008) are closer to the results obtained in the cleared and burned zone near to Presidente Figueiredo than data measured in the watershed under forest. However, data from Neill et al. (2001) and Williams et al. (1997) on streamwaters draining small watersheds under forest and in deforested zone, show opposite trends.

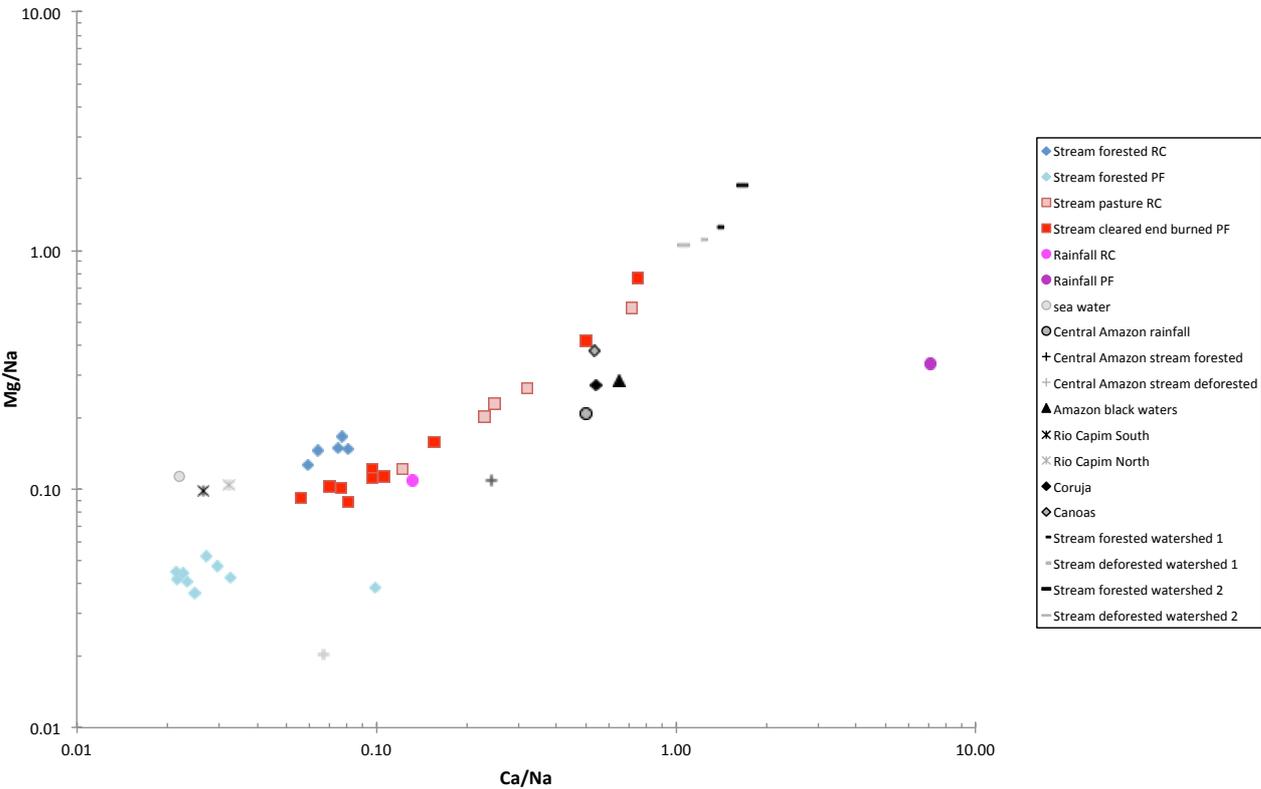


Figure 11: Mixing diagram Mg/Na vs. Ca/Na of the dissolved load comparing the data from the present study to the data from Williams et al. (1997) in Central Amazon, from Hieronymus et al. (1993) in Rio Capim River, from Gaillardet et al. (1997) in Amazon black waters, from Horbe and Oliveira (2008) in Coruja and Canoa streamwaters, from Neill et al. (2001) in small stream forested and deforested of watersheds 1 and 2, from Taylor and Mc Lenna (1985) in Seawater.

2.6.3 Variations of dissolved Fe, organic carbon and Fe/C ratio in waters under forest cover

Whatever the watersheds studied (Rio Capim or Presidente Figueiredo), Fig. 12 show that forest streamwaters are enriched in heavy Fe isotopes relative to the continental crust ($\sim 0.10 \pm 0.03\%$; Poitrasson, 2006) while streams from deforested area are mostly lighter and also tend to show a lower Fe/C ratio. Furthermore, results of the molar ratio suggest seasonal variation in waters under forest cover showing an effect on the Fe signature of these water samples.

Interestingly, data from the Negro River (dos Santos Pinheiro, 2013; Mulholland et al., in prep.) and Nsimi Stream (a Mekong River tributary from Cameroon; Akerman et al., in prep.) plot in the same area as the streamwaters from this study collected in forested area (Fig. 12). The latter thus seem to be similar to dark-colored waters rich in organic matter from Amazon and Congo basins (Dupré et al., 1996; Olivié-Lauquet et al., 2000). These data confirm that the streams under forest cover remain dominant in Amazonia as source for black water rivers like the Negro River. Moreover, forest streamwater temperatures with values between 25 and 27°C (Table 1 and Table 2) and acid pH ranging from 4 to 5 measured in situ are close to the characteristics of the Negro River (e.g. Allard et al., 2004; Bergquist and Boyle, 2006; dos Santos Pinheiro et al., 2013).

Akerman et al. (submitted) have shown a strong Fe depletion and a heavy isotopic composition of bulk soil under forest cover in the Rio Capim watershed. These authors suggested that these features are linked to a weathering gradient between top hill and foot slope soil drained by streamwaters. This weathering leads to the loss of isotopically light Fe. This contrasts with the heavy isotopic signature of stream waters dissolved fraction under forest cover (Fig. 6 and Fig. 7 that can be explained by soil organic matter humification, and subsequent humic substances-Fe complexation. This results in the presence of metal complexes in solution or mineral surfaces (Viers et al., 1997). Fritsch et al. (2009) showed that Fe was transferred to rivers after organic matter complexation and leaching in hydromorphic tropical soils like podzols. In fact, in the presence of a lot of organic matter during weathering processes, Fe becomes mobile either as organo-Fe^{III} complexes or dissolved Fe^{II}. The carbon cycle and Fe mobility are controlled by redox conditions. It was found that accumulation of organic matter occurs in hydromorphic environment resulting in an increase of clay minerals and oxyhydroxides of Fe weathering. Other studies have denoted the major role of organic matter in the weathering of minerals and for transfer of metal ions to

rivers or oceans (Viers et al., 1997; Oliv  -Lauquet et al., 1999, 2000). Earlier studies by Brantley et al. (2001, 2004) suggested that weathering in the presence of organic ligands might produce Fe isotope fractionations. A study of the deforestation effect on biogeochemical characteristics of small watershed Amazonian streams showed that concentration of dissolved Fe^{II} is much lower in forest than in pasture (Neill et al., 2006). Yet it has been noted that equilibrium speciation, precipitation of colloidal Fe^{III}, and sorption of dissolved Fe onto particle surfaces could lead to isotope fractionation of Fe in rivers (e.g., Fantle and DePaolo, 2004).

High-level affinity of Fe for organic ligands is well known. Oliv  -Lauquet (1999) found that in black waters, over 50% of Fe is associated with organic colloids by complexation. In the Amazon basin, for all river samples, 80% of total Fe is found in the colloidal fractions of water in 0.22 μm filtrates (Benedetti et al., 2003a). In the particulate fraction of the Negro River, iron speciation is dominated by iron oxyhydroxide (e.g. Allard et al., 2002), whereas is controlled by the organic matter in the colloidal fractions (Benedetti et al., 2002). Similar results were described in waters that drained small tropical watersheds from central Amazonia where podzolisation processes occur (Eyrolle et al., 1996). A more recent study in podzolic areas has shown that over 80% of Fe is transported in dissolved and colloidal fractions mainly in the form of organometallic compounds (Patel-Sorrentino et al., 2007). Among the two major organic matter reactive groups occurring in these black waters, Allard et al. (2004) estimated that the contribution of the phenolic group for organo-Fe complexation increases from 33 to 85% when the pH increases while the contribution of the carboxylic group decreases from 67 to 15%. Carboxylic acids originate from the degradation of molecules and their amount is strongly correlated with polyhydroxyaromatics that essentially result from extensive humification of terrestrial plant degradation products (Rose, 1998). Water samples that drained forest watershed show pH values lower than in pasture. This means that the organic matter in interaction with colloidal Fe is higher in forest than in pasture and is different than in the particulate fraction. A recent study in temperate and boreal organic-rich waters from Russia showed that Fe bound to carbon rich colloids are isotopically enriched in extremely heavy Fe, with $\delta^{57}\text{Fe}$ values up to over 4‰ (Ilina et al., 2013). The different proportion of organo-Fe complexation found suggests likewise that isotope fractionation occurs in organic-rich waters between dissolved Fe and particulate Fe, as previously shown (e.g., Bergquist and Boyle, 2006; Escoube et al., 2009). This issue will require further work, including the specific study of Fe isotope in particulate fraction of waters.

2.6.4 Effect of deforestation on iron isotope signatures

Pasture streamwaters are isotopically lighter (from $0.193 \pm 0.081\%$ to $-0.288 \pm 0.081\%$) than those from forest and equal or lower than the average continental crust (Table 1, Fig. 6 and Fig. 12). It has been shown that in addition to chemical weathering, deforestation involves geomorphological modifications by erosion and accumulation of eroded material. These geomorphological modifications lead to reductimorphic features in the valley soil profile. Coupled with downhill transport, this leads to rejuvenation of these valley soils. Chemical weathering and erosion processes lead to Fe isotopic signatures heavier than the continental crust but lighter than the valley soil profile under forest cover (Akerman et al., in prep). These results are in agreements with the previous study of Fantle and DePaolo (2004) that suggested that the net effect of continental weathering processes is to mobilize small amounts of isotopically light Fe in an exchangeable or dissolved form.

Gleysols are representative of wetland and characterized by reduction processes with or without Fe segregation due to a sufficiently long period of water saturation. These soils are generally related to shallow groundwater leading to a reduction of Fe^{III} to mobile Fe^{II} (Quesada et al., 2009). Several studies have focused on the effect of the change in Fe redox state or the complexation by distinct ligands in aqueous solutions that could induce Fe isotope fractionation (e.g., Polyakov and Mineev, 2000; Schauble et al., 2001; Bullen et al., 2001; Johnson et al., 2002; Skulan et al., 2002; Teutsch et al., 2005; Dideriksen et al., 2008; Escoube et al., 2009). However, no previous study examined this change in Fe redox state on streamwaters in a deforestation context.

Neill et al. (2006) have shown how change in land use from Amazonian forest to pasture influences streams hydrology and biogeochemistry. They found that small pasture streams showed lower concentrations of dissolved oxygen and higher concentrations of dissolved Fe^{II} relative to streams under forest cover. These results suggest that the isotopically light and reduced Fe lost by chemical weathering and erosion in soils with appearance of redox processes (Akerman et al., submitted) is found in filtrated fraction of streamwaters in the form of dissolved iron (Fig. 12).

Neill et al. (2006), they also showed that the physical structure of the stream channel is affected by deforestation. Forest stream channels are lined with sandy banks and are characterized by the lack of vegetation in the channel, whereas pasture stream channels were bordered by uplands planted in *Brachiaria brizantha* (Neill et al., 2001) implying a high organic matter loading in pasture streams. Deforestation is characterized likewise by a change

in the vegetation Fe metabolism. Grassy vegetation is representative of pasture landscape and is characterized by strategy II plants Fe metabolism. A pioneering study (Guelke and von Blanckenburg, 2007) suggest that strategy I plants, present in the forest, will have a light Fe isotope composition whereas strategy II plants absorb practically unfractionated Fe relative to bulk iron in soils through siderophore complexation. More recently Guelke et al. (2010) showed that strategy II plants exhibit a uniform Fe isotopic composition and are only slightly enriched in the heavier Fe isotopes by about 0.3‰ relative to the soil Fe. These results suggest that Fe fractionation could occur between organo-Fe^{III} complexes in particulate fraction resulting from grass degradation and dissolved Fe^{II} in filtrates. Given the apparent potential role of the vegetation on the isotope composition of Fe found in stream waters, the specific study of Fe isotope in strategy I and strategy II plants representatives of forests and pastures, respectively will have to be assessed directly in the studied sites.

Water sample collected in the recently cleared and burned zone (Fig. 2 and Fig. 9) exhibits the lightest $\delta^{57}\text{Fe}$ value found in this study ($-1.117 \pm 0.046\text{‰}$). This preliminary result suggests that the age of pasture can have an effect on the Fe isotopic fractionation these waters, but more samples are required to confirm this.

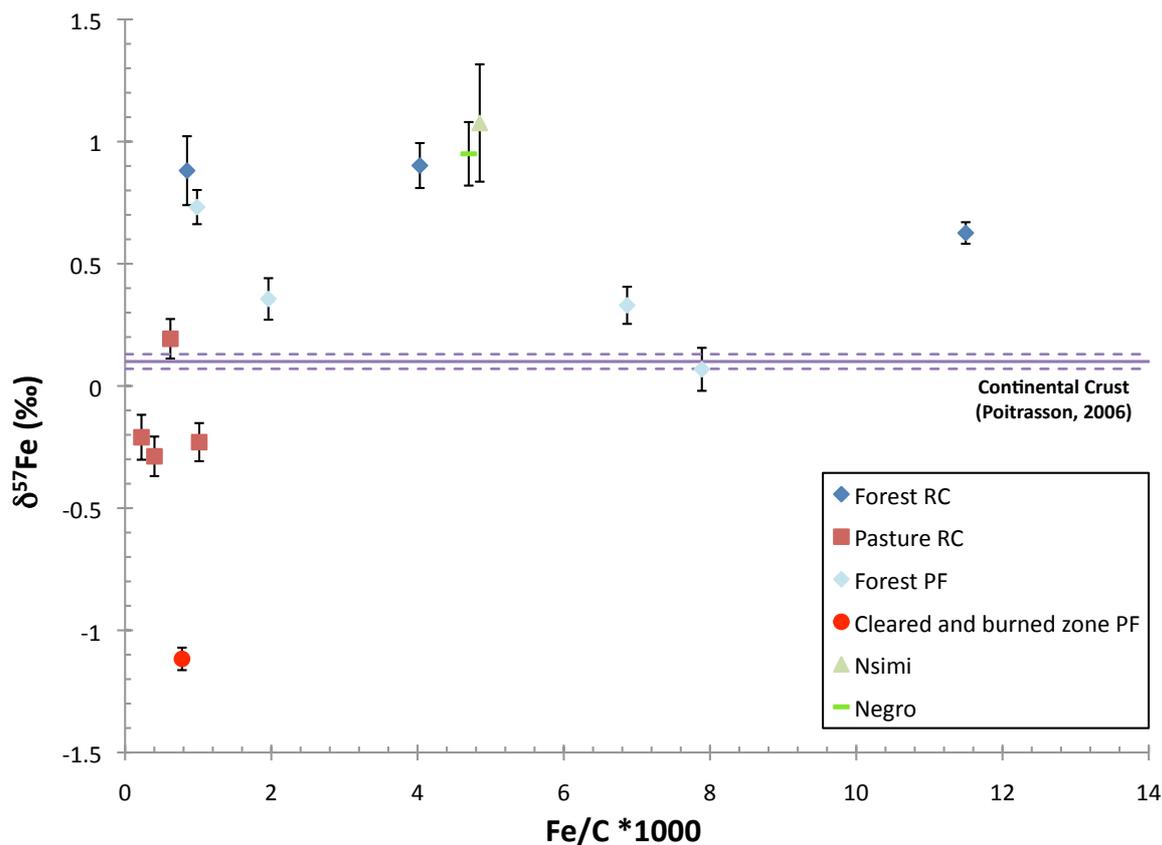


Figure 12: $\delta^{57}\text{Fe}$ as a function of molar Fe/C ratio in filtered tropical waters from Brazil: forested and deforested watersheds of Rio Capim (RC) and Presidente Figueiredo (PF), Negro River (dos Santos Pinheiro, 2013; Mulholland et al., in prep.), and from Cameroon: Nsimi watershed (Akerman et al., in prep.).

2.7 Conclusion

Dissolved Fe in the tropical forest stream water samples exhibits a heavy Fe composition. These isotopic results can be explained by the nature and role of organic matter in the weathering of minerals and the transfer of metal ions to rivers of tropical, organic-rich black waters similar to those found in the Amazon and Congo River Basin (Eyrolle et al., 1996; Olivié-Lauquet et al., 1999; Fritsch et al., 2009). This may be due to the accumulation of organic matter in podzolic areas that increases weathering of clay minerals and oxyhydroxides of Fe and therefore leads to Fe release in solution. The high level affinity of Fe for organic ligands in the colloidal fraction also plays a major role in the transfer of Fe as organo-Fe^{III} complexes form that becomes mobile and are isotopically heavy.

On the other hand, dissolved Fe from stream water samples collected in pasture are enriched in light Fe isotope. This can be interpreted by geomorphological modifications

induced by erosion processes, accumulation of eroded material and rejuvenation of soils drained by streams in valley after deforestation. These modifications give rise to the appearance of redox processes with reductimorphic features. The different redox state of Fe inducing Fe isotope fractionation and the high concentration of Fe^{II} in filtered waters can explain the light Fe signature of these waters. Furthermore, modification of vegetation and Fe metabolism after deforestation resulting in the change of strategy of plants (from strategy I representative of forest to strategy II representative of pasture) could also induce Fe fractionation in stream waters.

Stable iron isotopes appears to be a new geochemical tool for identifying and quantifying the importance of organic matter in organometallic complexation and redox processes in the exchanges of Fe at the soil/surface water interface under forest cover or pasture after deforestation. Hence, this first study demonstrates that Fe isotopes can be used as a powerful tool to better understand the impact of deforestation on the biogeochemical cycling of iron in small tropical watersheds. Along with H and O isotopes, Fe isotopes from stream waters are sensitive to deforestation but has yet to be seen the effect of deforestation at a larger scale on the black water rivers from the Amazon Basin.

2.8 Acknowledgements

The CIKEL-Brasil Verde group and the IFT (Instituto Floresta Tropical) are thanked for their permission to work on their Rio Capim watershed, their hospitality and their assistance during the sampling campaigns. We also thank Joao from Presidente Figueiredo for his help and hospitality. We thank technical and engineering staffs of GET Jérôme Chmeleff, Aurélie Lanzanova, Philippe Besson, Manuel Henry and Jonathan Prunier for their help in the analyses. AA acknowledges CNRS and CNPq for her PhD grant. This research was partly funded by IRD, ATUPS and co-tutelle PhD support from Université Paul Sabatier, and through an EC2CO grant to FP. It also benefited from a CAPES-COFECUB Brazil-French exchange program to FP and GRB.

2.9 References

- Akerman, A., Poitrasson, F., Oliva, P., Seyler, P. Impact of deforestation on soil degradation and iron isotope signatures: a case study from the Paragominas district, Amazonia. ES&T. Submitted.
- Allard, T., Ponthieu M., Weber T., Filizola N., Guyot J. L., Benedetti, M.F., 2002. Nature and properties of suspended solids in the Amazon Basin. *Bull. Soc. Géol. France* 173, 67-75.
- Allard, T., Menguy, N., Salomon, J., Calligaro, T., Weber, T., Calas, G., Benedetti, M.F., 2004. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (14), 3079-3094.
- Benedetti, M., Ranville, J.F., Ponthieu, M., Pinheiro, J.P., 2002. Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. *Organic Geochemistry* 33 (3), 269-279.
- Benedetti, M.F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003a. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrol. Process.* 17, 1363-1377.
- Bergquist, B.A., Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248 (1-2), 54-68.
- Brantley, S.L., Liermann, L., Bullen, T.D., 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* 29 (6), 535-538.
- Brantley, S.L., Liermann, L.J., Guynn, R.L., Anbar, A., Icopini, G.A., Barling, J., 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Cosmochimica Acta* 68 (15), 3189-3204.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., Vivit, D. V., Schultz, M. S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699-702.
- Coe, M.T., Marthews, T.R., Costa, M.H., Galbraith, D.R., Greenglass, N.L., Imbuzeiro, H.M.A., Levine, N.M., Malhi, Y., Moorcroft, P.R., Muza, M.N., Powell, T.L., Saleska, S.R., Solorzano, L.A., Wang, J., 2013. Deforestation and climate feedbacks threaten the ecological integrity of south-southeastern Amazonia. *Phil. Trans. R. Soc. B* 368, 20120155.
- Craig, H. 1961a. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133:1702-8.
- Craig, H. 1961b. Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133:1833-34.
- Crepani E., Medeiros J.S. et Palmeira A.F., 2004. Intensidade pluviométrica: uma maneira de tratar dados pluviométricos para análise da vulnerabilidade de paisagens à perda de solo. INPE, São José dos Campos, 30 p.

- Desjardins, T., Barros, E., Sarrazin, M., Girardin, C., Mariotti, A., 2004. Effects of forest conversion to pasture on soil carbon content and dynamics in Brazilian Amazonia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 103 (2), 365–373.
- De Moraes Jener F. L., Volkoff, B., Cerri, C. C., Bernoux, M., 1996. Soil properties under Amazon forest and changes due to pasture installation in Rondônia, Brazil. *Geoderma* 70 (1), 63-81.
- Diakonov, I., Khodakovskiy, I., Schott, J., Sergeeva, E., 1994. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite α -FeOOH up to 500 K. *Eur. J. Miner.* 6, 967-983.
- Dideriksen, K., Baker, J. A., Stipp, S. L. S., 2008. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 280-290.
- Dos Santos Pinheiro, G.M., Poitrasson, F., Sondag, F., Vieira, L.C., Pimentel, M.M., 2013. Iron isotope composition of suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries. *J. South Am. Earth Sci.* 44, 35-44.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: the Congo basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (8), 1301-1321.
- Eltahir, E.A.B., Bras, R.L., 1994. Sensitivity of regional climate to deforestation in the Amazon basin. *Advances in Water Resources*, 17 (1-2), 101-115.
- EMBRAPA. 1986. Normas climatológicas de Paragominas no período de 1980 a 1988. Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido, Laboratório de climatologia Belém.
- Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chem. Geol.* 222 (1–2), 23–34.
- Escube, R., Rouxel, O. J., Sholkovitz, E., Donard, O. F. X., 2009. Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4045-4059.
- Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benaim, J.Y., Février, D., 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (19), 3643-3656.
- FAO, 2005. Global forest resources assessment 2005: Progress towards sustainable forest management. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 40 p. FAO Forestry Paper 147.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 547–562.

- Farella, N., Lucotte, M., Louchouart, P., Roulet, M., 2001. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry* 32 (12), 1443-1458.
- Fearnside, P.M., Leal Filho, N., Fernandes, F.M., 1993. Rainforest burning and the global carbon budget: Biomass, combustion efficiency, and charcoal formation in the Brazilian Amazon. *J. Geophys. Res.* 98.
- Fearnside, P.M., Barbosa, R.I., 1997. Soil carbon changes from conversion of forest to pasture in Brazilian Amazonia. *Forest Ecology and Management* 108, 147-166.
- Fernandes, S.A.P., Bernoux, M., Cerri, C.C., Feigl, B.J., Piccolo, M.C., 2002. Seasonal variation of soil chemical properties and CO₂ and CH₄ fluxes in unfertilized and P-fertilized pastures in an Ultisol of the Brazilian Amazon. *Geoderma* 107, 227–241.
- Fitzsimmons, M.J., Pennock, D.J., Thorpe, J., 2003. Effects of deforestation on ecosystem carbon densities in central Saskatchewan, Canada. *Forest Ecology and Management* 188 (1-3), 349-361.
- Fritsch, E., Allard, Th., Benedetti, M. F., Bardy, M., do Nascimento, N. R., Li, Y., Calas, G., 2009. Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1813–1825.
- Fujisaka, S., Bell, W., Thomas, N., Hurtado, L., Crawford, E., 1996. Slash and burn agriculture conversion to pasture and deforestation in two Brazilian Amazon colonies. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 59, 115-130.
- Fontes, J.C., 1976. Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles. *La Houille Blanche*. 3-4, 205-221.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allègre, C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142, 141-173.
- Garcia-Oliva, F., Sanford, R., Kelly, E., 1999. Effects of slash and burn management on soil aggregate organic C and N in a tropical deciduous forest. *Geoderma* 88, 1-12.
- Gonzalez-Perez, J., Gonzalez-Villa, F., Almendros, G., Knicker, H., 2004. The effect of fire on soil organic matter-a review. *Environment international* 30, 855-870.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 41 (6), 1896–1901.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Staubwasser, M., Stuetzel, H. 2010. Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils. *Chem. Geol.* 277 (3-4), 269-280.
- Guillaumet, J.L., 1987. Some structural and floristic aspects of the forest. *Experientia*. 43, 241-251.

- Hieronimus, B., Godot, J.M., Boulegue, J., Bariac, T., Negrel, P., Dupre, B., 1993. Chimie du fleuve Tocantins et de rivières côtières de l'est du Para (Brésil). Grands Bassins Fluviaux, Paris, 22-24.
- Horbe, A.M.C., Oliveira, L.G.S., 2008. Química de igarapés de água preta do nordeste do Amazonas – Brasil. *Acta Amazonica* 38(4), 753-760.
- Ilina, S.M., Poitrasson, F., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y.V., Viers, J., Pokrovsky, O.S., 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 101, 96-111.
- Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, O., Forsling, W., Ohlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245 (3–4), 792–798.
- Johnson, C. M., Skulan, J. L., Beard, B. L., Sun, H., Nealson, K. H., Brateman, P. S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 195, 141- 153.
- Lesack, L.F.W., Melack, J.M., 1991. The deposition, composition, and potential sources of major ionic solutes in rain of the central Amazon basin. *Wat. Resour. Res.* 27, 2953-2978.
- Lessa, A.S.N., Anderson, D.W., Moir, J.O., 1996. Fine root mineralization, soil organic matter and exchangeable cation dynamics in slash and burn agriculture in the semi-arid northeast of Brazil. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 59, 191-202.
- Lewis, S.L., Brando, P.M., Phillips, O.L., van der Heijden, G.M.F., Nepstad, D., 2011. The 2010 Amazon Drought. *Science.* 331, 554.
- Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Sternberg, L.S.L., Ribeiro, A., Moreira, M.Z., 1996. Using stable isotopes to determine sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin. *Journal of Hydrology* 183 (3-4), 191-204.
- McGuffie, K., Henderson-Sellers, A., Zhang, H., Durbidge, T.B., Pitman, A.J., 1993. Global climate sensitivity to tropical deforestation. *Global and Planetary Change* 10 (1-4), 97-128.
- Mulholland, D.S., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Vieira, L.C. Effects of water storage on the dissolved Fe concentration and isotopic composition of chemically contrasted waters from the Amazon River Basin. In preparation
- Neill, C., Fry, B., Melillo, J.M., Steudler, P.A., Moraes, J.F.L., Cerri, C.C., 1996. Forest- and pasture-derived carbon contributions to carbon stocks and microbial respiration of tropical pasture soils. *Oecologia* 107, 113-119.
- Neill, C., Deegan, L.A., Thomas, S.M., Cerri, C.C., 2001. Deforestation for pasture alters nitrogen and phosphorus in small Amazonian streams. *Ecological Applications.* 11(6), 1817-1828.

- Neill, C., Deegan, L.A., Thomas, S.M., Hauptert, C.L., Krusche, A.V., Ballester, V.M., Victoria, R.L., 2006. Deforestation alters the hydraulic and biogeochemical characteristics of small lowland Amazonian streams. *Hydrol. Process.* 20, 2563-2580.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Wat. Res.* 33, 2726-2734.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Bertaux, J., Muller, J.P., 2000. Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chem. Geol.* 170, 113-131.
- Patel-Sorrentino, N., Lucas, Y., Eyrolle, F., Melfi, A.J., 2007. Fe, Al and Si species and organic matter leached off a ferrallitic and podzolic soil system from Central Amazonia. *Geoderma* 137, 444-454.
- Platzner, I.T., 1997. *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*. JohnWiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson, F., Halliday, A.N., Lee, D.C., Levasseur, S., Teutsch, N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 253–266.
- Poitrasson, F., Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* 222, 132–147.
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chem. Geol.* 235, 195–200.
- Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F., Braun, J.J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chem. Geol.* 253, 54-63.
- Polcher, J. and Laval, K., 1994. The Impact of African and Amazonian deforestation on tropical climate. *Meso scale Hydrology and general circulation models* 155 (3-4), 389-405.
- Polyakov, V.B., Mineev, S.D., 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 849–865.
- Quesada, C.A., Lloyd, J., Anderson, L.O., Fyllas, N.M., Schwarz, M., Czimczik, C.I., 2011. Soils of amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. *Biogeosciences* 6, 1415-1440.
- Rose, J., Vilge, A., Olivié-Lauquet, G., Masion, A., Frechou, C., Bottero, J.Y., 1998. Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 136, 11-19.

- Schauble, E.A., Rossman, G.R., Taylor Jr, H.P., 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2487-2497.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2000. *Chimie des milieux aquatiques*. 3ème Edition., DUNOD, Paris.
- Skulan J. L., Beard B. L. and Johnson C. M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (17), 2995-3015.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific
- Teutsch, N., von Gunten, U., Porcelli, D., Cirpka, O.A., Halliday, A.N., 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (17), 4175-4185.
- Tinker, P.B., Ingram, John S.I., Struwe, S., 1996. Effects of slash-and-burn agriculture and deforestation on climate change. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 58 (1), 13-22.
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O.A., Titus, M., Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chem. Geol.* 238 (1-2), 72-83.
- Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.L., Braun, J.J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* 140 (3-4), 181-206.
- Williams, M.R., Fisher, T.R., Melack, J.M., 1997. The composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atm. Env.* 31, 207-217.

Chapitre VII

Contribution à l'étude du rôle de la végétation sur l'isotopie du fer dans un écosystème forestier tropical : cas du bassin versant du Rio Capim (étude en cours)

1 Introduction

Jusqu'à présent le rôle de la biomasse dans le transfert d'éléments des sols vers les eaux de surface reste mal caractérisé. Les teneurs en métaux lourds et les rapports isotopiques en plomb de plantes ont été utilisées comme indicateurs de la pollution ou des changements environnementaux (Watmough et Hutchinson, 1996; Vanderlei et al., 1999). D'autres études se sont intéressées à l'élimination d'éléments de sols contaminés ou d'eaux par les plantes par bioremédiation (i.e., uranium et plomb ; Dushenkov et al., 1997; Gisbert et al., 2003). Un dernier domaine de recherche porte sur le cycle global des éléments présents à la surface de la Terre (Likens and Borman, 1995; Schlesinger, 1997; Meunier et al., 1999; Chiarenzelli et al., 2001; Weiss et al., 2002). Toutes ces études soulignent le rôle clé des plantes dans le transfert des éléments majeurs et traces. Une approche de la géochimie des éléments traces des eaux naturelles considère les interactions eaux-roches en tant que minéral altéré dans les sols et les processus d'adsorption à la surface du minéral (Stumm, 1992). Le réservoir de la végétation est généralement considéré comme étant à l'état stationnaire par rapport au transfert chimique des éléments, et donc négligé dans les calculs de bilan de masse. Cependant, plusieurs études, citées ci-dessus, ont montré que les plantes pouvaient jouer un rôle clé et devaient être prises en compte pour mieux comprendre le cycle des oligo-éléments. Une étude sur le silicium montre que la dégradation de la litière pourrait fournir 30 à 80% du flux total de cet élément (Derry et al., 2005). Une autre étude plus récente, estime qu'entre 20 et 100% du fer est transféré des sols vers les eaux de surface par l'intervention de la croissance de la plante et sa dégradation (Pokrovsky et al., 2006b).

Pour évaluer le rôle potentiel des plantes dans le transfert des éléments traces (i.e., Al, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Rb, Sr, Ba, U), une étude a été réalisée au sein d'un écosystème hautement productif : une forêt inondée d'arbres à feuillage persistant du bassin Amazonien (Viers et al., 2005). Les zones humides de l'Amazonie centrale sont constituées de lacs et plaines d'inondation appelés Varzeas, représentant un des milieux les plus productif au monde, dû à l'enrichissement régulier en nutriments par les rivières. La bioproduktivité annuelle est estimée à 30 tonnes de masse sèche/ha pour le couvert végétal des forêts inondées. Les auteurs ont montré que la quantité d'éléments emmagasinés dans la forêt ou transférés par les plantes représentait entre 1 et 20% du flux d'éléments exporté chaque année par la phase dissoute des eaux du Rio Solimões, après dégradation et recyclage des débris organiques. Cette recherche met en évidence la grande capacité de stockage d'éléments traces

des forêts tropicales qui, potentiellement, pourraient être délivrés dans l'Amazone lors de la déforestation.

Le fer est nutriment essentiel pour la croissance et le développement des plantes et il est impliqué dans de nombreuses réactions métaboliques (e.g., respiration, photosynthèse, synthèse d'hormones végétales) (Marschner, 1995). Cependant un excès de fer, notamment de Fe^{II} dans les solutions de sol peut être phytotoxique pour les plantes. Elles ont donc développé des mécanismes pour contrôler les flux de fer, en modifiant la spéciation de cet élément aussi bien à l'intérieur des cellules, qu'au niveau de la rhizosphère (Marschner, 1995; Briat and Lobreaux, 1997). Deux mécanismes principaux sont développés suivant le type de plantes en fonction de leur métabolisme pour le fer. Les plantes dites de stratégie I (dicotylédones et monocotylédones non graminées), sont principalement rencontrées en écosystème forestier. Les racines de ces plantes répondent à une carence en Fe en libérant des protons (H^+) dans la rhizosphère qui favorisent la dissolution des précipités de Fe et en activant des enzymes membranaires (ATPase) qui permettent de réduire le fer lié aux chélates. Le fer réduit (Fe^{II}) est alors transporté à travers la membrane plasmique des racines par des transporteurs non spécifiques du fer (Briat et al., 1997). Après déforestation, la végétation est essentiellement composée de plantes dites de stratégie II (graminées). Ce type de plante répond à un déficit en Fe, en incorporant le Fe sous la forme de Fe^{III} solubilisé par complexation via des bactéries photosidérophores (Kraemer et al., 2006). Par conséquent, l'incorporation du fer dans les plantes dépendra de son état d'oxydation dans les solutions de sol et du type de métabolisme du Fe des plantes.

Une étude pionnière sur des plantes cultivées expérimentalement (végétaux et céréales) a montré que certains types de plantes génèrent un fractionnement isotopique du Fe entre leurs différents organes (racines, tiges et feuilles), tandis que d'autres types présentent un faible fractionnement isotopique par rapport aux sols (Guelke and von Blanckenburg, 2007). Les différences observées dans les signatures isotopiques du Fe dépendent du type de métabolisme du Fe dans les plantes. Guelke and von Blanckenburg (2007) ont trouvé que les plantes de stratégie I, représentatives de la forêt, produisaient une biomasse isotopiquement légère et variée liée à l'absorption de Fe réduit. En revanche, les plantes de stratégie II, dominantes en zones déforestées, ont une signature homogène et isotopiquement plus lourde que les plantes de stratégie I liée à l'incorporation de Fe^{III} complexé à des bactéries photosidérophores très peu fractionné par rapport au Fe contenu dans le sol.

Une étude plus récente (Kiczka et al., 2010b) a montré que l'absorption du Fe et sa translocation par les plantes pouvaient influencer la spéciation de cet élément dans les sols. Ils ont déterminé les compositions isotopiques en Fe dans différentes parties de la plante, incluant le système racinaire de trois espèces de plantes alpines d'un glacier sur un substrat granitique, qui a permis de faire la distinction entre l'absorption et les processus de fractionnement ultérieurs pouvant se produire dans la plante. Ils ont trouvé une large gamme de fractionnement isotopique de 6,75‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$. Des calculs de bilan de masse ont montré qu'un fractionnement vers des compositions isotopiques en Fe léger se produisait en deux temps lors de l'absorption du Fe. Dans un premier temps, avant l'absorption active du Fe, probablement au cours de la dissolution des minéraux. Et dans un second temps, durant l'absorption sélective du Fe par la membrane plasmique avec un facteur d'enrichissement allant de -1,5 à -2,5‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$ pour les trois espèces de plantes. Ils ont également découvert que les isotopes du Fe étaient encore plus fractionnés durant leur mobilisation au sein d'un nouveau tissu végétal qui modifie la composition isotopique des feuilles et des fleurs au cours de la saison.

De nombreuses études se sont intéressées aux impacts environnementales liées à la déforestation, notamment d'un point de vue climatique (cf. introduction générale). Mais à ce jour, aucune étude ne montre le rôle de la biosphère lors de la déforestation sur le transfert d'éléments des sols vers les eaux de surface. Par conséquent, une étude combinée des compositions isotopiques en Fe des végétaux représentatifs des sites étudiés en fonction du type de métabolisme (stratégie I ou II), des sols et des eaux permettraient de mieux comprendre le rôle de la végétation sur le transfert du Fe du sol vers les eaux de surface, à la fois en forêt primaire et dans une zone déforestée, afin de déterminer l'impact de la pression anthropique.

2 Site d'étude

L'étude a été conduite dans le bassin versant de la ferme « Rio Capim » appartenant à la société Cikel Brasil Verde, situé dans la commune de Paragominas dans l'Etat du Pará à environ 450 km au sud de la ville de Belém, dans l'Est de l'Amazonie brésilienne (3°18' à 3°50' S et 48°28' à 48°54' W).

Le climat régional actuel est équatorial avec des précipitations moyennes annuelles d'environ 2100 mm (Crepani, 2004), des moyennes annuelles de température et d'humidité

relative de l'air de 26,3°C et de 81%, respectivement (EMBRAPA, 1986). Le climat équatorial est caractérisé par une saison humide se concentrant durant les mois de décembre à mai, et une saison sèche entre les mois de septembre et octobre (Crepani, 2004). L'année 2010, année de prélèvement des échantillons, fut une année exceptionnellement sèche dans tout le bassin Amazonien, comparable à l'intense sécheresse de 2005. Au cours de cette année, la saison sèche a débuté beaucoup plus tôt dans l'année, à partir du mois de mai et s'est prolongée jusqu'au mois de décembre. Une recherche récente de Lewis et al. (2011) a étudié les données pluviométriques satellitaires afin de comparer les deux sécheresses intenses dans le bassin Amazonien en 2005 et 2010. Cette étude a montré que 57% du bassin Amazonien présentaient des faibles taux de précipitations en 2010 comparé à 37% en 2005.

Le relief est ondulé, en demi-orange, caractéristique des reliefs de zone tropicale, avec une altitude moyenne de 20 m. La géomorphologie du bassin versant et les descriptions pédologiques des sols sont présentées en détail dans les chapitres II et IV du manuscrit. En forêt, le bas de versant est recouvert par un albic gleysol, alors qu'un acrisol couvre les versants, et le haut du versant est caractérisé par un sol ferrallitique dominant dans cette zone (Morais Cruia et al., 1999).

La végétation de la forêt dense humide est essentiellement constituée d'arbres aux troncs élancés atteignant 35 à 60 m de haut, d'arbustes et d'espèces herbacées, et couvre plus de 70% de la zone d'étude. En écosystème forestier, cette végétation est composée principalement par des dicotylédones et monocotylédones non graminées qui d'un point de vue du métabolisme du fer constituent un groupe de plantes dite de stratégie I. En Amazonie, la forêt dans les bassins défrichés est généralement convertie en pâturage après avoir coupé et brûlé la végétation en place, avant de planter des graminées, représentatives des plantes dite de stratégie II. Ces graminées sont généralement représentées par l'espèce *Brachiaria brizantha* (Neill et al., 2001).

3 Matériel et méthodes

Pour cette étude, les feuilles de quatre espèces de plantes représentatives de la forêt tropicale primaire ont été collectées en avril 2010. La famille et l'espèce de ces végétaux sont listées dans le tableau VI-1. Après collecte, les feuilles sont nettoyées à l'eau ultrapure pour enlever les particules de surface, puis séchées à l'étuve à 50°C avant d'être finement broyées à l'aide d'un broyeur automatique en agate.

Environ 100 mg de chaque poudre est ensuite attaquée en utilisant une procédure de dissolution en plusieurs étapes (H_2O_2 , HNO_3 , HF, HCl) avec un four à micro-ondes (MARS 5 system CEM, 150°C, 45 min).

Les concentrations en Fe ont été mesurées par un ICP-MS quadripolaire (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 7500ce, Agilent Technologies) au laboratoire GET (Toulouse, France). Le géostandard international SRM 1515 (Apple Leaves, from NIST, USA) a été utilisé pour vérifier la validité et la reproductibilité de la digestion acide et de chaque analyse. Un bon accord entre les mesures répétées de SMR 1515 et les valeurs certifiées a été obtenue pour l'élément d'intérêt (différence relative < à 5%).

Les compositions isotopiques en Fe ont été déterminées par un Neptune Thermofinigan MC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) selon la procédure détaillée dans Poitrasson et Freydier (2005) après purification de cet élément suivant le protocole utilisé par Poitrasson et al. (2004). Ce protocole et la procédure d'analyse sont décrits dans le chapitre II « matériel et méthodes » du manuscrit.

Les compositions isotopiques en Fe pour tous les échantillons sont exprimées par la notation delta qui traduit la déviation du rapport $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ de l'échantillon par rapport au matériel de référence Européen certifié l'IRMM-014.

Les incertitudes sur les valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ sont exprimées en deux écart type (2SE) calculés à partir du nombre de répétitions d'analyse et en utilisant le facteur de correction t de Student (Platzner, 1997).

4 Résultats et discussion

Les concentrations et les compositions isotopiques en Fe des feuilles des quatre espèces de végétaux collectés sont présentées dans le tableau VII-1 ci dessous.

Tableau VII-1: Concentrations et compositions isotopiques en Fe dans les échantillons de feuilles de végétaux du bassin versant “Rio Capim” en forêt primaire, Brésil.

Classification (famille/espèces)	Date de prélèvement	Type d'échantillon	Localisation	[Fe] (ppm)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	2SE ^a	Nombre d'analyses
<i>Echantillons de végétaux</i>							
Arecaceae/ <i>Astrocaryum gynacanthum</i>	Avril 2010	Feuilles de palmiers	zone de bas fond	43	0.129	0.087	3
Fabaceae/ <i>Tachigali myrmecophile</i>	Avril 2010	Feuilles d'arbres	zone de bas fond	78	-0.229	0.206	3
Maracaceae/ <i>Calathea zingiberana</i>	Avril 2010	Feuilles d'herbacées	zone de bas fond	102	-0.042	0.166	3
Lecythidaceae/ <i>Eschweilera sp.</i>	Avril 2010	Feuilles d'arbres/arbustes	zone de bas fond	52	0.792	0.196	3

Les résultats montrent une grande hétérogénéité au niveau des concentrations en Fe, et surtout au niveau des compositions isotopiques. Les concentrations en Fe varient entre 43 et 78 ppm pour les feuilles d'arbres ou de palmier, tandis que les feuilles de l'espèce herbacée présentent une concentration plus élevée avec une valeur de 102 ppm. Les compositions isotopiques en Fe montrent une grande gamme de variations avec des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ allant de -0,229 à 0,792‰.

L'étude de Guelke and von Blanckenburg (2007) sur les compositions isotopiques en Fe dans les plantes a montré que les plantes de stratégie I (dicotylédones et monocotylédones non graminées) produisaient une biomasse isotopiquement légère en Fe et fractionnée par rapport au Fe contenu dans les sols. Les premiers résultats isotopiques de cette étude sont en contradiction avec les observations de Guelke and von Blanckenburg (2007). En effet, sur les quatre espèces dominantes du site d'étude, seules deux semblent présenter des signatures isotopiques légères en Fe.

De plus, les Lecythidacées, familles dominantes des forêts tropicales représentant 18% de la surface totale (Marco, 2008), montrent une composition isotopique en Fe lourde ($\delta^{57}\text{Fe} \sim 0,792 \pm 0,196\%$). La signature isotopique en Fe du sol où ont été collectés les échantillons de végétaux a été déterminée dans le chapitre IV du manuscrit. Ce sol sableux de bas de versant en forêt (albic gleysol) présente une composition isotopique en Fe lourde avec une valeur de $\delta^{57}\text{Fe}$ d'environ 0,67‰ pour l'horizon sablo-argileux de surface (15 premiers cm). Compte tenu de l'incertitude sur la valeur de $\delta^{57}\text{Fe}$ dans les feuilles de Lecythidacées, il semblerait qu'il n'y a pas de fractionnement significatif entre le Fe contenu dans les sols et celui absorbé par le végétal.

Il semblerait que les résultats observés par Guelke and von Blanckenburg (2007) sur des cultures expérimentales de plantes de stratégie I ne soient pas systématiques et si évidente. Cependant, cette première étude sur des végétaux naturels de forêt tropicale méritent d'être approfondie afin de confirmer et valider les résultats isotopiques obtenus. Il est nécessaire de mesurer les signatures isotopiques des autres organes de ces plantes (racines, tiges) afin de voir s'il existe un fractionnement isotopique du Fe interne à la plante. Ces mesures permettraient également de déterminer s'il existe un fractionnement systématique, comme le suggèrent l'étude de Guelke and von Blanckenburg, entre le Fe contenu dans les sols et le Fe absorbé par les racines des végétaux ayant adopté une stratégie de type I d'un point de vue métabolique, ou si ce fractionnement est dépendant de l'espèce ou du climat, comme le suggère les premiers résultats de cette étude.

Chapitre VIII

Etude exploratoire à l'échelle de bassins versants et de profils de sols au nord de Presidente Figueiredo (Brésil)

1 Contexte scientifique et but de l'étude exploratoire

Par soucis de validation et afin de voir si les résultats du travail réalisé au cours de cette thèse sur l'impact de la déforestation sur l'isotopie du fer dans les sols et les ruisseaux sont généralisables, un troisième site est en cours d'étude. Comme les résultats sont préliminaires, la rédaction de ce chapitre dans le manuscrit est orienté de manière non classique, sous forme de questions sur ce site.

1.1 La composition isotopique en fer légère et peu fractionnée par rapport à la croûte continentale dans les sols latéritiques épais est elle généralisable ?

Dans ce travail de recherche, il a été possible de comparer les signatures isotopiques en fer de deux profils de sol latéritique (Nsimi au Cameroun et Rio Capim au Brésil). Ces deux ferralsols montrent une évolution pédostructurale similaire et sont comparables d'un point de vue isotopique. Pour ce qui est du bassin versant de Nsimi, en 2008, Poitrasson et al. ont montré des compositions isotopiques en fer de deux profils de sols latéritiques de versant en forêt et de la roche mère sous jacente proches de la croûte continentale ($0,1 \pm 0,03\text{‰}$ en $\delta^{57}\text{Fe}$; Poitrasson, 2006). Pour ce qui est du bassin versant de la fazenda Rio Capim, le profil de ferralsol étudié en haut de versant sous couvert forestier montre également des signatures isotopiques proches de la croûte continentale ($\delta^{57}\text{Fe}$ compris entre $-0,1$ et $0,09\text{‰}$).

Afin de valider la signature isotopique des sols latéritiques de milieux tropicaux proche de celle de la croûte continentale, un profil de sol ferrallitique (ferralsol-WRB FAO / ferrallitisol-RP) de plus de 30 m de profondeur (Fig. VIII-1) a été prélevé au nord de Presidente Figueiredo le long de la route BR-174 qui mène à Boa Vista, dans l'Etat d'Amazonie au Brésil, décrit in situ (Fig. VIII-2) et analysé en laboratoire.



Figure VIII-1: Photographie du profil de ferralsol prélevé au nord de Presidente Figueiredo.

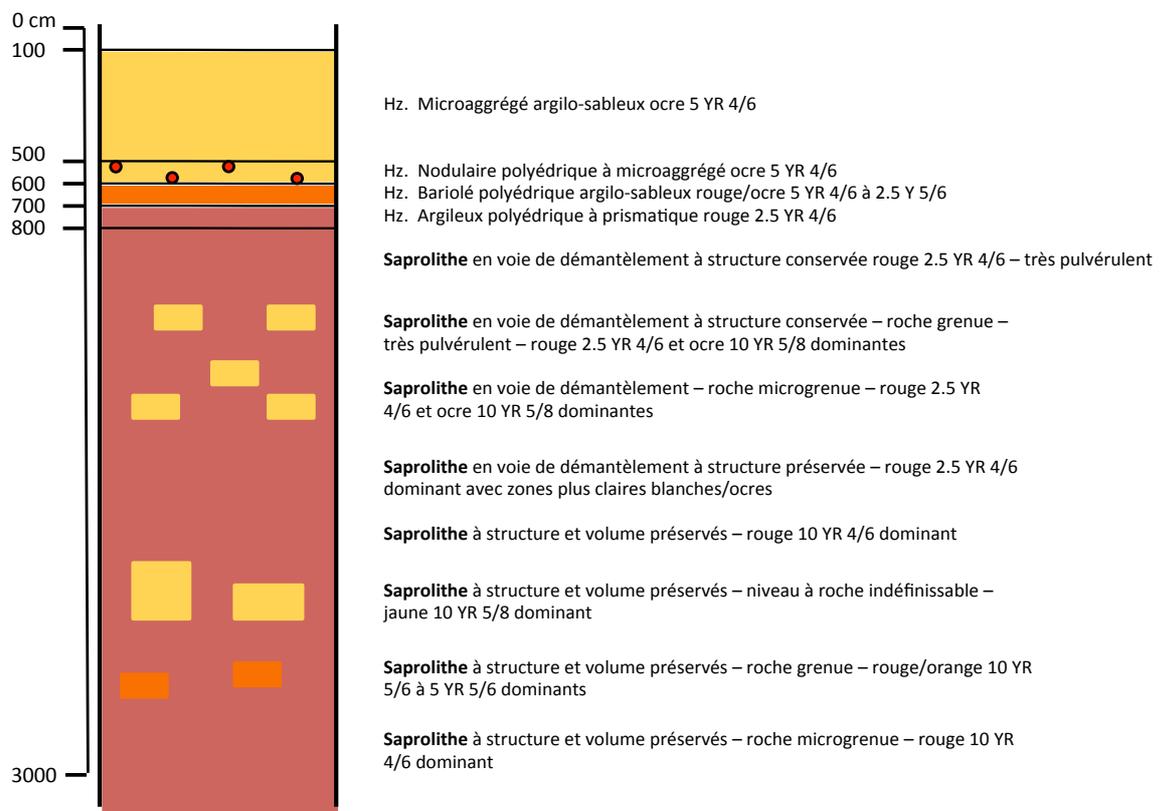


Figure VIII-2: Profil du ferralsol prélevé au nord de Presidente Figueiredo (saprolithe ou altérite).

Les mesures des isotopes du fer ont révélé une composition isotopique proche de celle de la croûte continentale et de la roche mère, avec des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ compris entre 0,15 et 0,19‰. Ce ferralsol repose sur une roche mère de type granodiorite montrant une signature isotopique en fer de $-0,003 \pm 0,05\text{‰}$ en $\delta^{57}\text{Fe}$ (Tableau VIII-1).

Les analyses isotopiques en fer de trois sols latéritiques épais prélevés sur trois sites d'études différents en zone tropicale (Nsimi Cameroun, Rio Capim Brésil et Presidente Figueiredo Brésil), montrent une composition isotopique en fer légère proche de celle de la croûte continentale.

1.2 Effet de la déforestation dans le temps sur les signatures isotopiques en Fe dans les sols ?

Dans le chapitre V intitulé "Impact of deforestation on soil iron isotope signatures: a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Pará, Brazil)", une étude comparative de profils de sols sous forêt et en pâturage d'une cinquantaine d'années a montré que les activités anthropiques contribuent fortement à des modifications environnementales qui influencent les signatures isotopiques en fer des sols, principalement ceux situés en bas de versant. Après déforestation, des modifications géomorphologiques induites par une forte érosion, une altération chimique et une accumulation de matériaux érodés, sont responsables d'un rajeunissement apparent du sol de bas de versant qui se traduit par une composition isotopique en fer plus légère que celle mesurée dans le sol de bas fond sous forêt.

La question qui se pose à présent, est alors de savoir quel est l'effet du facteur temps sur les processus et sur la différence de signature isotopique en fer observée entre les sols de zones déforestées et ceux sous forêt ?

Le processus de déforestation débute toujours par un abattis brûlis.

La combustion de la matière organique au sol du fait de cette pratique, permet d'incorporer dans le sol des nutriments essentiels pour la mise en place d'une culture. Les cendres sont le vecteur essentiel de fertilisation pour ces sols, et leur qualité dépend largement du type de végétation initialement en place et du degré de combustion lors de l'incendie. Un schéma simplifié du transfert de nutriments associé à cette technique est présenté dans la figure ci-dessous (Fig. VIII-3). Lors de l'incendie de la végétation en place, les ions et

minéraux contenus dans la biomasse végétale sont libérés vers deux compartiments distincts. La majeure partie des composants de la biomasse est volatilisée vers l'atmosphère tandis qu'une partie significative se dépose sous forme de cendre et modifie la composition du sol (Giardina et al., 2000).

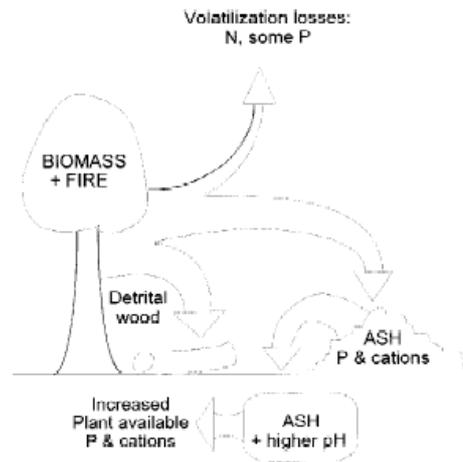


Figure VIII-3: Transferts de nutriments lors de la technique d'abattis brûlis (Giardina et al, 2000).

Une étude quantifie la quantité de charbon produite lors de l'incendie de la biomasse végétale près de Manaus au Brésil (Fearnside et al., 1993). Elle fait état de 2,7 % de carbone végétal converti en charbon et, 22 à 56 % libéré dans l'atmosphère (Fearnside et al., 1993 ; Alencastro-Graça et al., 1998). Le carbone présent dans les cendres fines produites lors de l'incendie de la forêt primaire n'est pas quantifié dans cette étude. La teneur en ions disponibles pour la nutrition végétale n'est pas le seul paramètre du sol qui est indirectement modifié par l'utilisation de la technique des abattis brûlis. Cette technique permet d'élever significativement le pH des sols et d'augmenter la concentration en cations basiques. Les cendres se composent de nombreux éléments dont Ca, Mg, K, Si, P, et Mn en plus faible proportion. Leur concentration dépend de la végétation incinérée. L'apport de matière organique et notamment d'azote favorise la minéralisation des végétaux par les racines. L'azote sous forme organique est majoritaire dans les sols avant la mise en place de l'abattis brûlis mais passe sous forme ammoniacale au cours de l'incendie pendant qu'une partie s'évapore vers l'atmosphère sous forme de diazote (Soto et al., 1995).

La composition des cendres produites lors de l'incendie d'une parcelle est extrêmement variable en fonction de la nature de la biomasse incinérée et également de la température de combustion. Elles se composent d'un mélange de particules organiques et inorganiques (Oberberger et al., 1997) qui augmente le pH des sols lorsqu'elles sont incorporées. Les particules fines de cendres ont la capacité d'interagir avec des métaux par

translocation. Ces éléments métalliques sont susceptibles de réagir avec les substances organiques et les oxydes de fer.

La température du feu sur les sols a une importance considérable sur la matière organique et les minéraux argileux du sol. A partir de 100°C débute une perte de la matière organique, une partie importante du carbone de la biomasse est évacuée vers l'atmosphère sous forme de dioxyde de carbone. L'hémicellulose est dégradé entre 130°C et 190°C, au-delà de 200°C la matière organique commence à être carbonisée. La structure des acides humiques et fulviques se modifie et des molécules aromatiques appelées « humus pyromorphiques » se forment autour de 300°C (Gonzalez-Perez et al., 2004). Ces molécules se condensent entre elles, réduisant leur biodégradabilité. Cependant, des fragments de matières organiques plus ou moins altérés peuvent être retrouvés dans les sols des années après l'incendie et avoir une action sur la pédofaune. Ainsi, des particules de charbon de bois favorisent l'installation des ectomycorhizes en piégeant les molécules phénoliques inhibitrices de la croissance de micro-organismes et de la germination de spores présents dans le sol.

La chaleur a généralement une action inhibitrice vis à vis des organismes présents dans un sol. Cependant, la stérilisation n'est pas totale et leur sensibilité est variable. En effet, les champignons semblent moins résistants à la chaleur que certaines bactéries comme les espèces fixatrices d'azote. La croissance de ces dernières est alors favorisée dans les premières semaines qui suivent l'incendie car de nombreux nutriments solubles apportés par les cendres sont disponibles pour leur métabolisme (Gonzalez-Perez et al., 2004). Néanmoins des résultats contraires indiquent une nette diminution de l'activité bactérienne après incendie du couvert végétal en contexte tropical ou dans des sols fertilisés par des cendres (Garcia-Oliva et al., 1999).

La température favorise la perte des minéraux argileux et la formation d'oxydes. Il est généralement admis qu'au-delà de 400°C se produit une décomposition irréversible de la structure cristalline de la majorité des argiles. Cependant, les phyllosilicates et les oxydes et oxyhydroxydes n'ont pas tous la même vitesse de dégradation et leur altération s'étale dans une large gamme de températures. Par exemple, les oxydes de fer comme la goéthite sont sensibles à la déshydratation induite par le feu et des composés tels que la maghémite ou l'hématite peuvent se former en fonction de la température (Terefe et al., 2007). L'altération de la goéthite débute dès 300°C, celle-ci n'est plus retrouvée après 400°C car elle est modifiée chimiquement en hématite avec production d'eau (Brindley et al., 1980). La kaolinite semble plus résistante puisque son altération débute à partir de 400°C bien que sa

disparition soit rapide à mesure que la température augmente. Elle est absente au-delà de 500°C. La transformation des minéraux argileux suite à l'action de la chaleur peut être plus lente. L'illite par exemple se transforme progressivement en muscovite en fonction de l'élévation de la température. L'intégralité des phyllosilicates disparaît à partir de 900°C (Trindade et al., 2010).

Afin de répondre à la question du facteur temps sur les signatures isotopiques des sols suite à la déforestation, les profils de deux sols de bas de pente respectivement sous forêt et en abattis brûlis récent (moins de six mois) ont été étudiés dans une paire de bassins versants accolés au nord de Presidente Figueiredo (Etat d'Amazonie, Brésil). Compte tenu des résultats observés dans les sols sous forêt et en pâturage dans la région du Paragominas (chapitre V), cette étude s'est focalisée sur les sols de bas de pente sur lesquels s'exercent de nombreux changements.

La roche mère, identique pour ces deux bassins versants, est un granite (identification sur la base de l'observation au microscope à transmission de lames minces). En bas de versant forestier, la zone est couverte par un sol sableux hydromorphe (albic gleysol-WRB FAO / réductisol-RP ; Fig. VIII-4) typique de cette région (Guillaumet, 1987). En revanche, le sol de bas de pente de l'abattis brûlis est caractérisé par des traits d'oxydoréduction entraînant l'apparition d'horizons rédoxiques et réductiques (gleyic acrisol-WRB FAO / ferruginosol dégradé-RP ; Fig. VIII-5).

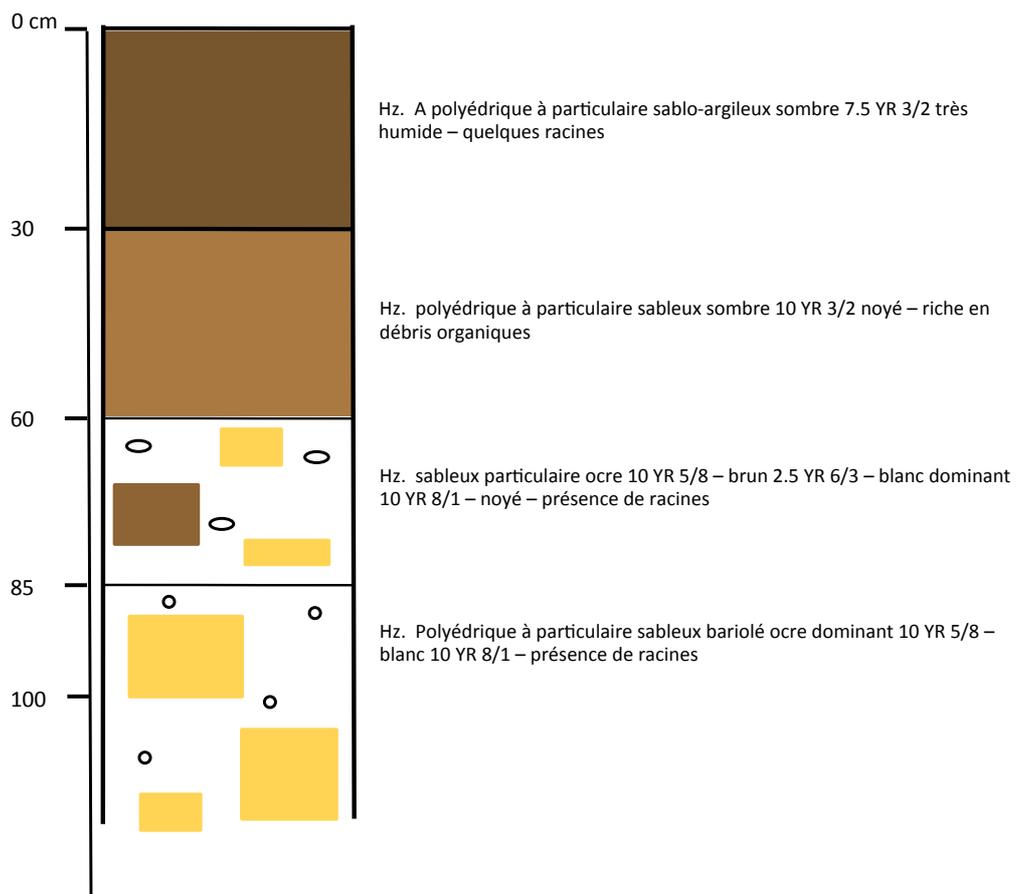


Figure VIII-4: Profil du sol sableux hydromorphe en bas de pente sous forêt au nord de Presidente Figueiredo.

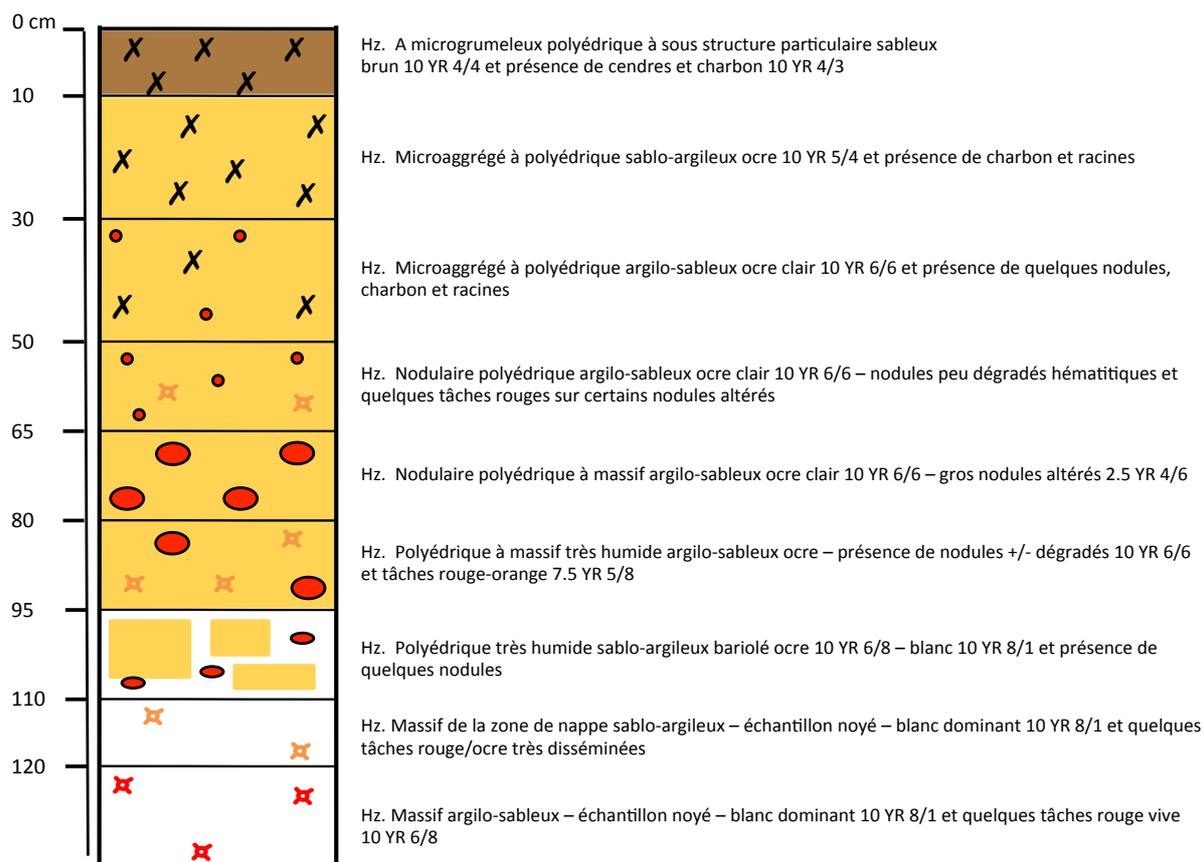


Figure VIII-5: Profil du sol en bas de pente en abattis brûlis au nord de Presidente Figueiredo.

Les compositions isotopiques en fer des deux profils de sols de bas de pente sous forêt et en abattis brûlis (Tableau VIII-1 ; Fig. VIII-6) montrent une évolution similaire à celles mesurées dans les sols de bas de versants de la zone forestière et de pâturage dans l'Etat du Para (bassins versants du Rio Capim). En effet, quelque soit le site étudié, les deux profils de sols de bas de pente sous forêt présentent des faibles teneurs en Fe et des compositions isotopiques en Fe lourdes, avec des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ autour de 0,6‰.

En revanche, les profils de sols de bas de versants en pâturage de 50 ans et sous abattis brûlis montrent des teneurs en Fe plus élevées et des compositions isotopiques en Fe plus légères que celles des sols en forêts, avec des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ comprises entre 0,2 et 0,4‰ dans le sol de pâturage et entre 0,2 et 0,3‰ dans le sol d'abattis, mais plus lourdes que celles des sols latéritiques et de la croûte continentale ($0,1 \pm 0,03\text{‰}$ en $\delta^{57}\text{Fe}$; Poitrasson, 2006). Ces résultats obtenus confirment un effet direct de la déforestation, dès le début, se traduisant par des signatures isotopiques en Fe légères dans les sols peu épais des zones déforestées où le système d'érosion est très fort (Fig. VIII-7).

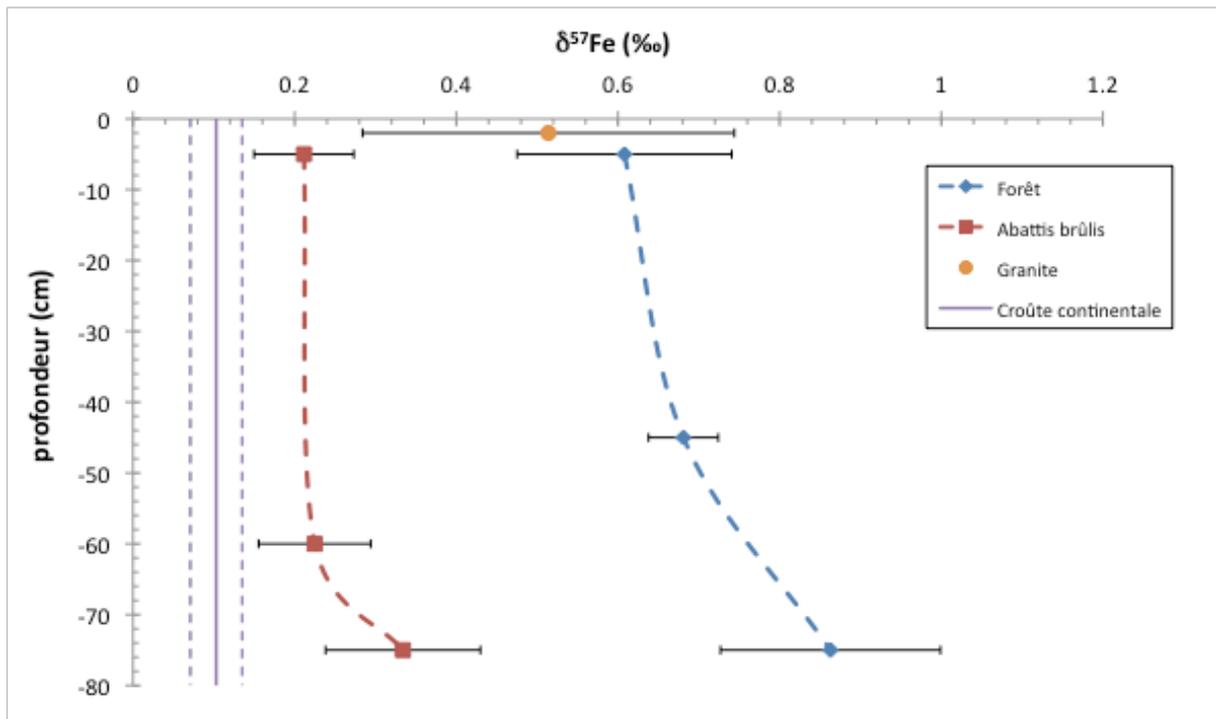


Figure VIII-6: Compositions isotopiques en Fe en fonction de la profondeur des sols sous forêt et en abattis brûlis et de la roche mère prélevés au nord de Presidente Figueiredo. La composition isotopique en Fe moyenne de la croûte continentale (Poitrasson, 2006) est reportée comme référence.



Figure VIII-7: Photographie montrant le fort taux d'érosion dans la zone de pente en abattis brûlis.

Tableau VIII-1: Concentrations et compositions isotopiques en Fe des différents horizons des trois profils de sols et des deux roches mères étudiées.

Nom des échantillons et profondeur (cm)	Type d'échantillon	[Fe] (wt.%)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	2SE ^b	Nombres d'analyses
<i>Profil de sol de bas de pente en forêt (Albic gleysol)</i>					
0-30	H. organique	0.07	0.608	0.133	3
30-60	H. sableux riche en MO	0.11	0.681	0.043	3
60-85	H. sableux noyé	0.67	0.863	0.136	3
<i>Profil de sol de bas de pente dans l'abattis brûlés (Gleyic acrisol)</i>					
0-10	H. sableux (cendre/charbon)	0.64	0.211	0.062	6
50-65	H. nodulaire argilo-sableux	1.34	0.225	0.069	6
80-95	H. argilo-sableux massif	1.03	0.334	0.096	3
<i>Profil de sol de la mine (Ferralsol)</i>					
-300	H. maggrégé argilo-sableux	12.49	0.155	0.041	3
-800	saprolithe en voie de démantèlement	14.91	0.190	0.061	3
-3000	saprolithe à structure et volume conservés	15.23	0.181	0.066	6
<i>Roches mères</i>					
Mine	Granodiorite	7.35	-0.003	0.050	3
Forêt et abattis	Granite	0.53	0.514	0.230	3
<i>Croûte continentale supérieure^a</i>		3.09	0.103	0.032	

^a Données de Wedepohl (1995) pour la concentration en Fe et de poitrasson (2006) pour la composition isotopique en Fe de la croûte continentale.

^b Les erreurs standards sur les mesures données en 2SE ont été calculées en utilisant le facteur de correction de Student (t) en fonction du nombre de répliqués analysés (Platzner, 1997).

1.3 L'effet de la déforestation se voit-elle dans la signature isotopique du fer dans les eaux de ruisseaux drainant les bassins versants en zones déforestées ?

Les compositions isotopiques en Fe mesurées dans les eaux de ruisseaux drainants les bassins versants brésiliens étudiés dans la région de Paragominas (bassins versants du Rio Capim dans l'Etat du Para) et au nord de Presidente Figueiredo (Etat d'Amazonie) montrent des différences significatives entre les eaux de ruisseaux prélevées sous forêt et en zones déforestées (chapitre VI). En zone forestière, quelque soit le bassin versant étudié (Cameroun et Brésil), la fraction dissoute en Fe montre une signature isotopiquement lourde allant jusqu'à des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ ~ à 1,1‰. Ces compositions isotopiques lourdes ont été attribuée à la spéciation du fer dans ces eaux essentiellement sous forme complexée à la matière organique dissoute. En effet, le fer issu de l'altération chimique des oxyhydroxydes de fer, sous forme Fe^{III} devient mobile et isotopiquement lourd lorsqu'il est complexé à la matière organique, et par conséquent peut être transporté vers les eaux de surface. Ces résultats ont permis de mettre en évidence une composition isotopique en Fe lourde systématique dans les eaux de ruisseaux riches en matières organiques drainants des bassins versants sous forêt.

En revanche, nous avons vu dans le chapitre VI, que la fraction dissoute en Fe des échantillons d'eau collectés dans les ruisseaux de zones anciennement déforestées est enrichi

en isotopes légers, avec des valeurs allant jusqu'à $-0,3\%$ en $\delta^{57}\text{Fe}$. Les modifications géomorphologiques induites par la déforestation donnent lieu à l'apparition de processus d'oxydoréduction avec des caractéristiques réductives marquées. Les compositions isotopiques légères observées du Fe en solutions ont donc été expliquées par des changements d'états redox de cet élément couplés à une concentration élevée en Fe^{II} (Neill et al., 2006). Bien que pour des raisons analytiques, un seul résultat de composition isotopique en Fe dans les eaux de ruisseaux drainants l'abattis brûlis ait été validé parmi la totalité des échantillons prélevés, la valeur de $\delta^{57}\text{Fe}$ de $-1,1\%$ confirme une signature isotopiquement légère du Fe en solutions des zones déforestées. En revanche, la composition isotopique en Fe de cet échantillon est encore plus légère que celle mesurée dans les eaux de ruisseau drainants le pâturage de 50 ans. Il semblerait donc que l'effet de la déforestation sur les signatures isotopiques en fer dans les eaux de surface soit beaucoup plus fort dans les premiers temps du processus de déforestation qui entraîne un fort taux d'érosion des sols. Sur ce site d'étude au nord de Presidente Figueiredo, la roche mère qui est affleurante dans le lit du ruisseau suite à l'érosion des berges a été prélevée et analysée (Tableau VIII-1). Ce granite montre une composition isotopique en Fe lourde ($\delta^{57}\text{Fe} = 0,5 \pm 0,2\%$). Des études expérimentales (Chapman et al., 2009 ; Kizcka et al., 2011) ont montré que lors de l'altération des granites, le Fe perdu en solution était isotopiquement léger. Par conséquent, la signature isotopique en Fe très légère de la fraction dissoute de l'abattis brûlis n'est peut être pas seulement liée à une déforestation récente mais aussi à un effet « roche mère ».

1.4 Effet de la roche mère ?

Au nord de Presidente Figueiredo, une étude en cours de sols dans un pâturage d'une dizaine d'années est menée à l'échelle d'une toposéquence. Au sein de cette toposéquence, deux profils de sols ont été sélectionnés et sont analysés depuis le haut du versant jusqu'au ruisseau. La roche mère affleurante en bas de versant a également été prélevée, déterminée et les signatures isotopiques en Fe ont été mesurées. La géomorphologie assez plane en pâturage atteste d'un aplatissement très fort par érosion sur ce site d'étude (Fig. VIII-8).

En haut de versant, le sol présente un horizon organo-minéral rédoxique (Ag) argilo-sableux, composé de beaucoup de matière organique (présence de nombreuses racines), ainsi que de charbon et de taches de réoxydation de couleur rouge indiquant la présence temporaire d'eau dans le système. Sous cet horizon A, se trouve un horizon FEg ocre majoritairement argileux et réoxydé. On passe ensuite de manière transitionnelle à un horizon nodulaire où les

taches de réoxydation sont moins importantes. Ce sol correspond donc à un stagnosol dans la classification internationale WRB de la FAO, et à un rédoxisol selon le référentiel pédologique. En bas de pente au bord du ruisseau, le sol présente un horizon organo-minéral rédoxique (Ag) brun. Il est composé de beaucoup de matière organique ainsi que de taches de réoxydation rouge vives au niveau des racines. Un horizon sous-jacent gris clair à blanc, sablo-argileux à argilo-sableux a une texture grumeuleuse à polyédrique en surface puis devient complètement noyé donc indéfinissable. Cet horizon ne présente aucune traces de réoxydation du fer. Ce sol correspond donc à un gleysol colluvique dans la classification internationale WRB de la FAO, et à un réductisol selon le référentiel pédologique, similaire à celui observé en bas de pente dans le pâturage de 50 ans dans le bassin versant Rio Capim (Etat du Para). Les différents horizons de ces deux profils de sols ont été prélevés et les compositions isotopiques en Fe ont été mesurées.



Figure VIII-8 : Photographie du pâturage d'une dizaine d'années et sa roche mère affleurante.

Les résultats préliminaires des compositions isotopiques en Fe de ces deux profils de sols montrent des différences entre les compositions du sol de haut de versant et celles de celui de bas de pente, contrairement aux sols de pâturage étudiés dans la fazenda Rio Capim. Le sol de bas de pente présentent des signatures isotopiques en Fe plus lourdes ($\delta^{57}\text{Fe}$ compris entre 0,7 et 0,8‰) que celles du sol de haut de versant ($\delta^{57}\text{Fe}$ compris entre 0,4 et 0,6‰), et ne montrent donc pas les mêmes tendances que les sols de pâturage de la fazenda Rio Capim. La roche mère affleurante en bas de versant, identifiée comme un monzogranite, montre une composition isotopique en Fe plus légère que celle des deux profils de sols étudiés ($\delta^{57}\text{Fe} = 0,18 \pm 0,03\text{‰}$). Cette zone d'étude est située dans un domaine géologique complexe (suite

intrusive Agua Branca) constitué de roches datés du paléoprotérozoïque allant de la diorite au granite à biotite. Ces roches sont intensément recoupées par des dykes de microgabbros et de microsyténites (Valerio et al., 2006). La grande variabilité isotopique observée dans les sols de pâturage d'une dizaine d'années est peut être liée à d'autres processus que la déforestation tel que la géologie complexe du site.

Il est difficile de déterminer les mécanismes expliquant cette variabilité observée au sein des compositions isotopiques en Fe dans ces sols. A l'heure actuelle, il n'est donc pas possible de généraliser les résultats obtenus sur les signatures isotopiques en Fe dans les sols de zones déforestées, sans avoir bien caractérisé le bassin versant et ses particularités. Dans un premier temps, pour avancer dans la compréhension des processus responsables des signatures isotopiques en fer dans les sols suite à la déforestation, les bassins versants doivent être considérés indépendamment les uns des autres. Il semble que la simple utilisation des isotopes du fer comme indicateur de la déforestation sur l'évolution géochimique des sols en environnement tropical n'est pas suffisante dans le contexte de sols peu épais sur substratum.

Conclusions générales et perspectives

1 Conclusions générales

L'objectif de ce présent travail était de déterminer les signatures isotopiques $\delta^{57}\text{Fe}$ (‰ relativement à IRMM-014) de différents réservoirs naturels (eau, sol, végétation) en environnement tropical, afin d'évaluer le potentiel des isotopes stables non traditionnels du fer comme traceur quantitatif et dynamique de la pression anthropique sur les processus de transformation/dégradation des sols et le transfert d'éléments des continents vers les océans via les eaux de surface.

Nous avons étudié dans les chapitres III et V les variations isotopiques en fer dans des sols le long de toposéquences en zone forestière tropicale de petits bassins versants au Cameroun (Nsimi) et au Brésil (affluents du Rio Capim). Ces toposéquences montrent une évolution pédostructurale classique entre le haut de versant et la zone de bas fond. En effet, dans les deux cas, l'évolution et/ou la dégradation des sols latéritiques (ferralsol-WRB FAO / ferrallitisol-RP) entraînent la formation de sols sableux hydromorphes (albic gleysol-WRB FAO / réductisol-RP) en bas de versant. Que ce soit au Brésil ou au Cameroun, ces sols sont comparables d'un point de vue géochimique et isotopique. Les compositions isotopiques en fer dans ces sols montrent un fractionnement isotopique de cet élément d'environ 0,7‰ entre les sols latéritiques de haut de versant et les sols sableux de la zone de bas fond. Nous avons mis en évidence dans ces études, qu'en plus des processus classiques d'altérations minérales (i.e., hydrolyse), les processus d'oxydoréduction, couplé ou non à des mécanismes d'acido-complexolyse (Nsimi) ou de lessivage (Rio Capim) étaient responsables de la mobilisation et de la perte en fer isotopiquement léger dans les sols de bas de versant. Ces résultats suggèrent que l'altération chimique et les autres processus pédogénétiques peuvent fractionner significativement les isotopes du fer en environnement tropical, en accord avec les résultats obtenus par Thompson et al. (2007) dans un contexte différent.

Dans le chapitre V, nous avons comparé les données obtenues sur les sols le long de toposéquences en forêt primaire et zone déforestée (pâturage d'une cinquantaine d'années) au Brésil, dans les deux petits bassins versants du Rio Capim. Les compositions isotopiques en fer dans les sols le long de la toposéquence en pâturage, montrent des signatures en fer plus lourdes ($\delta^{57}\text{Fe}$ de 0,24 à 0,48‰) que le sol latéritique de référence et que la valeur moyenne de la croûte continentale ($0,1 \pm 0,03\%$ en $\delta^{57}\text{Fe}$; Poitrasson, 2006) malgré une teneur plus

faible en fer. Cet enrichissement en fer isotopiquement lourd a été attribué à des processus d'oxydoréduction mis en évidence lors de la description pédologique de ces sols. En effet, l'évolution des sols latéritiques est différente en pâturage car elle est affectée par des processus de mobilisation de matière en surface (i.e., érosion/colluvionnement), qui sont les conséquences de l'effet combiné de la technique d'abattis brûlis et du pâturage. Les sols dans ces zones basses sont ainsi caractérisés par des traits d'oxydoréduction récents entraînant l'apparition de nouveaux horizons rédoxiques et réductiques, respectivement dans la zone de mi-pente (Gleyic Acrisol-WRB FAO / Ferruginosol-RP) et de bas de pente (Gleysol-WRB FAO / Réductisol-RP). Cependant, ces signatures restent plus légères que celles obtenues pour les sols de bas de versant sous forêt. Les compositions isotopiques en fer obtenues présentent des valeurs similaires en $\delta^{57}\text{Fe}$ quelque soit la position du sol en bas de pente, contrairement au gradient observé le long de la toposéquence en forêt. Cette uniformité des signatures isotopiques est attribuée à la combinaison de deux processus : 1/ les mécanismes d'oxydoréduction dans la zone de mauvais drainage à l'origine d'une perte en fer léger et 2/ une accumulation de matériaux érodés provenant du haut de la pente avec une signature isotopique en fer moins lourde. L'érosion, l'altération chimique et le transport couplé à l'accumulation de matériaux érodés sont responsables d'un rajeunissement apparent du sol de bas de versant se traduisant par une signature isotopique en fer plus légère en comparaison du sol de bas fond sous forêt.

Ces résultats montrent donc que les activités anthropiques contribuent à des modifications environnementales qui influencent les compositions isotopiques en fer des sols. Par conséquent, cette première étude montre que les isotopes du fer peuvent être utilisés comme un nouvel outil géochimique permettant de qualifier et, dans une certaine mesure, quantifier les impacts de la pression anthropique et en particulier les effets de la déforestation sur l'évolution géochimique des sols en environnement tropical.

Les résultats de cette étude sur les compositions isotopiques en fer semblent contredire des investigations antérieures sur les variations isotopiques du fer dans les sols latéritiques tropicaux (bassin versant de Nsimi ; Poitrasson et al., 2008) qui conduisent les auteurs à suggérer que la composition isotopique en fer des eaux de surface et des sols latéritiques devraient être similaires.

Dans les chapitres III et VI, nous avons déterminé les compositions isotopiques de la fraction dissoute en fer dans les eaux de ruisseaux drainant les mêmes bassins versants de Nsimi (Cameroun) et du Rio Capim (Brésil). Les eaux de ruisseaux issues d'un troisième site d'étude correspondant à un couple de micro-bassins versants respectivement sous abattis brûlis de moins d'un an et sous forêt situé au nord de Manaus (Presidente Figueiredo, Brésil) ont également été investiguées. En zone forestière, quelque soit le bassin versant étudié, le fer en solution montre une signature en fer isotopiquement lourde allant jusqu'à des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe} \sim$ à 1,1‰. Ces compositions isotopiques lourdes sont expliquées par la spéciation du fer dans ces eaux essentiellement sous forme complexée à la matière organique dissoute. En effet, même si elles paraissent claires, ces eaux de ruisseaux sont comparables par leurs rapports molaires Fe/C aux eaux noires riches en matières organiques rencontrées dans le bassin de l'Amazonie et du Congo (Fritsch et al., 2009 ; Olivié-Lauquet et al., 1999). L'accumulation physique de matière organique associée à une mauvaise dégradation dans les sols de bas fond de ces sites d'études, induit la formation de molécules organiques acides et complexantes. La présence de ces molécules dans les solutions drainant les sols a pour conséquence une augmentation de l'altération chimique des minéraux argileux et des oxyhydroxydes de fer, ce qui engendre la libération du fer en solution. Le degré d'affinité élevé du fer pour les ligands organiques dans la fraction dissoute joue un rôle majeur dans le transfert des ions métalliques vers les eaux de surface. Le fer issu de l'altération chimique des oxyhydroxydes de fer, sous forme Fe^{III} devient mobile et isotopiquement lourd lorsqu'il est complexé à la matière organique, et par conséquent peut être transporté vers les eaux de surface.

En revanche, le fer en solution provenant des échantillons d'eau collectés dans les ruisseaux de zones anciennement déforestées est enrichi en isotopes légers, avec des valeurs allant jusqu'à -0,3‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$ en pâturage. Cette composition isotopique légère peut être expliquée par la libération de Fe^{II} dans les eaux de drainage consécutive à des engorgements en eau induit par des modifications géomorphologiques. En effet, la déforestation est responsable d'une augmentation des processus d'érosion et d'accumulation de matériaux érodés le long des versants. Ceci se traduit in fine par le rajeunissement apparent des sols mais aussi par l'installation de mauvaises conditions de drainage dans la zone d'influence du ruisseau après déforestation. Ces modifications donnent lieu à l'apparition de processus d'oxydoréduction avec des caractéristiques réductiques marquées. Les mécanismes d'oxydoréduction sont connus pour induire un fractionnement isotopique du fer. Les

changements d'états redox du fer couplés à une concentration élevée en Fe^{II} (Neill et al., 2006) dans les eaux filtrées peuvent expliquer les signatures observées du fer isotopiquement léger.

Une autre étude en zone très récemment déforestée d'abattis brûlis, semble indiquer les mêmes tendances. Pour des raisons analytiques, seul un prélèvement a été analysé jusqu'ici. Avec une valeur de $\delta^{57}\text{Fe}$ de -1,1‰, la composition isotopique en fer de cet échantillon est encore plus légère que celle mesurée dans les eaux de ruisseau drainant un pâturage d'une cinquantaine d'années dans la région de Paragominas. Il semblerait donc que l'effet de la déforestation sur les signatures isotopiques en fer dans les eaux de surface soit beaucoup plus fort dans les premiers temps du processus de déforestation. Le fort taux d'érosion consécutif à l'abattis brûlis modifie sur plusieurs dizaines de centimètres les propriétés physiques des sols ainsi que leur composition minéralogique (amorphitisation qui se traduit par une disparition des pics de la kaolinite et de la gibbsite au DRX interprétée comme l'effet d'un chauffage intense). Le rajeunissement très important des sols de bas de pente et le lessivage des cendres de bois sont les principales hypothèses permettant d'expliquer cette valeur de $\delta^{57}\text{Fe}$ de -1,1‰ de la fraction dissoute, qui reste à confirmer.

Les isotopes stables du fer sont là aussi un outil géochimique pertinent pour l'identification et la quantification de l'importance de la complexation organométallique et des processus d'oxydoréduction dans la spéciation du fer en solution et dans les échanges de cet élément à l'interface sol/eau de surface sous couvert forestier ou en pâturage après déforestation. Par conséquent, cette première étude démontre que les isotopes du fer peuvent être utilisés pour mieux comprendre l'impact de la déforestation sur le cycle biogéochimique du fer dans des petits bassins versants tropicaux.

Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène mesurés dans les eaux de ruisseaux sur les deux sites d'étude au Brésil, montrent aussi un effet net de la déforestation. En zones déforestées, les eaux de surface ont des taux d'évaporation importants par rapport aux eaux de forêt où la canopée a tendance à contrecarrer cette évaporation. En effet, l'interception de l'évaporation et la transpiration des graminées sont inférieures à celles de la végétation en forêt. Donc trois outils isotopiques différents (oxygène, hydrogène et fer) sont sensibles à l'effet de la déforestation et nous montrent l'impact de la pression anthropique en milieu tropical.

Les compositions isotopiques en fer dans les végétaux de stratégie I, vis à vis de leur métabolisme du fer, représentatifs de la forêt tropicale ont également été analysées. Les résultats obtenus dans les feuilles de deux espèces dominantes de versant et de la zone de bas fond, ainsi que des échantillons de litière collectés à ces deux endroits du bassin versant de Nsimi (Cameroun), sont en accord avec une étude antérieure réalisée sur des cultures expérimentales (Guelke and von Blanckenburg, 2007). Les isotopes du fer sont fractionnés par rapport aux sols au cours de leurs incorporations dans les feuilles et lors de leur recyclage dans les plantes. Les feuilles d'arbres sont significativement enrichies en fer léger avec des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ très négatives (-0,6 et -1,1‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$) par rapport à la litière (de 0,07 à -0,26‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$, en fonction des saisons). En revanche, il a été montré que la végétation représentait un réservoir mineur de fer à l'échelle du bassin versant.

Les premiers résultats obtenus sur quatre espèces de feuilles de plantes de stratégie I, représentatives de la forêt tropicale dans la zone de bas fond du bassin versant Rio Capim, montrent une grande hétérogénéité au niveau des compositions isotopiques en fer, avec des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ allant de -0,229 à 0,792‰. Ces résultats préliminaires semblent, cette fois, contredire les résultats observés par Guelke and von Blanckenburg (2007) en ne montrant pas une signature isotopique en fer systématiquement légère dans les feuilles. Compte tenu de la composition isotopique lourde du sol de bas de versant sur ce site d'étude, il semblerait qu'il n'y ait pas de fractionnement isotopique systématique entre le Fe contenu dans les sols et celui absorbé par la plante. Cette hétérogénéité dans les signatures isotopiques observées par rapport à l'étude de Guelke and von Blanckenburg (2007), peut provenir de la nature des échantillons (plantes in vivo pour l'étude de Guelke and von Blanckenburg (2007) versus espèces tropicales prélevées in situ pour cette étude).

Quelque soit le compartiment étudié (sol, eau, végétation), cette première étude comparative entre forêts tropicales et zones déforestées démontre que les isotopes du fer peuvent être utilisés comme un nouvel outil géochimique pour mieux comprendre et contraindre le cycle biogéochimique du fer. L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse prouvent également l'intérêt de l'étude des isotopes stables non traditionnels puisqu'ils permettent clairement de mettre en évidence l'impact de l'activité anthropique en environnement tropical.

2 Perspectives

Analyse des fractions particulières des eaux de surface

Dans ce travail de thèse, nous reportons seulement la composition isotopique en fer de la fraction dissoute des eaux de surface. Des études montrent des compositions isotopiques en fer légères de la matière en suspension, dans les eaux riches en matières organiques d'environnements tropicaux (Bergquist and Boyle, 2006 ; dos Santos Pinheiro et al., 2013 ; Mullholland et al., 2013). Ceci suggère qu'il existe un fractionnement isotopique entre les fractions dissoutes et particulières (Bergquist and Boyle, 2006 ; Escoube et al., 2009). Des mesures isotopiques en fer sur la fraction particulaire et totale de ces eaux de surface mériteraient d'être réalisées pour confirmer les recherches antérieures, et déterminer la contribution du dissous et du particulaire sur la fraction totale, et de pouvoir ainsi réaliser un bilan de masse.

Développement d'un protocole de purification du fer pour les eaux de surface drainant les petits bassins versants de Presidente Figueiredo

Les eaux des ruisseaux drainant le bassin versant de l'abattis brûlis posent des problèmes analytiques pour la mesure des compositions isotopiques en fer au Neptune (MC-ICP-MS). Après purification, les rendements en fer sont inférieurs à 50%, ce qui peut provoquer un fractionnement isotopique lors de l'élution du fer et biaiser les résultats (Anbar et al., 2000). Ces eaux très pauvres en éléments majeurs et traces, sont également très riches en matières organiques. Il est donc nécessaire de trouver un protocole de purification adapté à ce genre d'échantillons afin d'obtenir des rendements d'au moins 75% pour éviter le problème de fractionnement au sein de la colonne.

Caractérisation des signatures isotopiques en fer dans les solutions de sols

La conversion de la forêt en pâturage a un rôle important dans la dissolution et le transport d'éléments par modification de la profondeur de la nappe phréatique (Neill et al., 1996). Le fer sous sa forme Fe^{III} n'est pas mobile dans l'eau dû à la faible solubilité de ses minéraux comme la goethite ou l'hématite. Un paramètre qui permettrait d'aborder les modalités de transfert du fer entre le sol et le ruisseau est l'étude des solutions de sols. Les solutions de sols que l'on peut prélever dans les sols sont de deux grands types : l'eau gravitaire (ou libre ou mobile) et l'eau capillaire (immobile et disponible pour les végétaux).

L'analyse des eaux gravitaires permettrait d'étudier la signature du fer lixivié depuis les horizons de surface vers la profondeur et latéralement vers le réseau hydrographique. L'études des eaux capillaires permettraient d'aborder les transferts de fer vers les plantes et les mécanismes géochimiques à l'interface solide/solution dans la porosité du sol qui contrôlent la spéciation du fer dans ces milieux. Des systèmes de bougies poreuse ont été installés en forêt et en zones déforestées sur l'ensemble des sites étudiés à deux profondeurs différentes, en surface (50 cm) et un peu plus en profondeur (1 m).

En zone déforestée, le fer des solutions de sols récupérées se réoxyde très rapidement lors du prélèvement, ce qui complique fortement les analyses géochimiques et isotopiques. Il est donc nécessaire de trouver un protocole pour désorber la totalité du fer adsorbé sur les parois des bouteilles de prélèvement avant de pouvoir réaliser des analyses géochimiques. De plus, les concentrations en fer dans les solutions de sols sous forêt sont relativement faibles (entre 20 et 30 ppb en surface, et 20 à 440 ppb en profondeur) et le volume collecté est dépendant de la pluviométrie, notamment pour les solutions de sols collectées en surface. La quantité de fer est donc parfois insuffisante pour réaliser des analyses isotopiques.

Ces eaux participent donc à l'évaluation et à la compréhension des cycles biogéochimiques qui se déroulent dans les sols. Il serait donc intéressant de pouvoir analyser ces solutions de sols afin de déterminer leur rôle dans le cycle biogéochimique du fer en milieu tropical non perturbé et en zone anthropisée.



Photographies représentant les solutions de sols a) à gauche sous forêt au niveau du sol sableux hydromorphe et b) à droite en bas de pente du pâturage.

Rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du fer

Les compositions isotopiques en fer des feuilles de végétaux de forêt tropicale dans le bassin versant Rio Capim méritent d'être réanalysées afin de diminuer les incertitudes sur les mesures et donc de pouvoir valider les résultats obtenus. Il serait intéressant de mesurer les signatures isotopiques des autres organes de ces plantes (racines, tiges) afin de voir s'il existe un fractionnement isotopique du Fe au sein même de la plante, comme le suggère les études de Guelke and von Blanckenburg (2007) et Kiczka et al. (2010b). Ces données supplémentaires permettraient également de déterminer s'il existe un fractionnement systématique, comme le suggèrent l'étude de Guelke and von Blanckenburg (2007), entre le Fe contenu dans les sols et le Fe absorbé par les racines des végétaux ayant adopté une stratégie de type I d'un point de vue métabolique, ou si ce fractionnement est dépendant de l'espèce ou du climat, comme le suggère les premiers résultats de cette étude.

Une modification de la végétation après déforestation entraîne un changement de stratégie adopté par les plantes (passage d'une stratégie de type I représentative de la végétation forestière à une stratégie de type II représentative des graminées en pâturage). Les isotopes du fer sont fractionnés au cours de l'incorporation du fer dans les plantes de stratégie I qui doivent réduire le fer et préférentiellement incorporer du fer léger. Au contraire, les plantes de stratégie II absorbent du fer pratiquement non fractionné par rapport à celui contenu dans les sols par complexation via des bactéries sidérophores (Guelke and von Blanckenburg, 2007). Ce changement de stratégie pourrait également induire un fractionnement isotopique du fer dans les eaux de ruisseaux. Il est donc nécessaire de déterminer la composition isotopique en fer de ces graminées, essentiellement représentées par l'espèce *Brachiaria brizantha* dans les pâturages.

Références bibliographiques

Références

- Akerman, A., Poitrasson, F., Oliva, P., Boaventura, G.R., Seyler, P. Impact of deforestation on soil iron isotope signatures: a case study from the Eastern Amazonia (Paragominas Region, Para, Brazil). Submitted to ES&T.
- Ambrosi, J.P., Nahon, D.B., 1986. The epigenetic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Evidence and mechanisms involved. *Geoderma* 37, 283-294.
- Amiotte-Suchet P., Probst J. L. and Ludwig W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem. Cycles* 17, 1038-1051.
- Anbar, A., Roe, J., Barling, J., Nealon, K., 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science* 288, 126-128.
- Anbar, A., 2004. Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 217,223-236.
- Anbar, A., Rouxel, O., 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 717-746.
- Alencastro-Graça, P.M., Fearnside, P.M., Cerri, C. (1998) Burning of Amazonian forest in Ariquemes, Rondonia, Brazil: biomass charcoal formation and burning efficiency. *Forest Ecology and Management* 120, 179-191.
- Allard, T., Ponthieu M., Weber T., Filizola N., Guyot J. L., Benedetti, M.F., 2002. Nature and properties of suspended solids in the Amazon Basin. *Bull. Soc. Géol. France* 173, 67-75.
- Allard, T., Menguy, N., Salomon, J., Calligaro, T., Weber, T., Calas, G., Benedetti, M.F., 2004. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (14), 3079-3094.
- Baize, D., 2008. Elements traces dans les sols: ne plus parler de "bruit de fond". *Environnement & Technique* 281, 25-30.
- Beard B. L., Johnson C. M., 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1653-1660.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Von Damm, K.L., Poulson, R.L., 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629–632.
- Beard B.L., Johnson C.M., Skulan J.L., Nealon K.H., Cox L., Sun H., 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*. 195, 87-117.
- Beard B. L. and Johnson C. M., 2004. Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4727-4743
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 2006. Comment on "Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS" by F. Poitrasson and R. Freydisier, *Chemical Geology*, volume 222, pages 132-147. *Chem. Geol.* 235, 201-204.

- Beliveau, A., Lucotte, M., Davidson, R., Do Canto Lopes, L.O., Paquet, S., 2009. *Sci. Tot. Envir.*, 407, 4480-4489.
- Belshaw, N.S., Zhu, X.K., O'Nions, R.K., 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 197, 191–195.
- Benedetti, M., Ranville, J.F., Ponthieu, M., Pinheiro, J.P., 2002. Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. *Organic Geochemistry* 33 (3), 269-279.
- Benedetti, M.F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003a. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrol. Process.* 17, 1363-1377.
- Bergquist, B.A., Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248 (1–2), 54–68.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F. and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS₂), hematite (Fe₂O₃) and siderite (FeCO₃): A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6565-6578.
- Boulet, R., Lucas, Y., Fritsch, E., Paquet, H., 1994. *Géochimie des paysages: le rôle des couvertures pédologiques*. Coll. “Sédimentologie et Géochimie de la Surface” à la mémoire de Georges Millot, 55-76.
- Brantley, S.L., Liermann, L., Bullen, T.D., 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* 29 (6), 535-538.
- Brantley, S.L., Liermann, L.J., Guynn, R.L., Anbar, A., Icopini, G.A., Barling, J., 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Cosmochimica Acta* 68 (15), 3189-3204.
- Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profile. *Geochim. Cosmo. Acta*, 54, 781-795.
- Braun, J.J., Pagel, M., Herbillon, A., Rosin, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile – a mass balance study. *Geochim. Cosmo. Acta*, 57, 4419-4434.
- Braun, J.J., Ngoupayou, J.R.N., Viers, J., Dupre, B., Bedimo, J.P.B., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Nkamdjou, L.S., Rouiller, J., Muller, J.P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2), 357–387.
- Briat, J.F., Lobreaux, S., 1997. Iron transport and storage in plants. *Trends in Plant Science*, 2(5), 187-193.
- Briat, J.F., Curie, C., Gaymard, F., 2007. Iron utilization and metabolism in plants. *Current opinion in Plant Biology* 10, 276-282.
- Brimhall, G.H., Lewis, C.J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., Warin, O., 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis - importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma* 51 (1–4), 51–91.

- Brimhall, G.H., Chadwick, O.A., Lewis, C.J., Compston, W., Williams, I.S., Danti, K.J., Dietrich, W.E., Power, M.E., Hendricks, D., Bratt, J., 1992. Deformational mass transport and invasive processes in soil evolution. *Science* 255, 695-702.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Brown, D.J., Helmke, P.A., Clayton, M.K., 2003. Robust geochemical indices for redox and weathering on a granitic latérite landscape in Central Uganda. *Geoch. Cosmo. Acta* 67(15), 2711-2723.
- Bruland, K., Donat, J., Hutchins, D., 1991. Interactive Influences of Bioactive Trace-Metals on Biological Production in Oceanic Waters. *Limnology and Oceanography* 36, 1555-1577.
- Bruland, K., Rue, E., 2001. Analytical Methods for the Determination of Concentrations and Speciation of Iron, dans: *The biogeochemistry of iron in seawater*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, p. pp. 255-290.
- Bryan, J., Shearman, P., Ash, J., Kirkpatrick, J.B., 2010. Estimating rainforest biomass stocks and carbon loss from deforestation and degradation in Papua New Guinea 1972–2002: Best estimates, uncertainties and research needs. *Journal of Environmental Management*, 91(4), 995-1001.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., Vivit, D. V., Schultz, M. S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699-702.
- Buss, H.L., Mathur, R., White, A.F., Brantley, S.L., 2010. Phosphorus and iron cycling in deep saprolite, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chemical Geology* 269 (1-2), 52-61.
- Byrne, R.H., Kester, D.R., 1976. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. *Marine Chemistry* 4, 255-274.
- Cerri, C.C., Bernoux, M., Arrouays, D. et al., 2000. Carbon pools in soils of the Brazilian Amazon. p. 33–50. *In* Lal et al. (eds.) *Global climate change and tropical ecosystems*. Boca Raton, USA, CRC Press.
- Chapman, J. B., Weiss, D. J., Shan, Y., Lemburger, M., 2009. Iron isotope fractionation during leaching of granite and basalt by hydrochloric and oxalic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1312-1324.
- Chaves, J., Neil, C., Germer, S., Neto, S.G., Krusche, A., Castellanos Bonilla, A., 2009. Nitrogen transformations in flowpath leading from soil to streams in amazon forest pasture. *Ecosystem*, 12, 961-972.
- Chauvel, A., Lucas, Y., Boulet, R., 1987. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. *Experientia* 43, 234-241.
- Chiarenzelli, J., Aspler, L., Dunn, C., Coussens, B., Ozarko, D., Powis, K., 2001. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Applied Geochemistry* 16, 245-70.

- Coe, M.T., Marthews, T.R., Costa, M.H., Galbraith, D.R., Greenglass, N.L., Imbuzeiro, H.M.A., Levine, N.M., Malhi, Y., Moorcroft, P.R., Muza, M.N., Powell, T.L., Saleska, S.R., Solorzano, L.A., Wang, J., 2013. Deforestation and climate feedbacks threaten the ecological integrity of south-southeastern Amazonia. *Phil. Trans. R. Soc. B* 368, 20120155.
- Colin, F., Alarcon, C., Vieillard, P., 1993. Zircon: an immobile index in soil? *Chemical Geology*. 107, 273-276.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.P., Luizao, F., Rouillet, J., Bonnay, M., Neil, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, 91, 281-295.
- Costa, M.L., 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geologia* 21, 146-160.
- Craig, H. 1961a. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133:1702–8.
- Craig, H. 1961b. Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133:1833–34.
- Crepani E., Medeiros J.S. et Palmeira A.F., 2004. Intensidade pluviométrica: uma maneira de tratar dados pluviométricos para análise da vulnerabilidade de paisagens à perda de solo. INPE, São José dos Campos, 30 p.
- Cudennec, Y., Lecerf, A, 2006. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *J. Solid State Chem.* 179, 716-722.
- Culf, A.D., Fisch, G., Lean, J., Polcher, J., 1998. A comparison of Amazonian Climate Data with General Circulation Model Simulations, *Journal of Climate* 11, 2764, 2773.
- Dauphas, N., Rouxel, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25, 515-550.
- DeFries, R., Eshleman, K.N., 2004. Land-use change and hydrologic processes: a major focus for the future. *Hydrological Processes* 18 (11), 2183-2186.
- Derry, L.A., Kurtz, A.C., Ziegler, K., Chadwick, O.A., 2005. Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature*, 433(7027), 728-731.
- Desjardins, T., Barros, E., Sarrazin, M., Girardin, C., Mariotti, A., 2004. Effects of forest conversion to pasture on soil carbon content and dynamics in Brazilian Amazonia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 103 (2), 365–373.
- De Moraes Jener F. L., Volkoff, B., Cerri, C. C., Bernoux, M., 1996. Soil properties under Amazon forest and changes due to pasture installation in Rondônia, Brazil. *Geoderma* 70 (1), 63-81.
- Diakonov, I., Khodakovskiy, I., Schott, J., Sergeeva, E., 1994. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite a-FeOOH up to 500 K. *Eur. J. Miner.* 6, 967-983.
- Dickinson, R.E., Kennedy, P., 1992. Impacts on regional climate of Amazon deforestation, *Geophysical Research Letter* 19, 1947-1950.

- Dideriksen, K., Baker, J. A., Stipp, S. L. S., 2008. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 280-290.
- Dos Santos Pinheiro, G.M., Poitrasson, F., Sondag, F., Vieira, L.C., Pimentel, M.M., 2013. Iron isotope composition of suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries. *J. South Am. Earth Sci.* 44, 35-44.
- Do Nascimento, N. R., Bueno, G. T., Fritsch, E., Herbillon, A. J., Allard, T., Melfi, A. J., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y., 2004. Podzolisation as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 523-538.
- Drever, J., Clow, D.W., 1995. Weathering rates in catchments. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical weathering rates of silicate minerals*. Min. Soc. of America, vol. 31, pp. 463–481.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: the Congo basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (8), 1301-1321.
- Eltahir, E.A.B., Bras, R.L., 1994. Sensitivity of regional climate to deforestation in the Amazon basin. *Advances in Water Resources*, 17 (1-2), 101-115.
- EMBRAPA. 1986. Normas climatológicas de Paragominas no período de 1980 a 1988. Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido, Laboratório de climatologia Belém.
- Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chem. Geol.* 222 (1–2), 23–34.
- Escoube, R., Rouxel, O. J., Sholkovitz, E., Donard, O. F. X., 2009. Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4045-4059.
- Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benaim, J.Y., Février, D., 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (19), 3643-3656.
- FAO, 2005. *Global forest resources assessment 2005: Progress towards sustainable forest management*. Rome, Italie, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 40 p. FAO Forestry Paper 147.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 547–562.
- Farella, N., Lucotte, M., Louchouart, P., Roulet, M., 2001. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry* 32 (12), 1443-1458.
- Fearnside, P.M., Leal Filho, N., Fernandes, F.M., 1993. Rainforest burning and the global carbon budget: Biomass, combustion efficiency, and charcoal formation in the Brazilian Amazon. *J. Geophys. Res.* 98.
- Fearnside, P.M., Barbosa, R.I., 1997. Soil carbon changes from conversion of forest to pasture in Brazilian Amazonia. *Forest Ecology and Management* 108, 147-166.

- Fernandes, S.A.P., Bernoux, M., Cerri, C.C., Feigl, B.J., Piccolo, M.C., 2002. Seasonal variation of soil chemical properties and CO₂ and CH₄ fluxes in unfertilized and P-fertilized pastures in an Ultisol of the Brazilian Amazon. *Geoderma* 107, 227–241.
- Fitzsimmons, M.J., Pennock, D.J., Thorpe, J., 2003. Effects of deforestation on ecosystem carbon densities in central Saskatchewan, Canada. *Forest Ecology and Management* 188 (1-3), 349-361.
- Freydier R., 1997. Chimie des précipitations en Afrique intertropicale: cations et anions majeurs, éléments traces et acides organiques. Thesis, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Friedman I., O'Neil J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. US Geol Surv Prof Paper 440-KK.
- Fritsch, E., Bocquier, G., Boulet, R., Dosso, M., Humbel, F.X., 1986. Les systèmes transformants d'une couverture ferrallitique de Guyane française. Analyse structurale d'une formation supergène et mode de representation. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XXII, n°4, 361-395.
- Fritsch, J.M., 1992. Les effets du défrichement de la forêt amazonienne et de la mise en culture sur l'hydrologie de petits bassins versants. Opération ECEREX en Guyane française. Paris, ORSTOM Editions, 392 p.
- Fritsch, E., Monte-Lauar, C.R., Boulet R., Melfi, A.J., Balan, E., Magat, P., 2002. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brasil. *European J. Soil Science*, 53, 203-217.
- Fritsch, E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S., Calas, G., 2005. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brasil). *European J. Soil Science*, 1-14.
- Fritsch E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S., Calas, G., 2005. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *Eur. J. Soil Sci.*, 1-14
- Fritsch, E., Allard, Th., Benedetti, M. F., Bardy, M., do Nascimento, N. R., Li, Y., Calas, G., 2009. Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1813–1825.
- Fritsch E., Balan, E., Do Nascimento, N.R., Allard, Th., Bardy, M., Bueno, G., Derenne, S., Melfi, A.J., Calas, G., 2011. Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the Upper Amazon Basin. *C. R. Geoscience* 343, 188-198.
- Fujisaka, S., Bell, W., Thomas, N., Hurtado, L., Crawford, E., 1996. Slash and burn agriculture conversion to pasture and deforestation in two Brazilian Amazon colonies. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 59, 115-130.
- Fontes, J.C., 1976. Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles. *La Houille Blanche*. 3-4, 205-221.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allègre, C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142, 141-173.

- Garcia-Oliva, F., Sanford, R., Kelly, E., 1999. Effects of slash and burn management on soil aggregate organic C and N in a tropical deciduous forest. *Geoderma* 88, 1-12.
- Gerstl and Banin, 1980. Fe²⁺-Fe³⁺ transformation in clay and resin ion exchange systems. *Clay miner* 28, 335-345.
- Giardina, C.P., Sanford, R.L., Dockersmith, I., Jaramillo, V.J. (2000) The effect of slash and burns on ecosystem nutrients during the land preparation phase of shifting cultivation. *Plant and soil* 220, 247-260.
- Gonzalez-Perez, J., Gonzalez-Villa, F., Almendros, G., Knicker, H., 2004. The effect of fire on soil organic matter-a review. *Environment international* 30, 855-870.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 41 (6), 1896–1901.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Staubwasser, M., Stuetzel, H. 2010. Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils. *Chem. Geol.* 277 (3-4), 269-280.
- Guillaumet, J.L., 1987. Some structural and floristic aspects of the forest. *Experientia.* 43, 241-251.
- Henderson-Sellers, A., Durbidge, T.B., Mc Guffie, K., Pitman, A.J., 1993. Tropical deforestation: Modelling local to regionalscale climate change, *Geophysical Research Letter* 98, 7289-7315.
- Hieronimus, B., Godot, J.M., Boulegue, J., Bariac, T., Negrel, P., Dupre, B., 1993. Chimie du fleuve Tocantins et de rivières côtières de l'est du Para (Brésil). *Grands Bassins Fluviaux*, Paris, 22-24.
- Hodnett, M.G., Pimentel Da Silva, L., Da Rocha, H.R., Cruz Senna, R., 1995. Seasonal soil water storage changes beneath central Amazonian rainforest and pasture. *J. Hydrol.* 170, 233-254.
- Hoef, J., 1973. Stable isotope geochemistry. 5th Edition. Springer Berlin
- Horbe, A.M.C., da Costa, M.L., 1999. Relações genéticas entre latossolos e crostas lateríticas aluminosas e alumino-ferruginosas na região de Paragominas, Para. *Revista Brasileira de Geociências* 29(4), 497-504.
- Horbe, A.M.C., da Costa, M.L., 2005. Lateritic crust and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma* 126 (3-4), 225-239.
- Horbe, A.M.C., Oliveira, L.G.S., 2008. Química de igarapés de água preta do nordeste do Amazonas – Brasil. *Acta Amazonica* 38(4), 753-760.
- Horgan, F.G., 2005. Effects of deforestation on diversity, biomass and function of dung beetles on the eastern slopes of the Peruvian Andes. *Forest Ecology and Management* 216, 117-133.
- Houghton, R.A., 1991. Tropical deforestation and global atmospheric carbon cycle. *Climate Change*, 19, 99-118.
- Houghton, R.A., Skole, D.L., Lefkowitz, D.S., 1991. Changes in the landscape of Latin America between 1850 and 1985, II: a net release of CO₂ into the atmosphere. *Forest Ecology and Management*, 38, 173-199.
- Houghton, R.A., 1996. Converting terrestrial ecosystems from sources to sinks of carbon. In *Ambio*, 25 (4), 267-272.

- Houghton, R.A., 1999. The annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use, 1850-1990. In *Chemical and Physical Meteorology* 51 (2), 298-313.
- Huang, P.M., Li, Y., Summer, M.E., 2012. *Handbook of Soil Sciences, properties and processes*. 2d edition. CRC Press, Taylor and Francis.
- Ibrahima, A., Schmidt, P., Ketner, P., Mohren, G.J.M., 2002. Phytomasse et cycle des nutriments dans la forêt tropicale dense humide du sud Cameroun. The Tropenbos-Cameroon Program, Kribi, Cameroon, Tropenbos-Cameroon Documents 9, XVI. 81 pp.
- Iilina, S.M., Poitrasson, F., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y.V., Viers, J., Pokrovsky, O.S, 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 101, 96-111.
- Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, O., Forsling, W., Ohlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245 (3-4), 792-798.
- INPE. Monitoramento da Floresta Amazonica Brasileira por Satélite Projeto Prodes, <http://www.obt.inpe.br/prodes/> (consulté en avril 2013).
- Jeanroy, E., Rajot, J.L., Pillon, P., Herbillon, A.J., 1991. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, 50, 79-94.
- Johnson, C. M., Skulan, J. L., Beard, B. L., Sun, H., Nealson, K. H., Brateman, P. S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 195, 141-153.
- Johnson, C., Beard, B., Beukes, N., Klein, C., O'Leary, J., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144, 523-547.
- Johnson C., Beard B., Klein C., Beukes N. and Roden E., 2008a. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 151-169.
- Johnson C.M., Beard B.L., Roden E.E., 2008b. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. *Annual Review on Earth Planetary Science* 36, 57-493
- Kiczka, M., Wiederhold, J. G., Frommer, J., Voegelin, A., Kraemer, S. M., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2011. Iron speciation and isotope fractionation during silicate weathering and soil formation in an alpine glacier forefield chronosequence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5559-5573.
- Kiczka, M., Wiederhold, J. G., Kraemer, S. M., Bourdon, B., Kretzschmar R., 2010b. Iron isotope fractionation during plant uptake and translocation in alpine plants. *Environmental Science and Technology* 44, 6144-6150.
- Kraemer, S.M., Crowley, D.E., Kretzschmar, R., 2006. Geochemical aspects of phytosiderophore-promoted iron acquisition by plants. *Advances in Agronomy* 91, 1-46.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., Alfano M.J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*, 28, 683-686.

- Langmuir, D., 1971. Particle effect on the reaction goethite = hematite + water. *Amer. J. Science*, 271, 147-156.
- Laveuf, C., Cornu, S., 2009. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154, 1-12.
- Laveuf, C., Cornu, S., Guilherme, L.R., Guerin, A., Juillot, F., 2012. The impact of redox conditions on the rare earth element signature of redoximorphic features in a soil sequence developed from limestone. *Geoderma*, 170, 25-38.
- Laurance, W.F., Cochrane, M.A., Bergen, S., Fearnside, P.M., Delamonica, P., Barber, C., D'angelo, S., Fernandes, T., 2001. The future of the Brazilian Amazon. *Science* 291, 438-439.
- Lean, J., Bunton, C.A., Nobre, C.A., Rowntree, P.R., 1996. The simulated impact of Amazonian deforestation on climate using measured ABRACOS vegetation characteristics, In *Amazonian deforestation and climate*, John Wiley & sons, Chichester, pp 549-575.
- Lerman, A., Mackenzie, F.T., Ver, L.M., 2004. Coupling of the Perturbed C-N-P Cycles in Industrial Time. *Aquatic Geochemistry* 10(1-2), 3-32.
- Lesack, L.F.W., Melack, J.M., 1991. The deposition, composition, and potential sources of major ionic solutes in rain of the central Amazon basin. *Wat. Resour. Res.* 27, 2953-2978.
- Lessa, A.S.N., Anderson, D.W., Moir, J.O., 1996. Fine root mineralization, soil organic matter and exchangeable cation dynamics in slash and burn agriculture in the semi-arid northeast of Brazil. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 59, 191-202.
- Levêque, C., 1994. *Environnement et diversité du vivant*. Paris, Cité des Sciences et de l'Industrie, 127 p.
- Lewis, S.L., Brando, P.M., Phillips, O.L., van der Heijden, G.M.F., Nepstad, D., 2011. The 2010 Amazon Drought. *Science*. 331, 554.
- Likens GE, Borman FH. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. New-York7 Springer-Verlag; 1995. 159 pp.
- Longerich, H., Fryer, B., Strong, D., 1987. Determination of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (icp-Ms). *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 42, 39-48.
- Lucas, Y., Boulet, R., Chauvel, A., Veillon, L., 1987. Systèmes sols ferrallitiques-podzols en région amazonienne. In "Podzols et podzolisation", Righi, D., Chauvel, A. (Eds), AFES-INRA, Paris, 53-65.
- Lucas, Y., Kolbisek, B., Chauvel, A., 1989. Structure, genesis and present evolution of Amazonian bauxites developed on sediments. *INTERN. CONG. ICSOBA 6, Poços de Caldas, 22. Anais, Poços de Caldas, Brazil*, 81-94.
- Lucas, Y., 1989. *Systèmes pédologiques en Amazonie brésilienne. Equilibres, déséquilibres et transformation*. Thèse de l'Université de Poitiers, 157 pp.
- Lucas, Y., Luizao, F.J., Chauvel, A., Rouillet, J, Nahon D., 1993. The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of the soils. *Sciences*, 260, 521-523.

- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F., 1996. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. *C.R. Acad. Sci., Paris Ila* 32, 1–16.
- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 29, 135–163.
- Mackenzie, F.T., Ver, L.M., Lerman, A., 2002. Century-scale nitrogen and phosphorus controls of the carbon cycle. *Chemical Geology* 190(1-4), 13-32.
- Manzi, A.O., Planton, S., 1996. Calibration of a GCM using ABRACOS and ARME data and simulation of Amazonian deforestation, In *Amazonian deforestation and climate*, John Wiley & sons, Chischester, pp 505-530.
- Marco, P. 2008. Impact de l'intensité d'exploitation sur la stabilité des groupes fonctionnels d'espèces arborées en forêt tropicale humide. Rapport Master 2. Master Sciences de l'environnement et de la terre, Imep, Université Aix-Marseille 2, 70 p.
- Marechal, C., Telouk, P., Albarede, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251-273.
- Markewitz, D., Davidson, E.A., Figueiredo, R., Victoria, R.L., Krusche, A.V., 2001. Control of cation concentrations in stream waters by surface soil processes in an Amazonian watershed. *Nature* 410, 802-805.
- Markewitz, D., Resende, J.C.F., Parron, L., Bustamante, M., Klink, C.A., Figueiredo, R., Davidson, E.A., 2006. Dissolved rainfall inputs and streamwater outputs in an undisturbed watershed on highly weathered soils in the Brazilian cerrado. *Hydrol. Process.* 20, 2615-2639.
- Marschner, H., 1995. Iron transport and storage in plants. In: H. Marschner (Editor), *Mineral nutrition of higher plants*. Trends in Plant Science. Academic Press, London, pp. 313-324.
- Martin, J.M., Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. *Trace Metals in Sea Water NATO Conference Series* 9, 265-296.
- Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Sternberg, L.S.L., Ribeiro, A., Moreira, M.Z., 1996. Using stable isotopes to determine sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin. *Journal of Hydrology* 183 (3-4), 191-204.
- Mazzei, L., Sist, P., Ruschel, A., Putz, F.E., Marco, P., Pena, W., Ferreira, J.R., 2010. Above-ground biomass dynamics after reduced-impact logging in the Eastern Amazon. *Forest Ecology and Management* 259, 367-373.
- McGuffie, K., Henderson-Sellers, A., Zhang, H., Durbidge, T.B., Pitman, A.J., 1993. Global climate sensitivity to tropical deforestation. *Global and Planetary Change* 10 (1-4), 97-128.
- Melfi, A.J., Cerri, C.C., Fritsch, E., Formoso, M.L.L., 1999. Tropical soils : genesis, distribution and degradation of lateric pedological systems. In : Formoso, M.L.L., Cerri, C.C. *Workshop on tropical soils – Academia Brasileira de Ciência*. Rio de Janeiro, 9-30.
- Meunier, J.D., Colin, F., Alarcon, C., 1999. Biogenic silica storage in soils. *Geology* 9, 835-8.
- Millero, F., Sotolongo, S., Izaguirre, M., 1987. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 793-801.
- Millero, F., 1998. Solubility of Fe(III) in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 154, 323-329.

- Morais Cruia, A.P.O., Veiga, J.B., Ludonino, R.M.R., et al., 1999. Caracterização dos sistemas de produção da agricultura familiar de Paragominas-PA: a pecuária e propostas de desenvolvimento. Embrapa Amazônia Oriental, Belém, 55 p.
- Mulholland, D.S., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Vieira, L.C. Effects of water storage on the dissolved Fe concentration and isotopic composition of chemically contrasted waters from the Amazon River Basin. In preparation
- Mulholland, D., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Seyler, P., Vieira, L.C., Allard, T., 2011. Iron speciation and isotopic fractionation in the Rio Negro and Rio Solimões mixing zone. 4^e Réunion Scientifique de l'ORE HYBAM, 6-9 Septembre 2011, Lima, Pérou, Actes.
- Muller, J.P., et al., 1981. Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizon nodulaire du Congo. Cahier office rech. Sci. Tech. Outre mer (ORSTOM), Paris, série pédologie 18, 87-109.
- Myers, N., 1991. Tropical forests: present status and future outlook. *Climatic Change* 19, 3-32.
- Nahon, D.B., 1991. Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering. John Wiley. 313 pp.
- Neill, C., Fry, B., Melillo, J.M., Steudler, P.A., Moraes, J.F.L., Cerri, C.C., 1996. Forest- and pasture-derived carbon contributions to carbon stocks and microbial respiration of tropical pasture soils. *Oecologia* 107, 113-119.
- Neill, C., Deegan, L.A., Thomas, S.M., Cerri, C.C., 2001. Deforestation for pasture alters nitrogen and phosphorus in small Amazonian streams. *Ecological Applications*. 11(6), 1817-1828.
- Neill, C., Deegan, L.A., Thomas, S.M., Hauptert, C.L., Krusche, A.V., Ballester, V.M., Victoria, R.L., 2006. Deforestation alters the hydraulic and biogeochemical characteristics of small lowland Amazonian streams. *Hydrol. Process.* 20, 2563-2580.
- Nobre, C.A., Sellers, P.J., Shukla, J., 1991. Amazonian deforestation and regional climate change, *Journal of Climate* 4, 957-988.
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R., 1997. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy* 12(3), 211-224.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Wat. Res.* 33, 2726-2734.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Bertaux, J., Muller, J.P., 2000. Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chem. Geol.* 170, 113-131.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J.P., Martin, F., Braun, J.-J., Nahon, D., Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoétélé site, Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 4013-4035.
- Olivry, J.C., 1986. Fleuves et rivières du Cameroun. Monographies Hydrologiques. ORSTOM, Paris, vol. 9. 733 pp.
- Pasquis, R., 1999. La déforestation en Amazonie brésilienne et son impact sur l'environnement. In *Bois et Forêts des Tropiques*, n° 260 (2), p.p. 53-64.

- Patel-Sorrentino, N., Lucas, Y., Eyrolle, F., Melfi, A.J., 2007. Fe, Al and Si species and organic matter leached off a ferrallitic and podzolic soil system from Central Amazonia. *Geoderma* 137, 444-454.
- Platzner, I.T., 1997. *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*. JohnWiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson, F., Halliday, A.N., Lee, D.C., Levasseur, S., Teutsch, N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 253–266.
- Poitrasson, F., Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* 222, 132–147.
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chem. Geol.* 235, 195–200.
- Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F., Braun, J.J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chem. Geol.* 253, 54-63.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Dupre, B., 2006b. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(13), 3239-3260.
- Polcher, J. and Laval, K., 1994. The Impact of African and Amazonian deforestation on tropical climate. *Meso scale Hydrology and general circulation models* 155 (3-4), 389-405.
- Polyakov, V.B., Mineev, S.D., 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 849–865.
- Pomel, S., Salomon, J.N., 1998. *La déforestation dans le monde tropical*. Presses de l'Université de Bordeaux, 160 p.
- Quesada, C.A., Lloyd, J., Anderson, L.O., Fyllas, N.M., Schwarz, M., Czimczik, C.I., 2011. Soils of amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. *Biogeosciences* 6, 1415-1440.
- Ray, D.K., Nair, U.S., Welch, R.M., Han, Q., Zeng, J., Su, W., Lyons, T.J., 2003. Effects of land use in Southwest Australia: 1. Observations of cumulus cloudiness and energy fluxes, *J. Geophys.Res.* 108, (D14), 4414, doi:10.1029/2002JD002654.
- Raymond, P.A., Oh, N.H., Turner, R.E., Broussard, W., 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*, 451(7177), 449-452.
- Rodrigues, T.E., das Chagas Silva, R., da Silva, J.M.L., et al., 2003. *Caracterização e classificação dos Solos do Município de Paragominas, Estado do Para*. Belem: Embrapa Amazonia Oriental, 49 pp.
- Rose, J., Vilge, A., Olivie-Lauquet, G., Masion, A., Frechou, C., Bottero, J.Y., 1998. Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 136, 11-19.
- Rosolen, V., Lamotte, M., Boulet, R., Trichet, J., Rouer, O., Melfi, A.J., 2002. Genesis of mottled horizon by Fe-depletion within a laterite cover in the Amazon Basin. *C. R. Geoscience* 334, 187-195.

- Rouxel, O.J., Bekker, A., Edwards, K.J., 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science* 307, 1088–1091.
- Schauble, E.A., Rossman, G.R., Taylor Jr, H.P., 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2487-2497.
- Schidlowski, M., Hayes, J.M. and Kaplan, I.R., 1983. Isotopic inferences of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: Schopf, J. W. (Ed.) *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*, Princeton University Press, Princeton NJ, pp. 149-86.
- Schilling, K.E., Chan, K.S., Liu, H., Zhang, Y.K., 2010. Quantifying the effect of land use land cover change on increasing discharge in the Upper Mississippi River. *Journal of Hydrology* 387(3-4), 343-345.
- Schlesinger, W.H., 1997. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Second edition. Dordrecht, Academic Press, 588 pp.
- Schwertmann, U., 1971. Transformation of haematite to goethite in soil. *Nature*, 232, 624-625.
- Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A.D., 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet Sci Letter* 194:39-51.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2000. *Chimie des milieux aquatiques*. 3ème Edition., DUNOD, Paris.
- Sist, P., Ferreira, F.N., 2007. Sustainability of reduced-impact logging in the eastern Amazon. *Forest Ecology Management* 243, 199–209.
- Skulan, J.L., Beard, B.L., Johnson, C.M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (17), 2995-3015.
- Sombroek, W.G., 1966. Amazon soils. A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region. 222 pp, Wageningen, Centre for Agr. Publ. Document.
- Song, L., Liu, C.-Q., Wang, Z.-L., Zhu, X., Teng, Y., Liang, L., Tang, S., Li, J., 2011. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China. *Chem. Geol.* 280 (1-2), 170-179.
- Soto, B., Basanta, R., Perez, Diaz-Fierros, 1995. An experimental study of the influence of traditional slash and burn practices on soil erosion. *Catena* 24, 13-23.
- Stemmler, S.J., Berthelin, J., 2003. Microbial activity as a major factor in the mobilization of iron in the humid tropics. *Eur. J. Soil Sci.* 54 (4).
- Stumm W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley; 1992.
- Tardy, Y., 1997. Petrology of laterite and tropical soils. Masson Ed. 411p.
- Tardy, Y., Nahon, D.B., 1985. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. *Amer. J. Sci.* 285, 865-903.
- Tardy, Y., Roquin, C., 1998. *Dérive des continents, paléoclimats et altération tropicales*. BRGM éditions, 473 pp.

- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific
- Taylor, P., Maeck, R., Hendrickx, F., Debievre, P., 1993. The Gravimetric Preparation of Synthetic Mixtures of Iron Isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 128, 91-97.
- Terefe, T., Mariscal-Sancho, I., Peregrina, I., Espejo, R., 2007. Influence of heating on various properties of six Mediterranean soils. A laboratory study. *Geoderma* 143, 273-280.
- Teutsch, N., von Gunten, U., Porcelli, D., Cirpka, O.A., Halliday, A.N., 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (17), 4175-4185.
- Tinker, P.B., Ingram, John S.I., Struwe, S., 1996. Effects of slash-and-burn agriculture and deforestation on climate change. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 58 (1), 13- 22.
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O.A., Titus, M., Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chem. Geol.* 238 (1–2), 72–83.
- Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J., Rocha, F., 2010. Firing tests on clay-rich raw materials from the Algarve basin (southern Portugal): study of mineral transformation with temperature. *Clays and clay minerals* 58, 188-204.
- Truckenbrodt, W., Kotschoubey, B., Schellmann, W., 1991. Composition and origin of the clay cover on north Brazilian laterites. *Geologische Rundschau* 80, 591-610.
- Tsayem Demaze, M., 2002. *Caractérisation et suivi de la déforestation en milieu tropical par télédétection. Application aux défrichements agricoles en Guyane française et au Brésil*. Thèse, Université d'Orléans.
- Urdininea J.S.A., 1977. *Aspectos geoquímicos e ambientais dos calcários da Formação Pirabas – PA*. Tese de Doutorado, UFRGS, 198 p.
- Valerio, C.D.S., Souza, V., Macambira, M.J.B., Calarza, M.A., 2006. Geoquímica e geocronologia PB-PB em zinco da suite intrusiva água branca, município de Presidente Figueiredo (AM) : Evidências de colisão no paleoproterozoico da Amazônia ocidental. *Revista Brasileira de Geociências* 36, 359-370.
- Vanderlei, M.J., Artaxo, P., Ferraz, E.S.B., Tabacniks, M.H., 1999. Chronological studies of tree-rings from the Amazon basin using thick target PIXE and proton backscattering analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 240-7.
- Vieira S., de Camargo P.B., Selhorst D. et al., 2004. Forest structure and carbon dynamics in Amazonian tropical rain forests. *Oecologia* 140 (3), 468-479.
- Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.L., Braun, J.J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* 140 (3–4), 181–206.
- Viers, J., Barroux, G., Pinelli, M., Seyler, P., Oliva, P., Dupré, B., Boaventura, G.R., 2005. The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstream (Brazi). *Sci. Total Environ.* 339, 219–232.

- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J.E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil–plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem. Geol.* 239, 124–137.
- von Blanckenburg, F., 2000. Iron Isotope Fractionation in Soils, Goldschmidt Conference. Cambridge Publications, Oxford, p. 1057.
- Walczyk, T., von Blanckenburg, F., 2002. Natural iron isotope variations in human blood. *Science* 295, 2065-2066.
- Wang, X., Griffin, W.L., Chen, J., 2010. Hf contents and Zr/Hf ratios in granitic zircons. *Geochemical J.* 44, 65-72.
- Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 1996. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environmental Pollution* 93, 93-102.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7), 1217-1232.
- Wells, M., Zorkin, N., Lewis, A., 1983. The Role of Colloid Chemistry in Providing a Source of Iron to Phytoplankton. *Journal of Marine Research* 41, 731-746.
- Weiss, D., Shotyky, W., Rieley, J., Page, S., Marlies, G., Reese, S., et al., 2002. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2307-23.
- Weyer, S., Schwieters, J., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 355-368.
- Whitehead, P.G., Robinson, M., 1993. Experimental basin studies: An international and historical perspective of forest impacts, *J. Hydrology* 145, 217-230.
- Wiederhold, J.G., von Blanckenburg, F., 2002. Iron isotope variations in a complete natural soil catena with lateral iron mobilization and reprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (15A), A834.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzchmar, R., 2007a. Iron isotope fractionation during pedogenesis on redoximorphic soils. *Soil Science Society of America Journal* 71 (6), 1840-1850.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzchmar, R., 2007b. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5821–5833.
- Williams, M.R., Fisher, T.R., Melack, J.M., 1997. The composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atm. Env.* 31, 207-217.
- Yesavage, T., Fantle, M.S., Vervoort, J., Mathur, R., Jin, L., Liermann, L.J., Brantley, S.L., 2012. Fe cycling in the Shale Hills Critical Zone Observatory, Pennsylvania: An analysis of biogeochemical weathering and Fe isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 18–38.
- Zhu X. K., O’Nions R. K., Guo Y., Reynolds B. C., 2000. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic Deep Water. *Science* 287, 2000-2002.

Annexes

Tableau IV-2 : a) Concentrations en éléments majeurs dans les sols étudiés.

Sol (WRB-FAO)	Profondeur (cm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Si (ppm)	Na (ppb)	Mg (ppb)	K (ppb)	Ca (ppb)	Mn (ppb)	Ti (ppb)	
plinthic ferralsol	0-15	83772	55464	216236	60	217	168	67	302.86	9042	
	20-100	118511	61351	207890		203	156	322	284.75	10595	
	110-130	94483	55296	207717	44	186	143	64	243.92	8670	
	160-170	85988	62010	208145	30	179	187	73	252.81	10132	
	175-190	107020	74925	189973	26	136	179	45	219.45	10328	
	330-350	94668	75535	190728	31	152	403	120	269.16	11349	
	355-370	63197	53736	187730	19	116	197	39	212.64	7153	
	400	109807	83125	186013		233	340	637	418.48	10456	
	albic gleysol	0-15	13484	4604	431430	45	64	94	28	210.91	4542
		15-30	21102	6205	426392		61	81		159.83	3797
30-45		25054	6850	393199		65		126	140.61	3737	
45-60		26938	5708	418962		59	76		128.93	3429	
60-75		20040	3973	410950		54	65		101.87	3071	
75-90		20198	3826	388533	29	51	68	18	109.87	3170	
90-105		15707	2596	419837		34	41		70.21	2035	
105-120		10694	2453	438963	26	33	53	18	74.33	2192	
120		15842	6912	418333	23	34	150	83	57.00	1947	
120-155		45004	17807	372806		124	350	205	56.84	2982	
gleysol colluvic	230	63903	6957		37	168	1059		54.50	3276	
	0-15	53142	23594	339391	43	180	180	246	181.09	6891	
	15-30	54178	22151	363036	44	180	166	255	143.61	6055	
	30-45	54903	23606	321604		162	75	444	171.81	5709	
	45-75	52890	20049	333488	54	154	170	294	153.80	6042	
	75-90	60124	18697	333668	64	184	196	215	186.61	7227	
	90-110	57160	13847	344934		139	216		142.88	6062	
	110-120	74029	17351	306989		169	40	211	129.26	6507	
	plinthic Acrisol	0-15	38171	11049	363236		251	138		151.32	4796
		15-30	42735	12831	323997		110	112		153.25	5363
30-45		53051	13393	321760		105	71	165	153.82	5606	
45-60		40365	16833	244177		125	94		184.70	5507	
60-75		44218	17938	291412		112	92		139.99	5913	
75-90		55694	16320	312659		127	73	284	135.71	5858	
155		61417	19659		42	115	109		152.55	4370	
stagnosol colluvic		0-10	42996	12055	312659		275	238	163	163.38	5338
		10-40	62251	15615	245627		181	91	123.25	123.25	6123
		40-120	26293	18940	271398		273	220	320	172.63	6925

Tableau IV-2 : b) Concentrations en éléments mineurs (en ppb) dans les sols étudiés.

Soil (WRB-FAO)	Profondeur (cm)	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Pb	Th	U	Hf	
plinthic ferralsol	0-15	129.24	79.26	10.42	10.97	18.17	5.23	0.67	47.92	496.65	35.80	102.43	47.46	40.21	3.23	14.06	
	20-100	138.11	97.37	11.75	13.55	19.04	6.03	0.51	66.54	612.83	35.80	179.72	63.74	43.92	4.51		
	110-130	122.38	87.62	8.95	12.71	16.70	5.78	0.65	79.53	479.97	33.49	184.44	60.64	48.59	3.33	13.72	
	160-170	131.38	90.12	10.03	13.99	18.66	6.30	0.91	98.23	533.80	37.79	246.89	74.76	49.66	3.60	14.55	
	175-190	154.91	111.05	11.84	15.62	19.21	6.78	0.88	75.29	568.75	43.67	192.10	76.21	54.49	3.80	16.57	
	330-360	164.01	115.05	13.51	18.73	21.21	7.43	2.59	169.48	606.39	46.86	428.46	120.90	58.97	4.23	16.92	
	355-370	105.59	94.70	7.85	13.12	12.37	4.49	1.10	72.80	310.75	24.84	202.89	65.98	40.82	2.41	8.65	
	400	170.72	154.79	12.51	21.38	15.66	8.36	1.83	150.80	534.10	183	459.01	127.49	78.36	4.30		
	albic gleysol	0-15	21.29	14.07	0.97	3.22	7.22	0.62	0.59	17.31	384.10	12.37	23.67	6.76	7.13	1.42	9.47
		15-30	21.34	14.78	1.20	2.60	5.98	0.70	0.52	21.42	331.62	11.52	28.11	28.11	8.05	1.50	8.91
30-45		25.26	17.61	1.26	2.85	5.20	0.78	0.34	23.91	294.69	32.28	32.28	8.99	8.90	1.49		
45-60		21.88	14.60	1.23	2.71	6.27	0.66	0.52	23.79	306.42	9.83	31.18		8.17	1.38	8.20	
60-75		17.46	13.34	1.08	2.52	4.88	0.53	0.46	20.83	258.10	9.81	27.07		6.69	1.14	6.93	
75-90		17.26	14.73	1.19	2.80	4.82	0.65	0.43	20.07	244.94	8.82	25.36	7.90	6.38	1.03	6.05	
90-105		10.72	9.35	0.74	2.20	4.76	0.46	0.36	15.80	167.77	6.11	20.24		5.12	0.81	4.41	
105-120		11.30	10.23	0.68	2.05	2.99	0.46	0.34	14.58	128.40	5.66	18.57	5.72	4.10	0.61	3.14	
120		42.87	22.85	0.80	2.53	3.55	0.74	0.72	15.22	115.15	6.39	23.58	6.84	5.07	0.76	3.59	
120-155		119.85	59.93	1.30	4.12	4.09	2.39	3.34	43.69	213.82	19.82	77.95	17.05	14.58	1.61		
gleysol colluvic	230	45.55	43.80	1.18	2.43	2.91	1.04	5.05	32.88	192.45	10.05	22.92	22.92	15.03	1.40		
	0-15	68.47	45.75	4.19	5.73	14.49	3.01	0.75	25.52	432.78	25.81	28.08	12.88	30.78	2.10	12.57	
	15-30	67.66	49.62	4.06	5.18	11.31	3.08	0.85	28.05	363.02	20.62	30.12	11.94	28.80	1.90	9.82	
	30-45	65.78	47.26	3.44	4.36	9.37	2.87	0.79	25.77	361.76	26.57	26.57	11.34	23.35	2.02		
	45-75	61.42	38.76	3.79	5.82	14.21	2.74	0.82	27.05	371.56	20.83	28.07	10.94	21.77	1.98	10.18	
	75-90	64.44	45.22	4.49	6.68	15.18	2.71	0.96	36.11	460.64	25.54	38.31	13.33	30.48	2.39	12.35	
	90-110	51.15	35.62	4.06	5.27	13.70	1.94	0.42	21.00	395.64	31.37	26.11	16.12	23.43	2.08	12.08	
	110-120	67.23	45.30	5.32	5.11	10.81	2.55	0.83	35.62	387.47	387.47	42.58	16.12	33.45	2.79		
	plinthic acrisol	0-15	37.78	28.44	2.41	3.96	8.00	1.97	1.07	69.62	377.95	21.22	50.94	28.25	28.25	1.63	10.84
		15-30	40.24	31.73	2.65	3.85	8.45	1.69	0.53	49.72	418.44	20.70	44.49	17.41	17.41	1.84	11.20
30-45		42.90	32.32	2.56	3.14	6.05	1.61	0.34	36.76	413.47	39.04	39.04	11.35	18.23	1.93		
45-60		56.41	46.04	4.13	4.13	6.05	2.03	0.52	60.98	417.55	21.23	49.38	26.89	26.89	2.10	11.88	
stagnosol colluvic	60-75	58.20	44.47	3.28	4.26	9.64	2.25	0.49	57.07	434.47	23.90	58.90	24.96	24.96	2.20	12.35	
	75-90	54.36	44.56	3.68	3.89	31.87	2.20	0.49	61.42	467.33	61.83	61.83	15.66	27.91	2.26		
	155	56.93	40.98	5.38	6.84	9.45	3.15	0.38	73.10	309.05	14.14	31.09	17.93	17.93	2.15		
stagnosol colluvic	0-10	41.98	30.88	3.25	5.28	13.87	1.82	0.53	25.87	364.99	25.01	29.67	28.84	28.84	1.88	10.34	
	10-40	58.23	41.05	4.36	4.65	9.87	2.28	0.54	24.26	362.05	27.68	27.68	14.80	29.71	2.17		
	40-120	70.19	49.98	5.67	6.32	12.95	3.61	1.52	57.57	472.27	66.63	66.63	27.05	62.29	2.76		

Tableau IV-2 : c) Concentrations en éléments traces (en ppb) dans les sols étudiés non normalisées et normalisées à la croûte continentale (*).

Sol (WBR-FAO)	Profondeur (cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce/Ce*	Eu/Eu*	La/lu*	
plinthic ferralisol	0-15	82,07	136,84	13,56	41,60	6,51	1,31	5,55		4,60	0,99	3,29	0,54	3,85	0,63	0,92	1,03	1,40	
	20-100	121,64	218,29	22,00	69,86	10,16	1,92	8,33	1,07	6,17	1,26	4,05	0,65	4,71	0,74	0,95	0,98	1,75	
	110-130	138,31	241,23	25,67	70,12	10,48	2,03	8,59		6,31	1,32	4,40	0,71	5,08	0,83	0,92	1,01	1,77	
	160-170	170,16	282,49	30,04	79,91	11,55	2,27	9,59		7,18	1,51	5,00	0,80	5,67	0,90	0,89	1,01	2,01	
	175-190	151,98	244,96	26,14	66,61	9,31	1,78	7,85		5,85	1,24	4,08	0,65	4,59	0,75	0,88	0,98	2,17	
	330-350	278,88	418,80	39,74	97,49	13,17	2,60	11,79		8,73	1,86	6,14	0,98	6,87	1,10	0,88	0,98	2,70	
	355-370	140,86	225,69	23,53	59,00	7,86	1,48	6,51		4,39	0,91	2,97	0,46	3,30	0,52	0,88	0,97	2,91	
	400	294,82	499,54	46,12	137,01	17,54	3,20	14,60	1,75	9,93	2,03	6,52	1,04	7,29	1,15	0,96	0,94	2,73	
	albic gleysol	0-15	7,67	15,06	1,52	5,36	1,16	0,29	1,25		1,45	0,33	1,12	0,19	1,41	0,23	1,00	1,12	0,35
		15-30	10,17	18,89	2,00	7,20	1,53	0,36	1,55		1,76	0,41	1,34	0,24	1,70	0,28	0,95	1,10	0,38
30-45		12,12	22,74	2,39	8,71	1,72	0,40	1,88	0,26	1,65	0,35	1,16	0,19	1,42	0,22	0,96	1,10	0,58	
45-60		11,46	20,73	2,27	8,27	1,60	0,39	1,62		1,50	0,34	1,07	0,18	1,40	0,22	0,92	1,13	0,55	
60-75		9,86	17,96	1,98	7,11	1,42	0,31	1,39		1,33	0,28	0,95	0,16	1,12	0,19	0,92	1,05	0,56	
75-90		9,48	17,42	1,89	6,60	1,33	0,31	1,31		1,23	0,26	0,86	0,14	1,05	0,17	0,94	1,11	0,59	
90-105		7,29	13,01	1,42	5,11	0,99	0,23	0,97		0,88	0,19	0,62	0,10	0,74	0,12	0,92	1,11	0,64	
105-120		6,70	11,64	1,26	4,32	0,87	0,20	0,81		0,74	0,15	0,50	0,08	0,59	0,10	0,91	1,14	0,74	
120		7,56	13,46	1,26	4,17	0,78	0,19	0,75		0,64	0,13	0,41	0,06	0,48	0,08	0,98	1,15	1,00	
120-155		34,72	63,18	5,07	16,87	2,94	0,68	2,87	0,40	2,35	0,46	1,46	0,23	1,64	0,27	1,06	1,10	1,39	
230	34,40	67,30	4,10	12,40	2,10	0,50	2,20		1,70	0,30	1,10	0,20	1,20	0,20	1,22	1,09	1,83		
gleysol colluvic	0-15	27,75	40,80	4,53	14,33	2,27	0,53	2,21		2,63	0,60	2,05	0,35	2,56	0,42	0,82	1,11	0,71	
	15-30	31,60	45,04	5,14	16,25	2,69	0,63	2,56		2,99	0,67	2,17	0,37	2,69	0,43	0,79	1,13	0,79	
	30-45	24,02	34,08	4,37	14,33	2,26	0,49	2,13	0,36	2,50	0,56	1,98	0,34	2,68	0,40	0,75	1,05	0,65	
	45-75	26,80	37,49	4,28	13,46	2,19	0,48	2,12		2,50	0,57	1,90	0,33	2,37	0,38	0,78	1,04	0,74	
	75-90	36,49	50,45	5,91	18,78	2,94	0,66	2,85		3,29	0,75	2,55	0,43	3,09	0,50	0,77	1,07	0,78	
	90-110	10,96	17,82	2,47	8,27	1,42	0,31	1,23		1,49	0,35	1,20	0,21	1,58	0,27	0,78	1,09	0,43	
	110-120	43,69	62,32	8,00	26,43	3,97	0,82	3,61	0,59	4,06	0,91	3,03	0,50	3,65	0,58	0,75	1,01	0,80	
	plinthic acrisol	0-15	47,85	72,41	7,79	27,15	5,15	1,17	4,91		4,29	0,92	2,99	0,50	3,65	0,62	0,84	1,09	0,83
		15-30	22,93	40,97	4,48	16,41	3,07	0,70	3,00		2,65	0,58	1,82	0,31	2,25	0,37	0,92	1,08	0,66
		30-45	19,52	36,36	3,93	14,22	2,82	0,63	2,72	0,40	2,49	0,53	1,76	0,29	2,19	0,35	0,94	1,07	0,59
45-60		28,30	53,13	5,66	20,47	4,02	0,91	3,89		3,51	0,77	2,12	0,44	3,12	0,52	0,95	1,08	0,58	
60-75		29,62	55,12	5,97	21,29	4,11	0,94	3,83		3,21	0,69	2,12	0,36	2,58	0,43	0,94	1,11	0,74	
75-90		34,98	66,08	6,93	25,05	4,74	1,04	4,42	0,66	3,75	0,79	2,54	0,41	3,03	0,49	0,96	1,06	0,76	
155		54,51	111,43	10,63	37,73	7,78	1,67	6,48		3,76	0,66	2,00	0,31	2,15	0,34	1,05	1,10	1,70	
stégrosol colluvic		0-10	18,18	26,71	3,83	12,34	2,12	0,45	2,00		2,30	0,53	1,81	0,32	2,34	0,41	0,73	1,02	0,48
		10-40	29,39	39,61	5,50	18,19	2,77	0,58	2,47	0,42	2,81	0,63	2,11	0,35	2,64	0,42	0,71	1,05	0,75
40-120		72,86	106,84	13,18	43,05	6,56	1,37	5,96	0,99	6,74	1,55	5,10	0,85	6,39	0,99	0,78	1,03	0,78	