



HAL
open science

Cycle biogéochimique du silicium dans les environnements superficiels continentaux : Impact des plantes terrestres

Fabrice Fraysse

► **To cite this version:**

Fabrice Fraysse. Cycle biogéochimique du silicium dans les environnements superficiels continentaux : Impact des plantes terrestres. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00179740

HAL Id: tel-00179740

<https://theses.hal.science/tel-00179740>

Submitted on 16 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée à

L'Université Paul Sabatier de Toulouse III

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'Université Paul Sabatier

Spécialité : BIOGEOCHIMIE EXPERIMENTALE

Par

FRAYSSE Fabrice

Cycle biogéochimique du silicium dans les environnements superficiels continentaux : Impact des plantes terrestres

Soutenue publiquement le 5 Juillet 2007

Membres du jury :

Jean-Marc MONTEL :	Président du Jury
Philippe VAN CAPPELLEN :	Rapporteur
Yves LUCAS :	Rapporteur
Oleg POKROVSKY :	Directeur de Thèse
Jean-Dominique MEUNIER :	Directeur de Thèse
Jacques SCHOTT :	Examineur

Travail réalisé au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie

UMR 5563, CNRS-OMP-Université Paul Sabatier

14, avenue Edouard Belin 31400 Toulouse.

AVANT-PROPOS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), UMR 5563 UR 154 CNRS-Université Paul Sabatier- IRD. Elle a été soutenue par le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE), UMR 6635, d'Aix-en-Provence et par le projet ECCO 2005.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur Oleg Pokrovsky, mon directeur de thèse mais aussi Monsieur Jean-Dominique Meunier, co-directeur de thèse, pour leur disponibilité, leur encadrement efficace tout au long de ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Philippe Van Cappellen et Yves Lucas, d'être les rapporteurs de ce travail, et je les en remercie. J'apprécie les conseils constructifs que vous m'avez fournis.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Jean-marc Montel et Jacques Schott, pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je tiens également à remercier particulièrement Alain Castillo ainsi que Jean-Claude Harrichoury pour leur disponibilité et leur ingénieuse assistance technique. Merci aussi à Thierry Aigouy et à l'équipe féminine du service chimie (Maïté Carayon, Carole Causserand et Ingrid Pelletier) pour m'avoir apporter et fait partager leurs compétences techniques.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire, chercheurs, ITA et étudiants, toujours prêt à partager leurs connaissances et à donner de précieux conseils.

Merci aussi à Marie, Seb, Mika, Alex (le stanfordien), Gwen, Steph/Manu, Claire, Caco, Gael, Mathieu, Didine, Franky, Polo, Céline, l'Inquiet, Kiki, et à tous ceux aussi que je n'ai pas cités mais qui se reconnaîtront.

Merci aussi à mes parents, ma sœur, ma famille et amis qui ont toujours été là pour me soutenir et m'écouter durant ces 4 années.

Pour finir, je tenais à remercier une deuxième fois Oleg, non pas sur ses qualités de directeur de thèse cette fois, mais pour son soutien moral, ses qualités humaines et sa compréhension lors des moments difficiles rencontrés, merci à toi Oleg.

Merci à tous,

*A ma fille Marie,
A tous ceux qui me sont chers*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
LA SILICE	4
CHAP. 1- MATERIELS ET METHODES	11
I. MATERIELS ETUDIES	12
A. Les phytolithes de bambous	12
B. Les phytolithes d'autres espèces végétales	17
1. Les prêles (<i>Equisetum arvense</i>)	17
2. Les aiguilles de mélèze (<i>Larix gmelinii</i>)	18
3. Les feuilles d'orme blanc (<i>Ulmus laevis</i> Pall)	21
4. Les graminées (Poaceae)	22
5. Les fougères (<i>Dicksonia squarrosa</i>)	23
6. Extraction des phytolithes	23
7. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à une analyse élémentaire in situ (EDS, Energy Dispersion Spectrometry)	24
C. Les litières végétales	27
II. METHODES MISES EN OEUVRES	29
A. Méthodes appliquées aux phytolithes	29
1. Le surface spécifique (SAA)	29
2. L'attaque sur plaque avec HF/HNO ₃ en salle blanche	29
3. Mesures de solubilités	30
4. Mesures électrocinétiques	32
5. Titrages acido-basiques de surface	35
6. Cinétiques de dissolution	37
B. Méthodes appliquées aux litières	41
1. Dégradation à temps de résidence long dans des réacteurs fermés "batch"	42
2. Dégradation à temps de résidence court dans des réacteurs fermés "batch"	43
3. Dégradation en système ouvert	44
CHAP. 2- CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE PHYTOLITHES DE BAMBOUS (<i>Nastus borbonicus</i>)	45
I. INTRODUCTION	46

II. RESUME EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE: "SURFACE PROPERTIES, SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF BAMBOO PHYTOLITHS"	47
---	----

III. SURFACE PROPERTIES, SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF BAMBOO PHYTOLITHS	48
---	----

CHAP. 3- REACTIVITE DE PHYTOLITHES DE PLANTES TERRESTRES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES..... 62

I. INTRODUCTION	63
-----------------------	----

II. RESUME EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE: "REACTIVITY OF PLANT PHYTOLITHS IN AQUEOUS SOLUTIONS"	64
--	----

III. REACTIVITY OF PLANT PHYTOLITHS IN AQUEOUS SOLUTIONS	65
--	----

CHAP. 4- ETUDE EXPERIMENTALE DES INTERACTIONS DE LITIERES DE PLANTES TERRESTRES AVEC DES SOLUTIONS AQUEUSES..... 102

I. INTRODUCTION	103
-----------------------	-----

II. RESUME EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE: "EXPERIMENTAL STUDY OF TERRESTRIAL PLANT LITTER DEGRADATION WITH AQUEOUS SOLUTIONS"	104
--	-----

III. EXPERIMENTAL STUDY OF TERRESTRIAL PLANT LITTER DEGRADATION WITH AQUEOUS SOLUTIONS	105
--	-----

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 176

I. CONCLUSIONS GENERALES	177
--------------------------------	-----

II PERSPECTIVES	179
-----------------------	-----

TABLE DES FIGURES 182

TABLE DES TABLEAUX 183

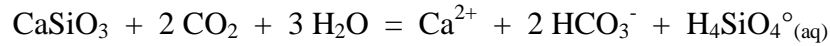
BIBLIOGRAPHIE GENERALE 184

ANNEXE 191

INTRODUCTION GENERALE



On sait depuis les travaux de Walker et al. (1981) et de Berner et al. (1983) que l'altération superficielle des silicates exerce un contrôle important sur la teneur en CO₂ de l'atmosphère et donc sur le climat de la terre au travers de la réaction de Högbom (1894):



Une méthode simple de quantification de la consommation de CO₂ par l'altération des silicates consiste à mesurer la teneur en ions hydrogénocarbonates et/ou en acide silicique dans des rivières, à l'exutoire de bassins versants constitués de roches silicatées (Gaillardet et al. 1999). L'utilisation des teneurs en ions hydrogénocarbonates implique de savoir quantifier la contribution de l'altération des roches carbonatées ainsi que l'apport de la dégradation de la matière organique de la litière des sols et le flux de carbone organique dissous. L'emploi de l'acide silicique, quant à lui, nécessite de connaître le bilan des réactions, au sein des sols et rivières, dans lesquelles intervient cette espèce. Il est bien connu que l'acide silicique est impliqué dans de nombreuses réactions inorganiques de précipitation de phyllosilicates et de minéraux siliceux dont le plus stable est le quartz (Dove, 1996).

Depuis les premiers travaux de Sillén (1961), Mackenzie and Garrels (1966a,b), et Wollast and Mackenzie (1983), de nombreuses études ont été menées dans le but de caractériser le cycle global du silicium. En effet il est bien connu qu'une partie de la silice dissoute produite durant l'altération supergène est utilisée par la biosphère, dans les écosystèmes aquatiques, sous forme de diatomées, d'éponges, de chrysophytes, de radiolaires et de silicoflagellés (Conley et al. 1993). Ces dernières années, un nombre croissant d'études ont montré que les plantes terrestres accumulent et rejettent une proportion significative de silice dissoute issue de l'altération. Conley (2002) a estimé que le flux de silice dissoute des continents vers les océans est minoritaire (5 T mole Si /an) par rapport à la production annuelle de silice fixée sous forme de phytolithes dans les plantes (60-200T mole / an). En se basant sur l'utilisation des rapports Ge/Si, Derry et al., 2002, montrent que le silicium dissous dans la majorité des rivières hawaïennes est contrôlé par les phytolithes. Cependant, l'extrapolation des résultats précédents aux autres écosystèmes terrestres reste à confirmer.

L'idée que la silice dissoute est recyclée par les plantes sur les continents avant son éventuel transfert aux océans à travers les rivières n'est pas nouvelle (Erhart, 1973) mais c'est seulement depuis ces dernières années que des estimations quantitatives la confirment.

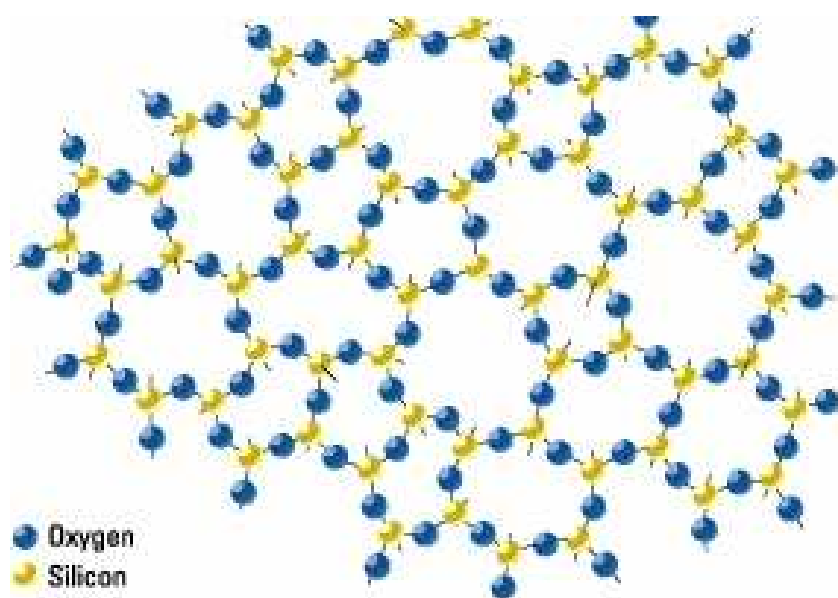
Cependant, le cycle biogéochimique du Si dans les écosystèmes terrestres est moins étudié que dans les systèmes aquatiques, où la chimie de surface et la réactivité de la silice biogène (originaires de diatomées) en milieu marin sont déjà bien définies (Dixit et al., 2001 ; Dixit et Van Cappellen, 2002 ; Van Cappellen et Qiu, 1997 I, II ; Van Cappellen et al., 2002).

En revanche, seulement quelques études ont été conduites sur les forêts tropicales, européennes ou nord américaines (Lucas et al., 1993; Alexandre et al., 1997; Bartoli et Souchier, 1978 ; Bartoli, 1983, 1986; Markewitz and Richter, 1998). Au cours des derniers 60 millions d'années, il apparaît une remarquable concordance dans le temps entre la radiation des diatomées et l'évolution des formations herbacées. Or les formations herbacées sont dans une large majorité accumulatrice en silicium. Il est donc admis que les formations herbacées pourraient fournir à l'océan une plus grande quantité de silicium dissous grâce à une plus grande production de phytolithes, plus facilement altérables que la plupart des minéraux du sol. Les travaux de Bartoli (1981) montrent une solubilité des phytolithes voisine de celle du quartz, donc en mauvais accord avec l'hypothèse d'une plus grande disponibilité de la silice des phytolithes pour les eaux du sol.

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse est donc d'acquérir de nouvelles données expérimentales, combinant plusieurs techniques physico-chimiques complémentaires, sur divers phytolithes d'origines différentes, et sera aussi complété par une étude expérimentale sur la dégradation de litières. Dans cette optique, le plan choisi se décomposera en 4 chapitres.

Dans le chapitre 1 sont présentés les matériaux étudiés ainsi que les techniques mises en œuvre pour caractériser leurs propriétés physico-chimiques (spectroscopie infra-rouge, électrophorèse, titrages surfaciques) et leur réactivité en solution. Le chapitre 2 sera consacré à la présentation de nos résultats sur les propriétés de surfaces, la solubilité et la cinétique de dissolution de phytolithes de bambous. Dans un troisième temps, afin de généraliser à l'ensemble des phytolithes, seront présentées les données acquises sur la réactivité de phytolithes de plantes d'origines variées dans le chapitre 3. Pour finir, et afin de mieux contraindre le cycle biogéochimique du silicium dans les environnements superficiels continentaux, le chapitre 4 sera dédié à l'étude expérimentale de la dégradation de litières de plantes d'origines différentes.

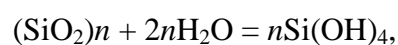
LA SILICE



Le silicium, l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, constitue sous forme de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ la charpente de la silice, l'oxyde le plus répandu à la surface de la terre, et des minéraux silicatés (feldspaths, amphiboles, pyroxènes) qui représentent plus de 75 % des roches exposées à la surface de notre planète.

En effet, le dioxyde de silicium ou silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle, de par ses propriétés cristallographiques, ses modes de genèse, son importance pétrographique où il s'apparente étroitement aux silicates. Dans la quasi-totalité de ses formes, il apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates: une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale SiO_2 . On connaît actuellement huit formes cristallisées de silice anhydre: le quartz, la tridymite, la cristobalite, la coésite, la kéatite, la stishovite, la mélanophlogite, la silice fibreuse W. À l'état amorphe, l'oxyde de silicium existe sous la forme de verre de silice anhydre et sous celle de silice colloïdale hydratée. La plupart de ces différentes silices sont présentes dans la nature. Le quartz, et ses nombreuses variétés, est de très loin l'espèce la plus importante; il est, avec les silicates qu'il accompagne fréquemment, l'un des minéraux majeurs de beaucoup de roches – en particulier des roches éruptives, dans la classification desquelles interviennent l'excès, la saturation ou le déficit en silice. Il existe des relations étroites entre les structures des diverses silices. Toutes les formes sauf une, la stishovite, présentent les mêmes tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ s'associant par leurs sommets comme dans les tectosilicates. Cependant, les modes d'association varient d'une espèce à l'autre, ce qui entraîne des différences dans les densités et les indices moyens de réfraction.

Le rôle minéralisateur de l'eau, soupçonné très tôt par les minéralogistes observant des inclusions fluides dans les cristaux de quartz et l'association à ce minéral de formes hydratées telles que l'opale, a été mis en évidence par les expériences de cristallisation et de transformation polymorphique par voie hydrothermale effectuées, dès le milieu du XIX^e siècle, par Daubrée et Friedel. Il est bien établi maintenant que la silice se dissout dans l'eau sous la forme de la molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$, acide monosilicique ou orthosilicique, peu dissocié (plus faible que l'acide carbonique), selon la réaction de dépolymérisation:



La teneur en Si(OH)_4 de la solution croît en fonction du temps, pour atteindre une valeur limite qui correspond au taux de saturation; les vitesses de dissolution sont beaucoup plus faibles pour les formes cristallisées que pour la silice amorphe et dépendent en outre de la granulométrie du matériau. La solubilité de la silice amorphe, qui est de 0,140 g/l (140 ppm) à 25 °C, dépend peu du pH tant que celui-ci demeure inférieur à 9; au-dessus de cette valeur, la molécule Si(OH)_4 se dissocie en ions tels que $[\text{SiO(OH)}_3]^-$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ et H^+ , et l'équilibre de dépolymérisation est fortement déplacé: la solubilité s'accroît de façon exponentielle. Lorsque le titre pondéral en silice monomoléculaire dépasse la saturation pour un pH donné, la solution devient instable: il se forme des composés condensés (dans l'ordre de condensation déshydratante, acides oligosiliciques, sols, gels, polymères solides), jusqu'à ce que la teneur en Si(OH)_4 retombe à 140 ppm. Cette évolution est réversible: par dilution du liquide, ou par relèvement de son pH, on provoque l'hydrolyse des composés condensés avec retour à l'état monosilicique.

Dans les eaux naturelles, la teneur en silice – essentiellement libérée par l'hydrolyse des silicates – est très inférieure au taux de saturation; elle varie entre 1 et 35 ppm. La solubilité de la silice augmente avec la température et ses réactions avec d'autres ions en solution (Al^{3+} , Mg^{2+} ...) peuvent donner naissance à des gels mixtes (par exemple, allophanes) et, dans certaines conditions, à des silicates de néoformation comme ceux des argiles.

Avant son transfert aux eaux de surface, l'acide silicique dissous dans les solutions interstitielles des sols peut être piégé par les racines des plantes, et stocké dans un premier temps sous forme de gel de silice. Ensuite, par dessiccation progressive liée à la transpiration du végétal, il va précipiter dans les cellules des tissus aériens sous forme de particules d'opales biogènes (silice hydratée amorphe, $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$), ou silice biogène, micrométriques appelées phytolithes (pierres de feuille). Le cheminement du silicium des racines jusqu'aux tissus aériens se fait de manière passive en association avec le flux de sève (Sangster, 1970 ; Robert et al., 1973), et l'accumulation du silicium dans les plantes pourrait se résumer au fait que l'anion silicaté soluble, parvenu au niveau des vacuoles des cellules épidermiques des feuilles, s'associe avec des protéines pour se fixer finalement sur une trame polysaccharidique (callose ou cellulose) (Sangster, 1970 ; Robert et al., 1973).

La taille des phytolithes est généralement inférieure à 100 μm et sont classifiés comme opale de type A d'après leurs diagrammes de diffraction aux rayons X (Jones and Segnit,

1971), et comme opale de type AG d'après leur morphologie sphérolitique (Langer and Flörke, 1974, Bartoli, 1981). Une nomenclature des différentes morphologies des phytolithes a été établie car, étant des corps tri-dimensionnels, les phytolithes peuvent posséder plusieurs formes identifiables (Mulholland and Rapp, 1992).

Sur les microphotographies suivantes obtenues au microscope électronique à balayage (MEB), nous pouvons en effet constater les morphologies variées de phytolithes étudiés au cours de cette thèse :

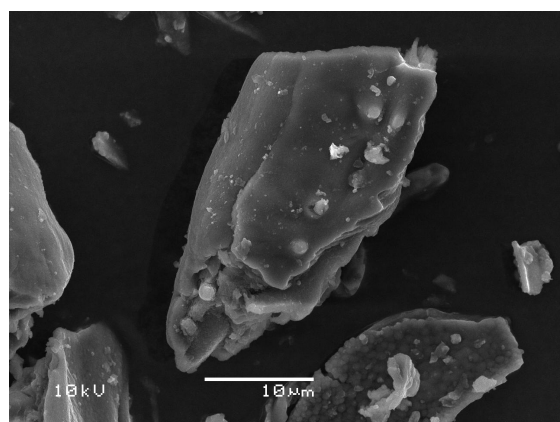


Figure 1 : *Equisetum arvense*

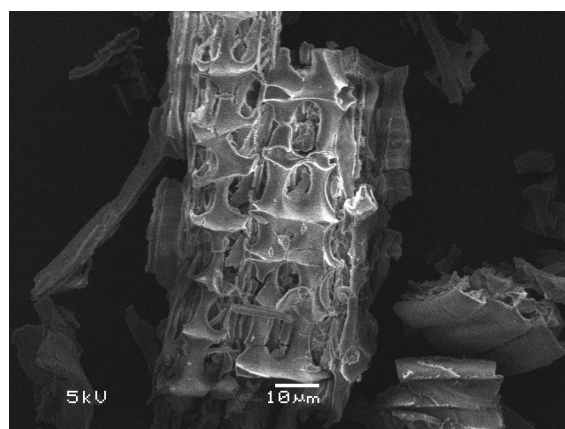


Figure 2 : *Larix gmelinii*

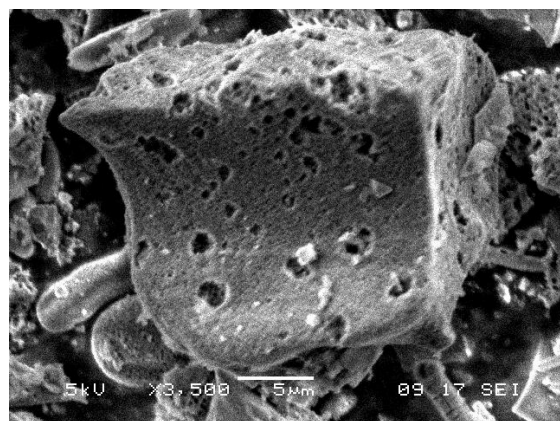
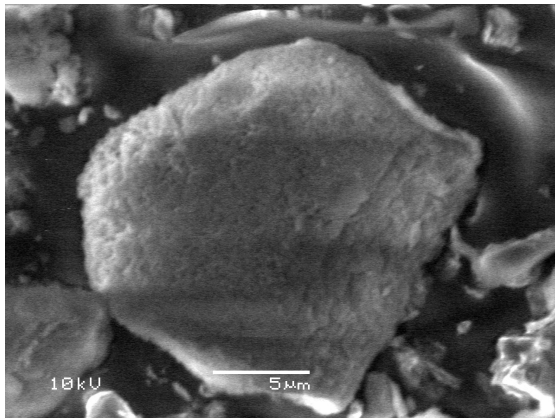
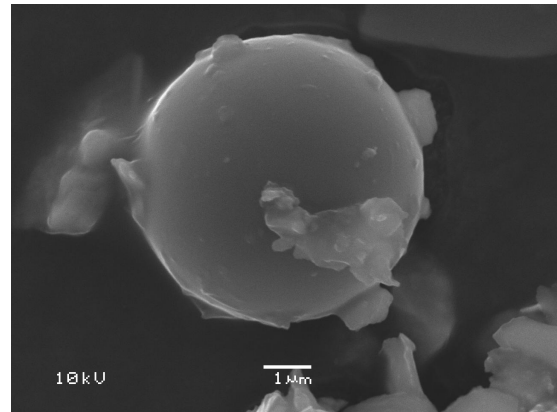


Figure 3 : *Nastus borbonicus*



Figure 4 : *Ulmus Laevis* Pall.

Figure 5 : *Pinus laricio*Figure 6 : *Betula pubescens*

Il est intéressant de noter que les études menées sur les plantes ont démontrées que la présence dans les plantes de silice biogène est une nécessité biologique (Epstein, 1994). En effet, en absence de silicium (Si), les plantes ont généralement une structure plus faible que les plantes riches en Si, appelées plantes bio-accumulatrices de silicium, mais aussi des anomalies en terme de croissance, de développement, de viabilité, de reproduction et sont plus sujettes au stress biotique et abiotique (Epstein, 1999). Depuis quelques années d'ailleurs, la recherche dans le domaine de l'agriculture s'intéresse de plus en plus au rôle du silicium dans la santé des plantes et dans la productivité des sols (Datnoff et al, 2001).

Le rôle du silicium dans les plantes est analogue à celui de la lignine dans le sens où c'est un composant structural résistant à la compression au sein de la paroi cellulaire du végétal, jouant aussi un rôle important sur la croissance en hauteur de la plante et favorisant ainsi la réception de l'énergie lumineuse par le végétal (Raven, 1983).

Les plantes terrestres peuvent contenir de 1 à plusieurs pourcents de silicium en poids sec et même jusqu'à 10 % et plus pour certaines plantes graminées de région humides (Epstein, 1994). Blecker et al. (2006) ont aussi déterminé des valeurs moyennes en Si pour plusieurs espèces de plantes ayant des tailles différentes, qui sont en accord avec celles données par Piperno (1988) et Epstein (1999) dans des études antérieures (environ 1 à 3%), et qui sont représentées dans le tableau 1 suivant :

	Sites à herbes courtes	Sites à herbes mixtes (courtes et hautes)	Sites à herbes hautes
Espèces	<i>Bouteloua gracilis</i> , <i>Buchloë dactyloides</i> , <i>Aristada longiseta</i> , <i>Carex sp.</i> , <i>Agropyron smithii</i>	<i>Bouteloua gracilis</i> , <i>Buchloë dactyloides</i> , <i>Festuca sp.</i> , <i>Poa sp.</i> , <i>Schizachyrium scoparium</i>	<i>Andropogon gerardii</i> , <i>Koeleria macrantha</i>
% Si, en poids sec	2,4 ± 0,41% à 3,0 ± 0,28%	2,2 ± 0,20% à 3,6 ± 0,47%	1,7 ± 0,15% à 2,1 ± 0,17%

Tableau 1. Pourcentage de Silicium en poids sec pour différentes espèces de plantes en fonction de leur taille (d'après Blecker et al., 2006).

La teneur moyenne en silicium dans les phytolithes de plantes, d'après Blecker et al. (2006), est de 39.7% en poids sec.

Une fois le végétal mort, ces phytolithes, sont ensuite libérés par dégradation des matières organiques dans les litières et peut être ensuite transférés aux sols ou évacués par voies aériennes ou hydrographiques (Bartoli, 1981; Piperno, 1988).

Ce cycle biogéochimique du silicium en milieu terrestre est représenté sur la figure 7 qui suit :

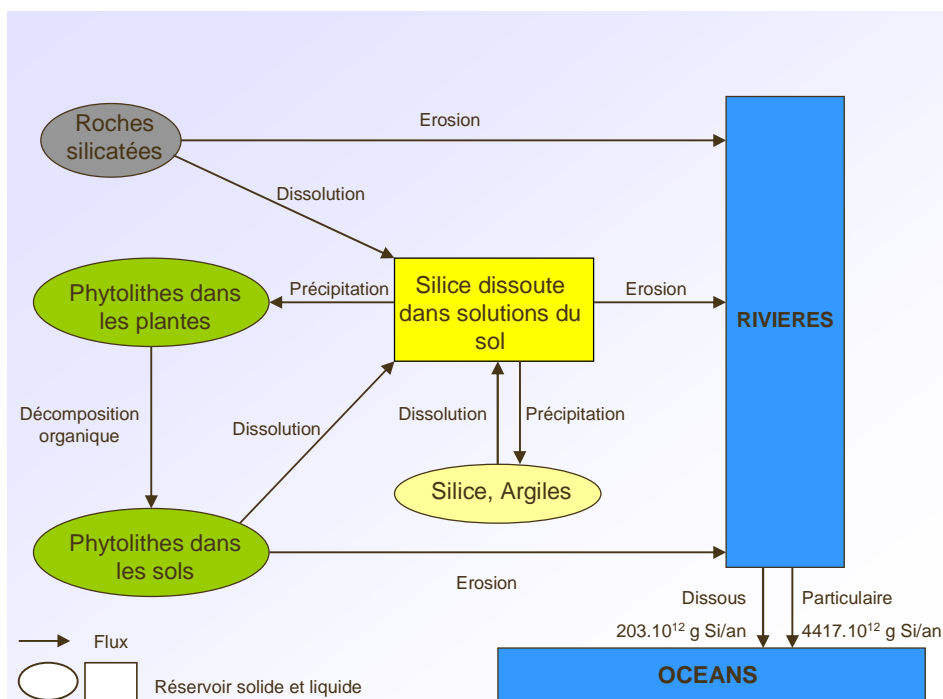


Figure 7 : Cycle biogéochimique du silicium en milieu terrestre (Meunier et al, 2001).

Ainsi, Alexandre et al. (1997) ont pu montrer que dans les latosols de Dimonika (Congo) la dissolution des phytolithes contribue 3 fois plus que la dissolution des minéraux silicatés non biogéniques aux flux de silice dissoute exportés hors du profil d'altération, tandis que Meunier et al. (1999, 2001) ont trouvés dans les andosols de l'île de la Réunion des accumulations de silice biogène de 15 cm d'épaisseur formés à la suite d'incendies de forêts de bambous.

Ces résultats montrent, contrairement aux idées généralement admises, que le recyclage du silicium de la lithosphère par les plantes ne peut pas être négligé lors de l'établissement des bilans de l'altération météorique. La quantification de ce recyclage est actuellement limitée par l'absence de données physico-chimiques de base - solubilité, cinétique de dissolution, propriétés surfaciques - sur les phytolithes, mais aussi sur les litières de plantes, dont le rôle de celles-ci dans le contrôle des vitesses et des produits de l'altération a été montré par Lucas (2001), afin de déterminer si le silicium relargué dans les solutions de sols lors de la dégradation du végétal provient des phytolithes ou bien de la matière organique.

CHAPITRE 1

Matériels et Méthodes

I. MATÉRIELS ETUDIÉS

A. Les phytolithes de bambous

Pour rappeler brièvement, les phytolithes sont formés par migration et précipitation dans les tissus aériens des végétaux de la silice aqueuse présente dans les solutions interstitielles des sols, et généralement, suite à la dégradation du végétal sont libérés et transférés aux sols. Les phytolithes étudiés dans la première partie de cette étude proviennent d'un horizon riche en phytolithes de 15 centimètres d'épaisseur, situé au niveau de la face ouest du volcan « le Piton des Neiges » sur l'île de La Réunion, formé il y a environ 3800 ans à la suite d'intenses feux de forêts essentiellement peuplées de bambous (Meunier et al., 1999). Ces phytolithes ont été prélevés à une profondeur de 20cm au sein d'un horizon M d'andosols largement représenté par des débris de feuilles et de tiges de bambous (*Nastus borbonicus*) comme ont pu le décrire Meunier et al. (1999). Le site et l'horizon d'échantillonnage sont représentés sur la figure 8 suivante,

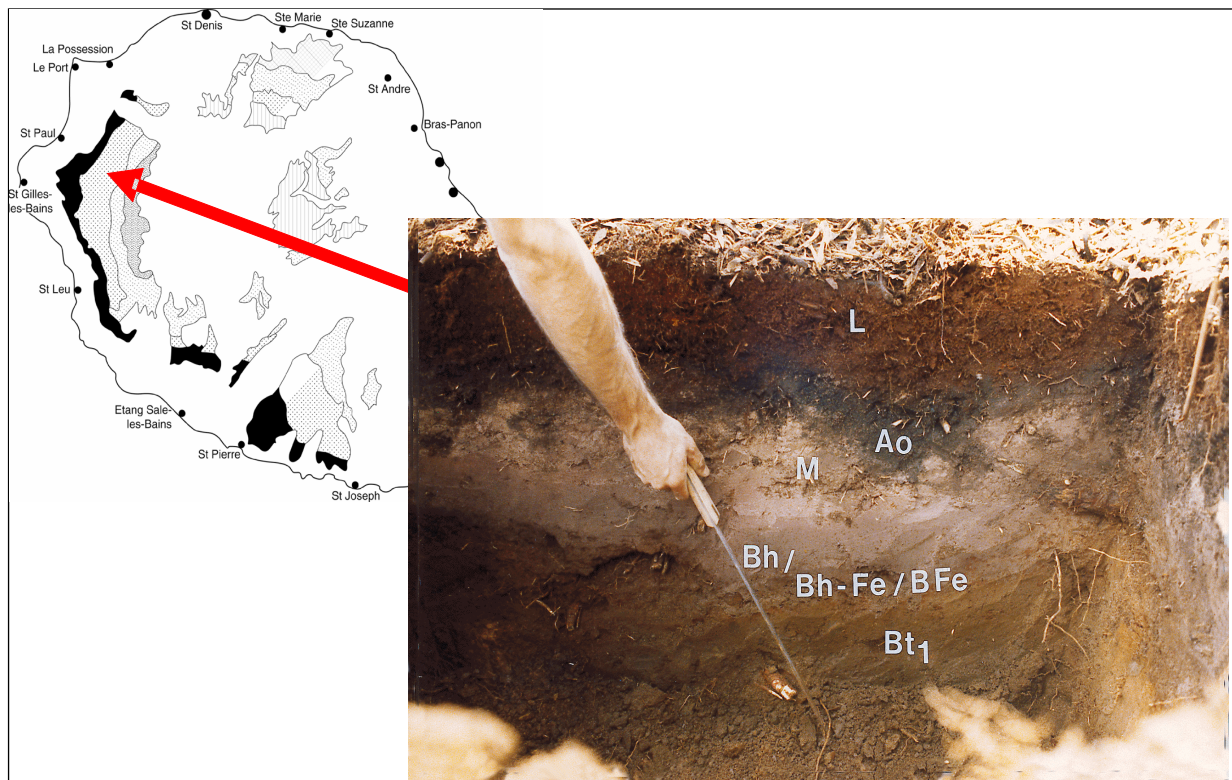
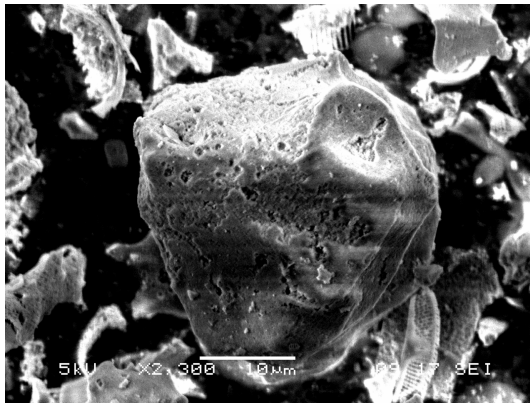


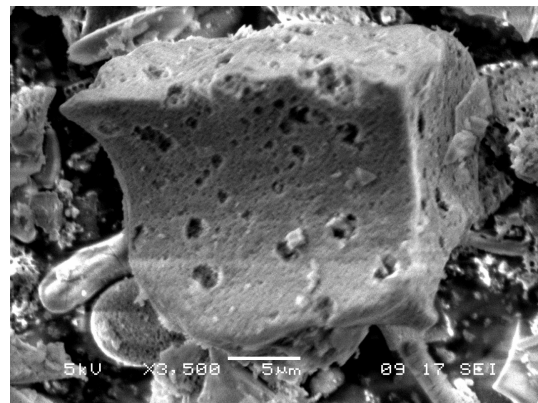
Figure 8. Site d'échantillonnage des phytolithes de bambous (d'après Meunier et al. 1999)

Les phytolithes frais ont été extraits à partir de bambous contemporains de l'île de La Réunion en appliquant la méthode sèche de Kelly (1990) consistant à laver les feuilles, tiges et racines du végétal dans de l'acide chlorhydrique à 1 mole par litre (HCl 1N) et de les chauffer dans un four durant 6 heures à 450°C.

Ces phytolithes prélevés dans le sol ont une taille pouvant aller de 2 à 60 µm, d'après les observations au MEB (Microscope Electronique à balayage) visibles sur les figures 9 A et B, et sont principalement composés de silice (~ 92 % en poids), d'eau (~ 6 % en poids) avec un peu de carbone (1.7%) et des traces d'aluminium (0.04%) et de fer (0.08%) (Meunier et al., 1999). Ils ont été ensuite tamisés afin de séparer les particules inférieures à 50 µm des débris végétaux grossiers.



A



B

Figure 9 A et B. Microphotographies de phytolithes de «sol»

Dans cette première partie, trois types de phytolithes de bambous ont été étudiés : des phytolithes de « sol »; « chauffés » et « frais », représentés dans le tableau 2 suivant.

Type de phytolithes	Origine	Traitement	SSA, m ² /g	Type d'expérimentations
Sol	litière de bambou	nul	5,18	solubilité, électrophorèse, cinétiques de dissolution, DTG, DRIFT, XPS, SEM
Chauffés	litière de bambou	chauffés à 450°C	6,51	Titration surfacique, électrophorèse, cinétiques de dissolution, DTG, DRIFT, XPS
Frais	bambou frais	lavage HCl 1N + Chauffage à 450°C	159,5	électrophorèse, cinétiques de dissolution

Tableau 2. Types de phytolithes de bambous étudiés. SSA = Specific Surface Area. (surface spécifique)

Pour éviter la destruction de leur fine structure, les phytolithes de « sol » n'ont subi aucun traitement après leur extraction du sol. Ces phytolithes ont été utilisés dans la plupart des expérimentations de cette étude. Les phytolithes « chauffés » ont été obtenus par chauffage des phytolithes de « sol » à 450°C durant 6 heures pour détruire la matière organique par combustion. Les phytolithes « frais » ont été extraits de bambous contemporains (*Nastus borbonicus*) (Meunier et al., 1999). Les surfaces spécifiques de ces phytolithes ont été déterminées par porosimétrie à l'azote à partir de la théorie BET, qui sera expliquée ultérieurement, et sont respectivement de 5.2 ± 0.1 , 6.5 ± 0.1 et 159.5 ± 0.1 m²/g pour les phytolithes de « sol », « chauffés » et « frais ». La raison principale pour ces grandes différences de surfaces spécifiques entre ces trois types de phytolithes serait la disparition des fines structures des échantillons et des fines parois cellulaires couvertes par la silice de par l'âge des phytolithes et de la dissolution partielle pendant les plusieurs centaines d'années de stockage dans le sol. D'un autre côté, les phytolithes « frais » ont été préparés par broyage des feuilles et tiges de bambous ce qui pourrait aussi diminuer la taille des particules comme cela a été confirmé par les observations au MEB (Microscope Electronique à Balayage).

L'analyse thermique pondérale, DTG (Differential Thermal Gravimetry), des phytolithes de «sol» montrent qu'ils présentent une perte de masse similaire (~ 6 % à 50°C) à la silice amorphe (acide silicique Baker, SiO₂ 2.2H₂O) correspondant au départ de l'eau non structurale. Ces analyses DTG des phytolithes de « sol » et de la silice amorphe Baker sont représentées respectivement sur les Figures 10 et 11 qui suivent.

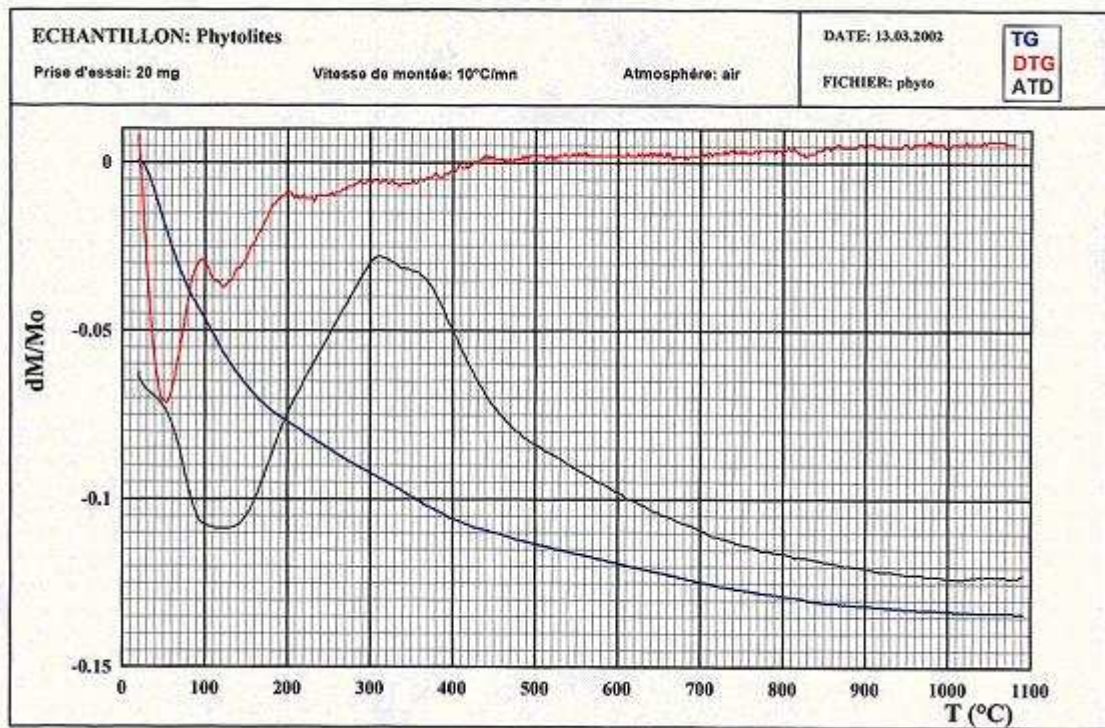


Figure 10. Analyse thermique pondérale (DTG) des phytolithes de « sol »

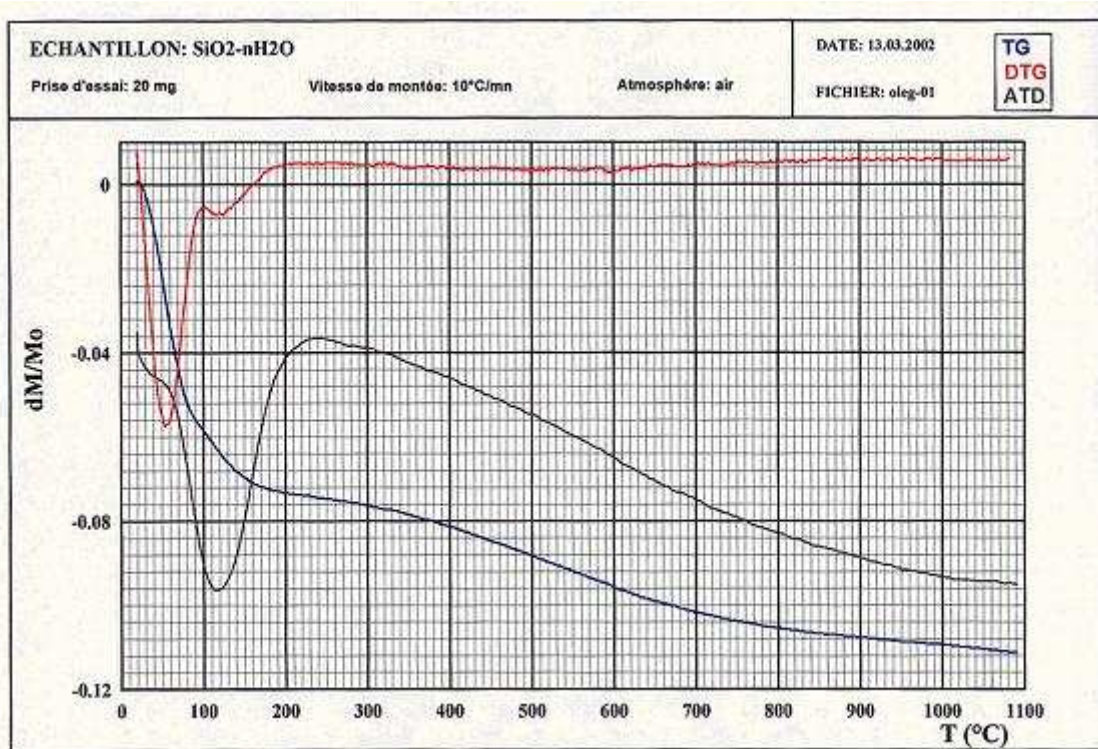


Figure 11. Analyse thermique pondérale (DTG) de la silice amorphe Baker

L'analyse infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed) des phytolithes de « sol » et des phytolithes « chauffés » révèle des spectres similaires pour les deux types de phytolithes bien que les bandes des groupes carbonés aliphatiques à 2960, 2925 et 2850 cm^{-1} disparaissent à la suite du traitement thermique. Les bandes de vibration des liaisons SiOH, hydroxyles, (3350 et 1630 cm^{-1}) et celles des liaisons Si-O-Si à 1092, 952 et 799 cm^{-1} , aussi présentes sur la silice amorphe, ont été détectées sur l'ensemble des échantillons. Ces spectres sont représentés sur la Figure 12 avec le spectre des phytolithes de « sol » noté F-0 (rose) et celui des phytolithes « chauffés » noté F-1 450°C (vert). Comme pour les études précédentes (i.e., Koretsky et al., 1997), la présence de groupements de liaison H-OH a été déterminée après le chauffage à 450°C, bien que l'identification de ces groupes, comme groupements surfaciques double ($>\text{Si}(\text{OH})_2$), simple ($>\text{Si}(\text{OH})$) ou résiduel ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}$) n'a pas été possible.

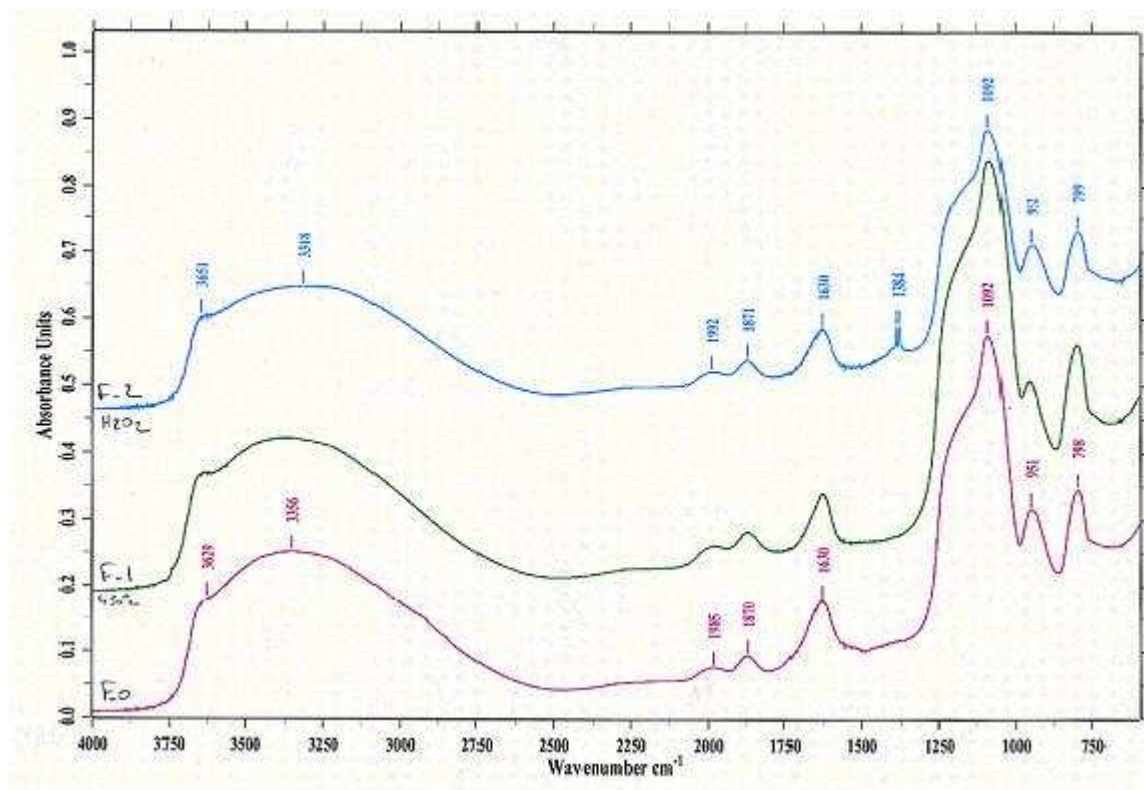


Figure 12. Analyse infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT) des phytolithes de « sol » (spectre rose), des phytolithes « chauffés » (spectre vert) et des phytolithes attaqués à l'eau oxygénée H_2O_2 (spectre bleu)

Dans le but de caractériser la composition de surface des phytolithes, la spectroscopie de photoélectrons –X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) a été utilisée. Cette méthode, connue aussi sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), consiste à analyser l'énergie des photoélectrons émis par la surface d'un solide sous l'effet de rayons X dans le but ensuite de déterminer l'analyse chimique et le statut chimique des éléments de la surface du solide. En raison de la profondeur superficielle de pénétration du faisceau de rayons X dans le matériel (jusqu'à 10 nm), cette technique permet d'analyser quantitativement la surface des phytolithes sans interférences avec le reste du solide. Les phytolithes de « sol », « chauffés » et « chauffés + broyage » ont été analysés par XPS dans le but d'observer des contrastes de composition de surface entre eux. L'instrument utilisé est un spectromètre ESCALAB VG 220i-XL avec comme source d'excitation une radiation de rayon X K_{α} Mg jumelée, à une puissance de 200 W. La reproductibilité des rapports atomiques mesurés pour les surfaces des phytolithes a été supérieure à 10% ce qui a permis la mesure quantitative des concentrations en surface de carbone, oxygène et silicium.

B. Les phytolithes d'autres espèces végétales

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude de plusieurs types d'espèces de plantes représentatives et très répandues contenant des phytolithes en proportions significatives, et se trouvant sous des conditions climatiques et sols différents. Les végétaux sélectionnés ont été prélevés en fin de cycle, c'est-à-dire à leur stade mature avant leur mort ou leur chute (à l'hiver) car c'est à ce stade où en principe ils ont incorporé le maximum d'éléments chimiques. En effet, les végétaux se chargent du printemps à l'automne, par l'intermédiaire des racines, en différents éléments, qui seront par la suite relargués dans le sol, au cours de leur décomposition.

1. Les prêles (*Equisetum arvense*)

C'est une plante vivace, typique des sols humides et sablonneux d'Europe, d'Afrique du nord et du nord de l'Asie, existant depuis 250 millions d'années. C'est une plante primitive dont on sait qu'elle est bio accumulatrice de silicium.

Pour cette étude, elles ont été ramassées sur les bordures de la Garonne près de Toulouse (Sud-ouest de la France). Quelques échantillons de prêles à leur stade précoce ont aussi été prélevés pour d'éventuelles analyses des solutions contenues dans leurs tiges creuses typiques à ce stade de leur croissance. Les stades matures et précoces des prêles récoltées sont représentés sur les photographies des figures 13 et 14 qui suivent :



Figure 13. Prêle au stade mature



Figure 14. Prêle au stade précoce

2. Les aiguilles de mélèze (*Larix gmelinii*)

Les mélèzes sont des arbres du genre *Larix* originaires des régions tempérées en altitude de l'hémisphère nord. Ils font partie de la famille des Pinacées. Ils atteignent facilement 20-45 mètres de haut.

Les aiguilles de mélèzes étudiées sont de l'espèce *Larix gmelinii* et ont été collectées en Russie dans la région du Poutorana, en septembre 2005, au moment de leur chute. Le plateau de Poutorana situé au sud de la péninsule Taïmyr (Figure 15) est composé de couches de basaltes d'épaisseur supérieure à 2 Km qui se développent sur un territoire de 250000 Km². La précipitation annuelle varie entre 470 et 670 mm (580 mm en moyenne) avec 30% de neige. En août, les précipitations pendant 3-4 jours consécutifs peuvent atteindre 50 mm. La température moyenne en hiver est de - 44°C et en juillet de + 14°C. Le permafrost est présent

sur tout le territoire et son épaisseur est comprise entre 80-150 m en fond de vallée et 300-400 m sur le plateau. En été, la surface est dégelée jusqu'à 0.3-0.8 m de profondeur.



Figure 15. Géographie de la région sibérienne. Le site d'étude est le Poutorana, qui est repéré sur la carte par un cercle.

Du fait de la sévérité du climat, le processus de formation des sols est encore à son début. Il semble que l'altération physique domine l'altération chimique; toute la partie supérieure du plateau est représentée par des roches vierges et des pierres couvertes par les lichens avec moins de 1% de végétation supérieure comme les arbres et les arbustes.

Parmi les arbres, le mélèze (*Larix Gmelinii*) est largement dominant sur les pentes et les fonds de vallées jusqu'à 750-800 m d'altitude (Figure 16).



Figure 16. Les mélèzes (*Larix Gmelinii*) dominant la végétation sur les pentes du Poutorana.

Les mélèzes appartiennent à la famille du pin et présentent une caractéristique inhabituelle chez les conifères puisqu'ils perdent leur feuillage: leurs feuilles souples en aiguilles, réunies en bouquets denses (Figure 17), tombent à l'automne et de nouvelles feuilles n'apparaissent pas avant le printemps suivant.



Figure 17. Photographie représentant le feuillage du mélèze avant la chute des aiguilles en automne.

3. Les feuilles d'orme blanc (*Ulmus laevis* Pall.)

Les ormes sont des arbres du genre *Ulmus* et ont un feuillage caduc avec des feuilles alternées, simples, et dentelées. Les feuilles récoltées (Figure 18) proviennent d'un orme blanc tricentenaire (*Ulmus laevis* Pall.) de la réserve naturelle d'Askania-Nova en Ukraine (Figure 19) située dans la steppe de Tavriya et ont une forme ovale avec une taille ne dépassant pas les 10 cm. Cette espèce d'orme, originaire d'Europe centrale et orientale, peut atteindre jusqu'à 30 mètres de hauteur. Le substrat sur lequel se trouvait l'orme est composé de schistes carbonatés.



Figure 18. Feuilles d'orme blanc (*Ulmus laevis* Pall.)



Figure 19. Localisation de la réserve naturelle d'Askania-Nova en Ukraine

4. Les graminées (*Poaceae*)

Quatre espèces de plantes de la famille des graminées (ou poacées) ont été étudiées et ont toutes été prélevées en Mongolie et dans la plaine de Russie centrale. Ces espèces sont : 1) *Agropyron fragile* (ou herbe sibérienne de blé), caractéristique des plaines d'Europe orientale (Sibérie et Mongolie notamment); 2) *Agropyron desertorum* (ou herbe groupée de blé) dont le système racinaire est adapté aux milieux arides avec une bonne pénétration en profondeur ; 3) *Festuca valesiaca* (ou fétuque du Valais), caractéristique des milieux secs et chauds ; et 4) *Elytrigia repens* (ou chiendent commun, mais aussi appelé blé rampant), possédant de puissants rhizomes et poussant dans les prairies, pelouses, bois,...

Ces quatre espèces sont représentées sur les photographies de la Figure 20.



A/ *Agropyron fragile*



B/ *Elytrigia repens*



C/ *Agropyron desertorum*



D/ *Festuca valesiaca*

Figure 20. Photographies des plantes étudiées, A/ *Agropyron fragile*; B/ *Elytrigia repens*; C/ *Agropyron desertorum*; D/ *Festuca valesiaca*

5. Les fougères (*Dicksonia squarrosa*)

Une espèce de fougère a aussi été étudiée dans ce travail, il s'agit de *Dicksonia squarrosa*. Les feuilles ont été ramassées au mois de janvier dans le parc National situé dans la partie centrale de l'île du Sud (pays de Jade) de Nouvelle-Zélande. Le mois de janvier correspondant au milieu de l'été dans cette région du globe. Ces fougères, caractéristiques de la région, sont de grande taille et ressemblent à de véritables arbres. Des photographies de *Dicksonia squarrosa* sont représentées sur la Figure 21.



Figure 21. Photographies de l'espèce *Dicksonia squarrosa* de Nouvelle-Zélande.

6. Extraction des phytolithes

Les phytolithes des végétaux décrits dans les sections 1, 2, 3 et 5 précédentes ont été extraits du matériel végétal à partir d'une méthode de calcination sèche (dry ashing method) adaptée de celle de Parr et al, 2001a, b (En ce qui concerne les phytolithes de graminées, section 4 précédente, ils ont été fournis gracieusement par Dr. N.K. Kisileva, Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Science). Cette méthode utilise un four, de l'acide chlorhydrique (HCl) à 10% et de l'eau oxygénée (H₂O₂) à 15% pour respectivement brûler, détruire les carbonates et la matière organique. Elle consiste en plusieurs étapes bien

distinctes qui sont : 1) Laver le matériel végétal à l'eau ultra pure Milli-Q, le faire sécher dans une étuve à 50°C et le broyer durant 3 min. à l'aide d'un broyeur en agathe ; 2) Transférer le matériel dans des creusets et chauffer à 500°C pendant 8 heures ; 3) Sortir les creusets du four et transférer le contenu dans des tubes en polypropylène (0.2g par tubes) ; 4) Ajouter 10 mL d'HCl à 10 % dans chaque tube ; chauffer dans un bain-marie à 70°C pendant 20 min. ; 5) Centrifuger à 3500 trs/min. pendant 5 min. et vider la phase liquide ; 6) Rincer avec de l'eau ultra pure Milli-Q, centrifuger à nouveau à 3500 trs/min. pendant 5 min. et vider la phase liquide ; 7) Ajouter 10 mL d' H₂O₂ à 15% ; chauffer dans un bain-marie à 70°C pendant 20 min. ; 8) Centrifuger à 3500 trs/min. pendant 5 min. et vider la phase liquide ; 9) Rincer avec de l'eau ultra pure Milli-Q, centrifuger à nouveau à 3500 trs/min. pendant 5 min. et vider la phase liquide. (à répéter deux fois) 10) Sécher à 50°C pendant 48 heures dans une étuve.

Les masses mises en jeu dans ce protocole d'extraction ayant été mesurées, ont permis de déterminer les pourcentages de cendres restantes après le passage au four et de biomasse restante après l'attaque HCl/H₂O₂ qui sont reportés dans le tableau 3.

La surface spécifique, mesurée par adsorption d'azote en utilisant la méthode BET (décrite ultérieurement), a été déterminée pour tous les phytolithes extraits et les résultats obtenus sont également reportés dans le tableau 3.

7. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplée à une analyse élémentaire in situ (EDS, Energy Dispersion Spectrometry)

Les phytolithes de tous ces végétaux ont ensuite été observés au MEB afin de caractériser leur morphologie et leur topographie, et ont aussi été analysés par EDS, correspondant à une spectrométrie X à sélection d'énergie, qui permet une analyse quantitative des éléments présents dans le micro volume excité des phytolithes. L'avantage de l'analyse EDS est qu'elle est très rapide car il ne faut que 100 secondes pour analyser le spectre complet des éléments.

L'analyse EDS des phytolithes a permis de constater que le protocole d'extraction des phytolithes du matériel végétal est efficace et que la biomasse restante n'est composée essentiellement que de silicium et d'oxygène avec parfois pour certains, quelques éléments en traces (Al, Ti, ...).

Les microphotographies obtenues par le MEB pour ces phytolithes sont représentées sur les figures 22 à 28.

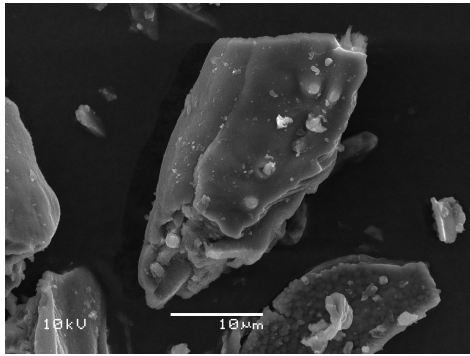


Figure 22. *Equisetum arvense*

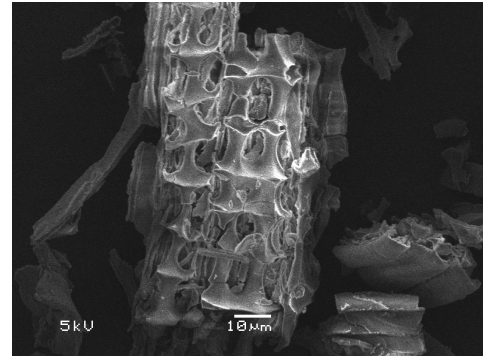


Figure 23. *Larix gmelinii*

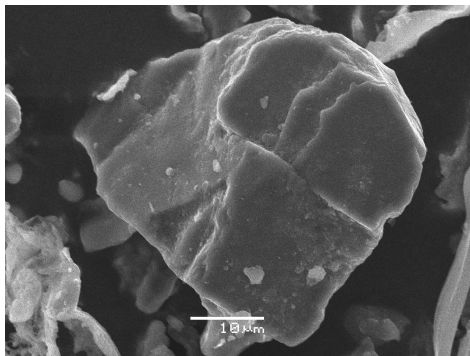


Figure 24. *Ulmus laevis* Pall.

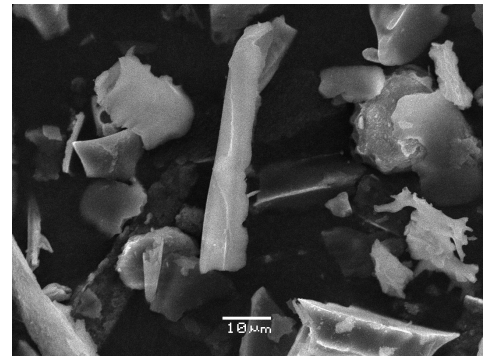


Figure 25. *Agropyron fragile*

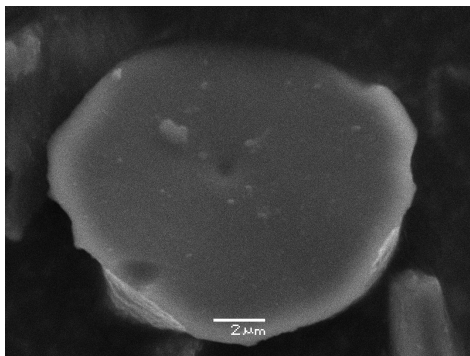


Figure 26. *Elytrigia repens*

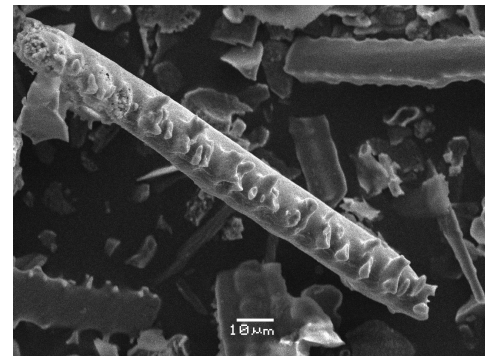


Figure 27. *Agropyron desertorum*

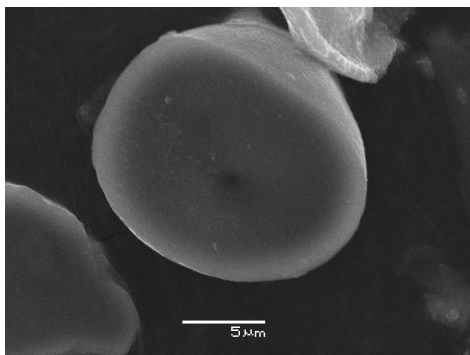
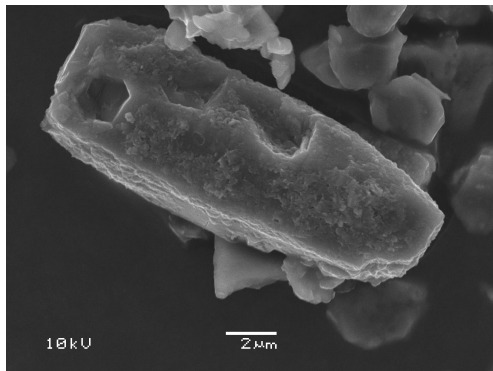
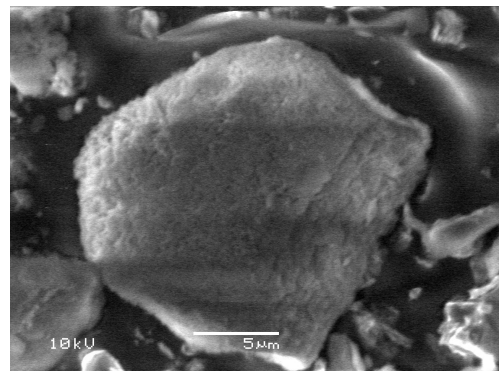


Figure 28. *Festuca valesiaca*

La présence d'éléments en traces dans ces phytolithes révélée par l'analyse EDS implique la nécessité de procéder à un dosage précis de ces éléments par ICP-MS Agilent (Spectromètre de masse couplée à une torche à plasma), permettant de faire une analyse chimique de l'ordre du ppb ($\mu\text{g/L}$). Pour ce faire, une attaque HF/HNO₃ en salle blanche est nécessaire au préalable pour la préparation dans des conditions stériles des échantillons à analyser. Cette méthode, expliquée dans le détail un peu plus loin, a été appliquée sur les phytolithes de prêle, d'aiguilles de mélèzes, de feuilles d'orme et de fougère. Les résultats acquis sont reportés dans le tableau 3.

On pourra noter toutefois que l'extraction de phytolithes à partir de feuilles de bouleau (*Betula pubescens*) et d'aiguilles de pin Laricio (*Pinus laricio*) a été faite, mais la biomasse restante à la fin de l'extraction étant trop faible, seules des observations au MEB ont pu être réalisées. Les microphotographies des phytolithes de ces deux espèces sont représentées sur les Figures 29 et 30.

Figure 29. *Betula pubescens*Figure 30. *Pinus laricio*

Phytolithes extraits	% de cendres dans la litière	% de phytolithes dans la litière	Taille moy., μm	Surface spéc., m^2/g	Al, ppm	Fe, ppm	Mn, ppm	Ti, ppm	Mg, ppm	Ca, ppm	K, ppm	Na, ppm	P, ppm	Zn, ppm	Sr, ppm
Prêle	22,74	14,07	40	92,8	594	303	10	32	95	477	371	66,6	9,9	13	2,17
Aig. mélèze	5,90	3,39	50	195,4	1207	800	236	127	553	1172	1546	182	33,1	50,2	21,3
F. orme	13,29	3,75	40-50	121,0	5265	992	23	471	401	738	3541	1154	156	13	16,8
Fougère	14,90	12,20	40	315,9	4513	1883	164	553	592	1019	1921	1750	22,4	21,9	13,2

Tableau 3. Récapitulatif des caractéristiques des phytolithes extraits dans ce travail.

C. Les litières végétales

La troisième partie de ce travail portera sur l'étude expérimentale de la dégradation de plusieurs litières végétales différentes : Des litières de prêles (*Equisetum arvense*), d'aiguilles de mélèze (*Larix gmelinii*) et de feuilles d'orme (*Ulmus laevis* Pall.), dont les origines sont décrites respectivement dans les sections I-B-1, I-B-2 et I-B-3, mais aussi des litières d'aiguilles de pin Laricio (*Pinus laricio*), provenant de Meurthe-et-Moselle (54 ; Nord-Est de la France) et fournies par Mr Gérard de l'INRA de Nancy, et des litières de feuilles de bouleau (*Betula pubescens*) récoltées dans les Hautes-Pyrénées (65 ; Sud de la France).

Afin que la dégradation de ces litières soit la plus réaliste possible, c'est-à-dire qu'elle soit la plus représentative de ce qui se passe dans le milieu naturel, la matière organique a été prélevée à l'automne, juste avant la chute sur le sol comme cela a été expliqué dans la section I-B.

L'étude de la dégradation de ces litières a pour but de quantifier le relargage des éléments chimiques dans le sol par ces litières au cours du temps en fonction de plusieurs facteurs comme la température ou le pH.

Pour cela, les litières ont subi un prétraitement. En effet, elles ont été préalablement triées manuellement pour enlever les éventuels débris étrangers ou insectes puis lavées à l'eau ultra pure Milli-Q, dans le but de retirer les impuretés, et ont été séchées dans une étuve à 50°C pendant 48 heures. Pour finir elles ont été broyées durant 3 min dans un broyeur automatique en agathe (à noter que une partie de litière d'aiguille de mélèze a aussi été broyée durant 30 minutes). Dans le cadre de certaines expérimentations, la litière broyée a été stérilisée dans un autoclave à 115°C durant 30 minutes.

La surface spécifique de certaines de ces litières broyées a aussi été mesurée par la méthode BET sous adsorption d'azote (N₂) après un dégazage allant de 20 à 72 heures à 85°C et sont reportées dans le tableau 4 qui suit :

Litière	Durée broyage, min.	Surface spécifique, m ² /g
Aiguilles mélèze	3	2,70
Aiguilles mélèze	30	3,23
Aiguilles mélèze	Sans broyage	2,12
Prêle	3	3,33
Feuilles orme	3	2,34

Tableau 4 : Surfaces spécifique de litières déterminées par adsorption de N₂ (méthode BET)

II. METHODES MISES EN ŒUVRES

A. Méthodes appliquées aux phytolithes

1. La surface spécifique (SSA)

La surface spécifique des phytolithes a été déterminée par porosimétrie à azote à partir de la théorie BET. La porosimétrie à azote permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé à la surface des particules. La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet quant à elle, à partir des résultats de la porosimétrie à azote, de déterminer la surface spécifique des particules analysées. Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à -196°C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 . Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression P elle-même. La courbe représentant les rapports P_1/P_0 , P_2/P_0 ... en fonction des volumes d'azote injectés V_1 , V_2 ... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique de l'échantillon.

2. L'attaque sur plaque avec HF/HNO₃ en salle blanche

Cette attaque est nécessaire afin de permettre l'analyse des éléments en traces contenus dans les phytolithes car d'une part la salle blanche étant stérile, toute contamination ou pollution est évitée lors des manipulations des échantillons et d'autre part l'acide fluorhydrique (HF) permet de dissoudre la structure siliceuse des phytolithes. Cette attaque a

été menée à l'aide de flacons entièrement en téflon de marque Savillex que l'on appelle communément savillex.

Elle consiste à suivre rigoureusement un protocole composé de plusieurs étapes bien précises à adapter au matériel attaqué :

1. Peser précisément environ 30 mg de phytolithes dans un savillex propre de 15 ml.
2. Ajouter 0,5 mL de HF Supra pur à la micro pipette.
3. Ajouter 0,6mL d' HNO_3 bi-distillé.
4. Chauffer sur plaque 90°C savillex fermé 2 heures minimum
5. Laisser refroidir avant ouverture.
6. Ajouter 0,6mL d' HNO_3 bi-distillé.
7. Evaporer totalement jusqu'à obtention d'un résidu sec en laissant une nuit sur plaque 35°C à 40°C max. savillex ouvert et terminer l'évaporation à température plus élevée 50°C .
8. Reprendre par HNO_3 en quantité correspondant à la dilution finale voulue (1/500 environ). Refermer le savillex et chauffer modérément.

Lorsque l'attaque est terminée, la préparation des échantillons pour l'analyse ICP-MS des éléments en traces peut être effectuée, toujours en salle blanche. Une nouvelle dilution peut être nécessaire pour cette analyse, elle se fait alors avec de l'eau ultra pure Milli-Q. Les piluliers utilisés pour préparer les solutions à analyser ont été préalablement lavés à l' HCl 1N. Un standard interne, In + Re, a aussi été ajouté dans chaque pilulier (1% max. de la solution). Les concentrations de ce standard interne sont connues ($[\text{In}] = 0.8029$ ppm et $[\text{Re}] = 0.8005$ ppm).

3. Mesures de solubilités

La solubilité des phytolithes de « sol » a été mesurée à 25, 50 et 80°C dans des solutions à 0.01 mol/L de chlorure de sodium (NaCl), à pH = 4, 6 et 8 obtenus par addition d'acide chlorhydrique (HCl) à 0.01 mol/L ou de soude (hydroxyde de sodium, NaOH) à 0.01 mol/L.

La solubilité des phytolithes de prêles et d'aiguilles de mélèze a été mesurée à 50 et 80°C dans 0.01 mol/L NaCl + 0.001 mol/L NaHCO₃, à pH = 8.

La durée des expérimentations allant de 1 à 18 mois environ suivant les conditions expérimentales.

Des suspensions de phytolithes à 16 g/L ont été préparées dans des piluliers en polypropylène de 25 mL qui ont ensuite été placés dans des étuves à 25, 50 et 80°C. L'avancement de la réaction a été suivi en mesurant la concentration de silice dissoute en fonction du temps. Des prélèvements de 5 à 6 mL ont été effectués à des temps prédéterminés pour une mesure du pH suivie d'une centrifugation pendant 10 min. à 2500 g et d'une filtration à travers une membrane en ester de cellulose de 0.22 µm pour le dosage de la silice aqueuse. Les suspensions de phytolithes ont été continuellement agitées à l'aide d'un agitateur automatique durant toute l'expérimentation. La périodicité des mesures pH a indiqué un pH stable pour les suspensions à 0.05 unité pH.

Le pH des solutions a été mesuré avec une électrode combinée en verre (Mettler Toledo) calibrée avec des solutions tampons certifiées conformes aux normes NIST (pH 4.01, 6.865, 9.18 à 25°C), la précision des mesures pH étant de ± 0.01 – 0.005 unité pH. Les valeurs de pH à 50 et 80°C ont été recalculées avec le logiciel MINTEQA2 (Allison et al., 1991) à partir de la composition et du pH des solutions mesurées à 25°C. L'incertitude associée à ces calculs atteint 0.05 unité pH. Les mesures de pH à 25°C dans les solutions très acides de forces ioniques élevées (pH < 2) ont été menées après la calibration de l'électrode durant le titrage de solutions 0.1-1.0 mol/L NaNO₃ saturées en azote par des solutions standards 0.1-1.0 mol/L HCl et le calcul de l'activité des ions H⁺ (a_{H^+}) par l'équation de Davis qui est valide jusqu'à une force ionique de 0.7 mol/L (Pokrovsky and Savenko, 1992, 1996). La précision de la mesure de ces pH est de ± 0.02 unité à $1 \leq \text{pH} \leq 3$ et de ± 0.03 unité à pH < 1.

La concentration en silice aqueuse a été déterminée en utilisant la méthode du bleu de molybdate et un colorimètre digital à haute résolution (High Resolution Digital Colorimeter), Bran+Luebbe Autoanalyser III utilisant le logiciel d'acquisition numérique AACE 6.03, avec une limite de détection de $3.6 \cdot 10^{-7}$ mol/L (soit 10 ppb), et une incertitude de 1 %. Cette méthode est basée sur la formation du complexe silicomolybdique Si(Mo₁₂O₄₀), obtenu par addition de molybdate d'ammonium en présence d'acide. Ce complexe de coloration jaune est réduit par de l'acide ascorbique pour former le bleu de molybdène. La quantité de silice dissoute est proportionnelle à l'intensité de la couleur bleue de l'échantillon.

4. Mesures électrocinétiques

Dans cette étude, des mesures électrocinétiques ont été effectuées sur des phytolithes dans le but de contraindre leur chimie de surface, leurs réactions surfaciques et aussi de déterminer le pH de leur point isoélectrique (IEP). Ce pH_{IEP} correspond au pH pour lequel la charge de la surface des phytolithes sera nulle c'est-à-dire qu'elle aura autant de sites surfaciques chargés positivement que négativement.

Il est bien connu qu'au voisinage de surfaces chargées électriquement, il va se développer une charge opposée en solution ; les molécules d'eau vont alors s'orienter en rapport avec la charge dipolaire. En soumettant à un champ électrique les phytolithes en solution, qui sont des particules solides, cette double couche électrique va alors se scinder en deux zones distinctes avec les ions fortement liés à la surface qui accompagnent la particule dans son mouvement à l'intérieur du champ électrique alors que les autres ions faiblement liés de la double couche se séparent progressivement de la particule. Le plan délimitant ces deux zones est appelé plan de cisaillement. Ce plan est souvent considéré comme étant très proche du plan correspondant au début de la couche diffuse (plan externe de Helmholtz). Les mesures électrocinétiques permettront donc de déterminer la charge développée au niveau de ce plan. Le potentiel à la surface de la particule n'étant pas accessible par mesure directe, il en sera déduit par la mesure expérimentale du potentiel zêta correspondant à la différence de potentiel entre les deux zones.

Plusieurs techniques de mesures utilisent les propriétés électrocinétiques des surfaces de particules. Il existe le potentiel de sédimentation, d'écoulement, l'électroosmose et l'électrophorèse, cette dernière étant celle utilisée dans ce travail.

** Principe de l'électrophorèse*

Le principe des mesures par électrophorèse consiste à soumettre une particule à un champ électrique. La particule chargée migrera alors vers l'électrode de charge opposée à une vitesse proportionnelle à sa charge électrique résiduelle, correspondant à la charge existant au niveau du plan de cisaillement. La mesure de la vitesse de migration de la particule permet de

déterminer sa mobilité électrophorétique correspondant au rapport entre la vitesse de la particule et le champ électrique appliqué. La valeur de la mobilité électrophorétique dépend de la force ionique de la solution qui a pour effet de plus ou moins exprimer la double couche.

Afin de s'affranchir du phénomène d'électroosmose, induit par le champ électrique dans la cellule de mesure en quartz, les mesures des mobilités électrophorétiques doivent se faire au niveau des plans stationnaires, qui sont au nombre de deux, correspondant aux plans dans la cellule où la vitesse du fluide est nulle. Cela permet ainsi à la mobilité électrophorétique de ne dépendre que de la charge au niveau du plan de cisaillement de la particule.

** Détermination du potentiel zêta (ζ)*

La valeur du potentiel zêta des particules est déterminée à partir des valeurs de mobilités électrophorétiques par l'utilisation de l'équation de Smoluchowski-Helmholtz.

$$\zeta = \frac{(\varepsilon \times \mu_E)}{(4\pi \times \eta)} \quad (1)$$

où ζ correspond au potentiel zêta (mV) et ε, η , et μ_E représentent respectivement la constante diélectrique de la solution, la viscosité et la mobilité électrophorétique. En dépit de sa simplicité, cette équation est largement utilisée pour calculer les potentiels zêta à partir des mobilités électrophorétiques de quartz (Li and De Bruyn, 1966 ; Kosmulski et al., 2002), de silices (Gun'ko et al., 2005 ; Xu et al., 2003), de carbonates (Pokrovsky et al., 1999) et de matériels biologiques (Van der Wal, 1997 ; Wilson et al., 2001).

L'utilisation d'équations plus complexes pour calculer les potentiels zêta de suspensions de phytolithes n'est pas envisageable en raison de l'absence d'information sur la conductance de la surface et des formes irrégulières des phytolithes empêchant l'utilisation de la théorie de la migration électrocinétique de particules sphériques.

** Appareillage utilisé*

Les mesures des mobilités électrophorétiques des phytolithes ont été réalisées en utilisant un microélectrophoremètre, « zétaphoremètre IV » Z 4000 de la société CAD instrumentation (Figure 31). Cet appareil est constitué d'un microscope optique équipé d'un laser de 2 mW He/Ne et surmonté d'une caméra vidéo CCD, reliée à une unité centrale où un logiciel

d'analyse d'images va permettre de calculer la mobilité des particules en fonction de leur trajectoire dans le capillaire (cellule en quartz). Ce capillaire est équipé à ses extrémités d'électrodes en Pd où sera appliqué le champ électrique lors des mesures (80 V/cm alternativement dans les deux directions).



Figure 31. Photographie du « zétaphoremètre IV » Z4000 de CAD instrumentation

Avant de procéder aux mesures, des réglages préliminaires de l'appareil sont nécessaires.

1) Il faut d'abord se positionner au niveau du plan stationnaire supérieur, pour cela il faut déterminer dans un premier temps la position de la paroi supérieure du capillaire puis rentrer cette donnée dans le logiciel de calibration qui calculera ensuite la position du plan stationnaire supérieur où il faudra se positionner pour effectuer les mesures.

2) La conductivité doit être étalonnée car lors des mesures de mobilités électrophorétiques, la conductivité de la solution est aussi mesurée. L'étalonnage s'effectue avec une solution de chlorure de potassium (KCl) à 0.01 mol/L.

Dans cette étude, la microélectrophorèse a été utilisée pour déterminer le potentiel zêta de phytolithes en fonction du pH et de la force ionique dans le but de quantifier le pH du point isoélectrique (pH_{IEP}) correspondant au pH où le potentiel zêta est égal à zéro.

Dans le cas des phytolithes de bambous, les expériences ont été menées dans des solutions de force ioniques allant de 0.001 à 0.05 mol/L (NaCl, HCl et NaOH) et de pH allant de 1.5 à 11. Pour ce qui est des autres phytolithes, la force ionique a été fixée à 0.01 mol/L (NaCl, HCl et NaOH), le pH des expériences a varié de 1 à 11.

Trois mesures sont effectuées pour chaque pH en renouvelant la solution à chaque mesure. Les incertitudes sont données par la dispersion des points expérimentaux et sont de $\pm 10 \%$.

5. Titrages acido-basiques de surface

Le titrage acido-basique de deux solutions d'un même électrolyte, l'une avec des phytolithes et l'autre sans, va permettre de déterminer la concentration des charges présentes à la surface des phytolithes en fonction du pH.

La comparaison des valeurs de pH mesurées dans les deux solutions pour un ajout de HCl ou NaOH identique, va permettre de déterminer la concentration en protons ou hydroxydes adsorbés à la surface des phytolithes à chaque $j^{\text{ième}}$ point de titrage d'après la relation :

$$[H^+]_s = (C_{aj}(\text{suspension}) - C_{aj}(\text{electrolyte})) - (C_{bj}(\text{suspension}) - C_{bj}(\text{electrolyte}))$$

où C_{aj} et C_{bj} correspondent aux concentrations en acide et en base (mol/L) pour la $j^{\text{ième}}$ addition de titrant à la suspension de phytolithes ou à l'électrolyte référence au même pH_{*j*}.

La charge de surface Q , exprimée en mol/m² est définie par la relation :

$$Q = \frac{[H^+]_s}{m \times S}$$

où m est la masse volumique de phytolithes en solution (g/L) et S la surface spécifique (m²/g).

Le relarguage de silice en solution durant le titrage de la silice amorphe est connu pour affecter fortement la détermination de la charge de surface par titrage potentiométrique aux pH alcalins (Goyne et al., 2002 ; Oelkers et al., 2007).

L'analyse régulière de [Si] dans la suspension de phytolithes titrée à pH supérieur à 7, a permis d'expliquer l'effet de la dissolution de la majeure partie du solide et de la

consommation des ions hydroxydes. Ces corrections n'ont jamais excédé les 10 % de la quantité totale des ions OH^- adsorbés.

Les expériences ont toutes été menées à 25°C avec un titrateur automatique DL70ES de chez Mettler Toledo équipé d'un pH-mètre à haute résolution (0.1 mV), représenté sur la Figure 32. Les suspensions solides ont été préalablement laissées s'équilibrer avec l'électrolyte pendant deux heures.



Figure 32. Photographie du titrateur automatique DL70ES de Mettler Toledo

Dans un premier temps, les titrages ont été effectués avec des phytolithes « chauffés », une silice vitreuse (Prolabo) et de l'acide silicique $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ (Baker) ayant respectivement des surfaces spécifiques de 6.5, 4.85 et 462 m^2/g . Des solutions standardisées de NaOH à 0.02 mol/L et HCl à 0.01 mol/L ont été utilisées pour le titrage des électrolytes références (NaCl) et des suspensions de phytolithes à 20 g/L dans NaCl et ceci pour trois forces ioniques : 0.01, 0.05 et 0.5 mol/L.

Dans un deuxième temps, les titrages des phytolithes de prêles, d'aiguilles de mélèze et de feuilles d'orme, ayant des surfaces spécifiques respectivement de 92.8, 195.4 et 121 m^2/g , ont aussi été réalisés. Des solutions standardisées de NaOH à 0.05 mol/L et HCl à 0.05 mol/L ont été utilisées pour le titrage des électrolytes références (NaCl) et des suspensions de phytolithes de prêle, d'aiguille de mélèze et de feuilles d'orme respectivement à 1.72, 2.6 et 2.94 g/L dans NaCl à une force ionique de 0.05 mol/L.

Durant le titrage, les suspensions sont continuellement agitées et sous barbotage d'azote (N₂). Après la calibration de l'électrode pH de l'appareil, les solutions sont acidifiées à un pH de $3-4 \pm 0.2$ avec une quantité connue d'HCl, dont la concentration est elle aussi connue, puis le titrage est démarré avec une injection automatique de 5 à 50 µL de NaOH avec un pas de pH de 0.1 à 12 mV. Pour chaque point du titrage, le pH est enregistré une fois que les conditions de stabilité du pH sont atteintes. Ces conditions sont fixées dans la méthode de l'appareil et dans notre étude, le pH ne s'enregistre que si le potentiel a une variation inférieure à 0.5 mV/min.

6. Cinétiques de dissolution

** Description du réacteur Mixed Flow*

Dans cette étude, la dissolution des différents phytolithes a été réalisée en utilisant un réacteur à flux continu et mélange parfait (mixed flow reactor). Il se définit comme un système ouvert de volume fixé à travers circule, à débit constant, un fluide mélangé uniformément signifiant une température et une composition identiques en tout point. Ce système a été développé depuis le milieu des années 1980 en géochimie expérimentale, en particulier pour l'étude de la cinétique de dissolution des silicates (Rimstidt and Dove, 1986 ; Dove and Crerar, 1990).

L'intérêt de ce système ouvert à circulation par rapport à un système utilisant un réacteur fermé est qu'il permet la détermination directe de la vitesse de dissolution du solide à partir d'une seule mesure des concentrations des espèces en sortie du réacteur, à la seule condition d'avoir atteint l'état stationnaire c'est-à-dire que les concentrations mesurées en sortie du réacteur n'évoluent plus au cours du temps. D'autre part, le système ouvert permet aussi de contrôler les conditions physico-chimiques des expériences (Débit, composition chimique de la solution injectée, ...)

** L'état stationnaire au sein du réacteur Mixed Flow*

Cet état stationnaire, qui nécessite d'être atteint pour déterminer la vitesse de dissolution du solide, peut être défini par l'équation de conservation de la matière si toutefois

l'on considère que la réponse du réacteur Mixed Flow (sans réaction à l'intérieur du réacteur) est identique à celle du cas de l'injection d'un traceur i . Cette équation s'écrit alors :

$$\frac{d(VC_i(t))}{dt} = q(C_{ei} - C_i(t))$$

avec :

$C_i(t)$ = concentration du traceur i à la sortie du réacteur à l'instant t

V = volume du réacteur

q = débit de la solution

C_{ei} = concentration du traceur à l'entrée

En considérant que à $t = 0$ on a $C_i(t) = 0$, alors l'équation de conservation de la matière peut s'écrire :

$$C_i(t) = C_{ei} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right)\right)$$

tel que t_r est le temps de résidence à l'intérieur du réacteur, se définissant par $t_r = V/q$

Pour $t \gg t_r$ on va donc avoir $C_i(t) \approx C_{ei} = \text{constante}$, on va pouvoir alors dire que le fluide est à l'état stationnaire.

On notera qu'il faudra attendre $t = 4.6 t_r$ pour avoir $C_i(t) = 0.99 C_{ei}$.

Lors des expériences de cinétiques de dissolution en réacteur « mixed flow », l'atteinte de l'état stationnaire sera déterminée par la constance des concentrations mesurées en sortie du réacteur.

** Dispositif expérimental utilisé*

Les vitesses de dissolution des phytolithes ont été mesurées dans des réacteurs « mixed flow » de 30 mL de volume (Figure 33), plongés dans un bain thermostaté à 25 ± 0.5 °C.

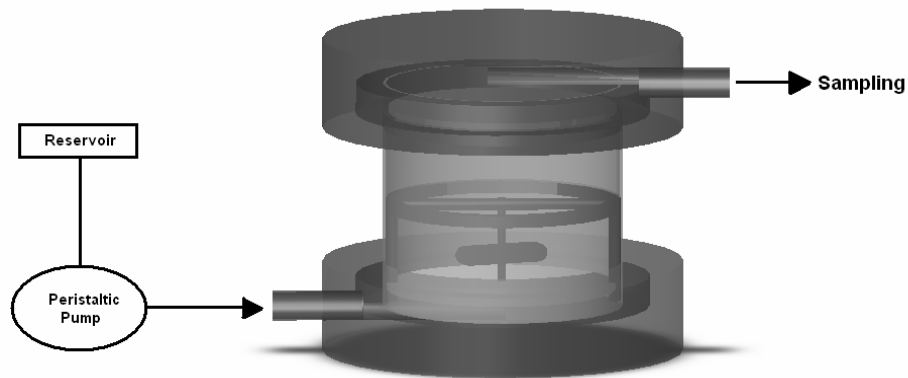


Figure 33. Schéma du réacteur « mixed flow » utilisé dans cette étude

Dans chaque réacteur, de 0.2 à 0.5 g de phytolithes ont été introduits et maintenus en agitation permanente durant tout le long de l'expérimentation. En effet, les réacteur sont équipés à l'intérieur d'un arceau en téflon qui maintient suspendu un barreau aimanté afin d'éviter le broyage des particules lors de l'agitation. L'agitation est quand à elle contrôlée par un agitateur magnétique placé au dessous du réacteur. Les réacteurs sont équipés en entrée et en sortie de filtres en polypropylène de 2.5 μm de porosité (Millipore) montés sur des supports de filtres en polypropylène de 47 mm de diamètre.

Les solutions sont injectées dans le réacteur via une pompe péristaltique permettant d'ajuster les débits de 0.03 à 1 mL/min. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 34.

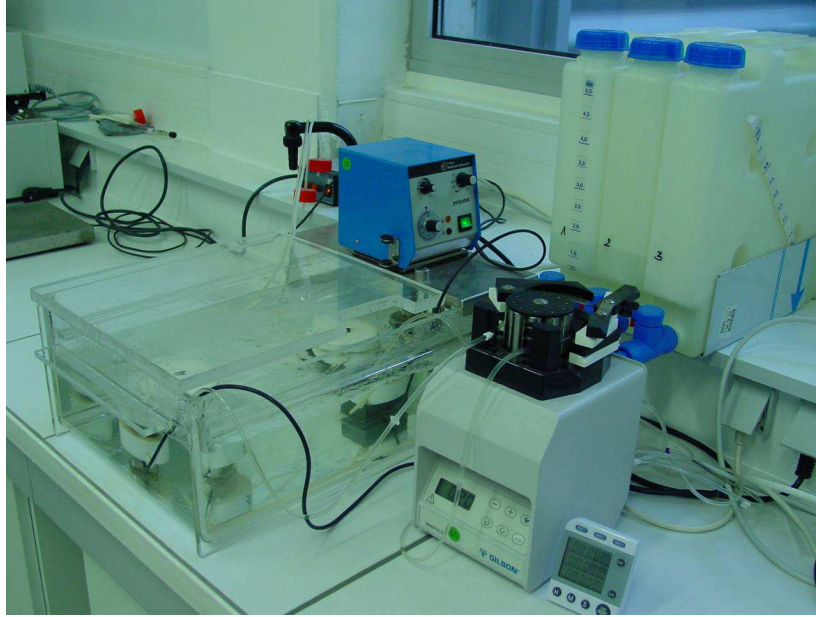


Figure 34. Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de vitesses de dissolution des phytolithes.

Les solutions réactantes sont préparées à une force ionique de 0.01 mol/L (NaCl, NaOH et HCl) pour des pH pouvant aller de 2 à 12. Pour des mesures de vitesses de dissolution à des pH très acides, $\text{pH} < 2$, des solutions à une force ionique de 0.1 mol/L (NaCl + HCl) ont été préparées.

** Calcul des vitesses de dissolution*

Les vitesses de dissolution R , exprimées en $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$, des phytolithes ont été calculées à partir de la relation suivante :

$$R = \frac{(C_{\text{sortie}} - C_{\text{entrée}}) \times Q}{m \times S}$$

où C_{sortie} et $C_{\text{entrée}}$ représentent les concentrations de silice en solution en mol/L, en sortie et en entrée du réacteur ; Q est le débit exprimé en L/s ; m est la masse en g de phytolithes introduite dans le réacteur et S est la surface spécifique des phytolithes en m^2/g .

A noter que dans le cas de ce travail, les solutions réactantes injectées dans le réacteur ne contiennent pas de silice en solution, donc $C_{\text{entrée}} = 0$, ce qui permet de simplifier la relation précédente qui s'écrit désormais :

$$R = \frac{C_{\text{sortie}} \times Q}{m \times S}$$

L'évolution des surfaces spécifiques des phytolithes a été suivie au cours de la dissolution et les données acquises sont portées dans le tableau 3 de la section I-B de ce chapitre. La surface des phytolithes d'aiguilles de mélèze ne change pas significativement durant les 1 à 1.5 mois de dissolution de pH = 1 à 5 alors que la surface spécifique des phytolithes de prêle augmente d'un facteur 1.5 à 2 pour des pH allant de 1 à 9. Le broyage partiel et la formation de cavités de dissolution, dans le cas des phytolithes de prêle, peuvent être responsable de cette augmentation de surface. Ce qui est intéressant de noter, c'est que la surface des phytolithes de bambous décroît de près de 30 % après 1 mois de dissolution dans une solution neutre, cette diminution de surface étant attribuer à la dissolution préférentielle des fines particules adhérant à la surface du phytolithe ou des hétérogénéités de la microstructure.

B. Méthodes appliquées aux litières

Le pH des solutions a été mesuré avec une électrode combinée en verre (Mettler Toledo) calibrée avec des solutions tampons certifiées conformes aux normes NIST (pH 4.01, 6.865, 9.18 à 25°C), la précision des mesures pH étant de $\pm 0.01 - 0.005$ unité pH.

La concentration en silice aqueuse a été déterminée en utilisant la méthode du bleu de molybdate et un colorimètre digital à haute résolution (High Resolution Digital Colorimeter). Cette méthode d'analyse ayant déjà été décrite précédemment dans la section II-A-3 de ce chapitre.

Le carbone organique dissous (COD), principalement composé d'acides humiques et fulviques, a été dosé par oxydation thermique à l'aide d'un appareil SHIMADZU ASI 5000A-TOC 5000 équipé d'un ensemble passeur-analyseur. L'analyse est réalisée en utilisant la méthode NPOC (carbone organique non purgeable). Cette méthode permet de doser directement l'ensemble des composés organiques présents dans la solution, à l'exclusion des composés organiques volatiles. L'échantillon à analyser est acidifié par ajout d'une solution d'acide concentrée. Cette acidification transforme le carbone inorganique contenu dans les

échantillons en dioxyde de carbone, puis le CO₂ est chassé de l'échantillon. Les échantillons sont alors injectés dans le four, où le carbone organique non purgeable est oxydé à 680°C en présence d'un catalyseur en platine. Le CO₂ dégagé est analysé avec un détecteur infra-rouge non dispersif (NDIR). L'incertitude sur la mesure est de 3% et la limite de détection de l'appareil est de 0,1 mg/L.

Les concentrations de calcium (Ca²⁺) en solution ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique à la flamme avec un spectromètre 5100 PC de Perkin Elmer, muni d'un ensemble passeur analyseur. Avant l'analyse, les échantillons sont acidifiés à pH 2 par ajout d'une goutte de HNO₃ (12N) et on ajoute également deux gouttes de lanthane dans chaque échantillon afin d'éviter les interférences avec le magnésium. Les échantillons sont directement vaporisés, l'excitation des atomes de calcium est produite par une flamme dioxyde d'azote-acétylène. L'incertitude sur les mesures de concentration est de 0,5 % et la limite de détection de l'appareil est de 0,05 mg/L. Cependant pour certaines expériences les concentrations en Ca²⁺ mesurées sont inférieures à 0.05 mg/L, dans ces cas là, les incertitudes sur les concentrations seront de 30 %.

1. Dégradation à temps de résidence long dans des réacteurs fermés « batch »

La dégradation des litières de prêles, d'aiguilles de pin et de feuilles de bouleau a été menée expérimentalement dans des réacteur fermés de type « batch » sur une longue période (3-4 mois). Pour chacune des litières, la préparation de séries d'échantillons a été effectuée pour deux températures (25 et 40°C) et pour trois domaines de pH : acide (0.01 mol/L HCl), neutre (0.01 mol/L NaCl) et basique (0.01 mol/L NaOH).

Pour chaque échantillon, 0.2 g de matériel broyé ont été introduit dans des piluliers stériles en polypropylène hydrophobe de 30ml, où 25 mL de solution à 0.01 mol/L (HCl, NaOH et NaCl) ont ensuite été rajoutés. Les suspensions obtenues sont donc de 8 g/L et la force ionique fixée à 0.01 mol/L (HCl, NaCl ou NaOH). Les séries d'échantillons ainsi préparées ont ensuite été agitées afin d'homogénéiser la suspension et placées dans des étuves thermostatées à 25 et 40°C.

Avant chaque prélèvement, le pH est mesuré dans l'échantillon, à 25°C, qui ensuite est centrifugé à 3500 trs/min (1500 g) pendant 10 minutes, pour séparer les deux phases

présentes. La solution est alors filtrée avec un filtre en ester de cellulose de porosité 0,22 µm et conservée au frais dans l'attente des analyses.

Les vitesses de relargage R du silicium en solution, exprimées en mol/g/jour, peuvent être calculées à partir des pentes des courbes expérimentales $[Si] = f(\text{temps})$ en utilisant l'équation suivante :

$$R = \frac{d[Si]}{dt} \times \frac{1}{m}$$

où m est le rapport solide/solution en g/L et $\frac{d[Si]}{dt}$ est la pente de la courbe expérimentale $[Si] = f(\text{temps})$ sur l'intervalle de temps considéré.

2. Dégradation à temps de résidence court dans des réacteurs fermés « batch »

Les expériences de dégradation de litière à « court terme » ont été réalisées à 25°C, sur les prêles, les feuilles de bouleau, les aiguilles de pin et de mélèze et sur les feuilles d'orme sur des durées allant de 7 à 70 heures.

Le principe de l'expérimentation est le même pour toutes et consiste à ajouter dans un pilulier de 150 ml en polypropylène, une masse connue de litière et de solution à 0.01 mol/L (HCl, NaCl ou NaOH). La suspension, de rapport solide/solution connue, est agitée continuellement tout au long de l'expérience à l'aide d'un barreau aimanté introduit dans le pilulier et d'un agitateur magnétique placée sous le pilulier. Des prélèvements de 5 à 6 mL sont ensuite réalisés à échelle de temps logarithmique à l'aide d'une seringue plastique stérile (sans aiguille) puis filtrés immédiatement avec des membranes en ester de cellulose de 0.22 µm. Les solutions filtrées sont ensuite placées au frais avant les analyses de $[Si]$, du COD et éventuellement du Ca^{2+} .

Le pH est aussi contrôlé durant tout le long des expérimentations (de 7 heures à 2 jours).

Des suspensions de 5 g/L dans NaCl à 0.01 mol/L ont été préparées pour les litières de prêle, feuilles de bouleau, aiguilles de pin, aiguilles de mélèze et feuilles d'orme.

En revanche, des suspensions de 8 g/L dans HCl et NaOH à 0.01 mol/L ont été préparées pour les aiguilles de mélèzes.

Les vitesses de relargage R du silicium en solution, exprimées en mol/g/jour, ont pu aussi être calculées à partir des pentes des courbes expérimentales $[Si] = f(\text{temps})$ en utilisant la même équation décrite dans la section précédente

3. Dégradation en système ouvert

Les dégradations de litières ont aussi été menées en système ouvert sur des durées allant de 1 à 2 mois, avec des réacteurs « mixed flow » de 250 mL en plastique Alzon® équipés de sac à dialyses contenant une suspension de litière. Ces réacteur sont équipés en sortie de filtres en polycarbonate de 2.5 μm de porosité et munis de barreau aimantés suspendus à l'aide d'un arceau en téflon, permettant ainsi une agitation continue dans le réacteur grâce à un agitateur placé en dessous du réacteur. Le sac a dialyse est quand à lui placé entre le barreau aimanté et la tête du réacteur. Ces expériences ont été effectuées dans un bain thermostaté à 25°C et permettront de déterminer les vitesses de dissolution de ces litières à l'état stationnaire. Les solutions réactantes, injectées à débit constant par une pompe péristaltique, étant à 0.01 mol/L HCl, NaCl et NaOH.

Les membranes à dialyse utilisées sont des membranes à 1 kDa (Cellu-Sep® H1 High Grade), le rapport litière sèche/solution va de 8 à 80 g/L pour l'ensemble des expérimentations et le volume de suspension introduit dans les sacs à dialyse est de 10 mL.

Les avantages à utiliser un sac à dialyse pour ce type d'expérimentation sont que cette membrane ne permet pas aux colloïdes ou aux débris de litière de colmater le filtre, ce qui pourrait empêcher la solution de sortir du réacteur, et que pour autant elle assure une composition identique des espèces aqueuses en solution (acide silicique, calcium) à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane c'est-à-dire dans la solution en sortie du réacteur.

Les vitesses de dissolution de ces litières sont ensuite déterminées lors de l'atteinte de l'état stationnaire dont l'arrivée à cet état est contrôlée par la mesure régulière des concentrations en silice dissoute en sortie du réacteur. Le calcul de ces vitesses utilise la même relation utilisée pour déterminer les vitesses de dissolution des phytolithes et qui est expliquée dans la section II-A-6 de ce chapitre.

CHAPITRE 2

Caractérisation physico-chimique de phytolithes de bambous (*Nastus borbonicus*)

I. INTRODUCTION

L'étude du cycle global du silicium (Si) n'est pas nouvelle. En effet, depuis les années 1960 de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de ce cycle. Cependant, ce n'est que depuis quelques années seulement que l'importance du cycle biogéochimique de cet élément a été mise en avant dans les environnements superficiels continentaux.

Avant son transfert aux océans par l'intermédiaires des rivières, l'acide silicique dissous présent dans les solutions interstitielles peut se trouver piéger par les racines des plantes et être ensuite précipité dans les cellules des tissus sous formes de microparticules d'opales appelées phytolithes. Ils pourront être ensuite libérés dans les litières et transférés aux sols ou évacués par voies aériennes ou hydrographiques après dégradation des matières organiques. Il a été montré que la dissolution de ces phytolithes en milieu tropical pouvait contribuer jusqu'à 3 fois plus que la dissolution des minéraux silicatés non biogéniques aux flux de silice dissoute exportés hors du profil d'altération.

La prise en compte de ce recyclage du silicium par les plantes ne peut donc pas être écartée mais est actuellement limitée par le manque de données physico-chimiques de base sur les phytolithes.

Le but de ce travail va donc être d'acquérir ces données essentielles afin de mieux quantifier ce cycle biogéochimique du silicium et par conséquent de mieux contraindre le cycle global du silicium. Pour ce faire, plusieurs techniques complémentaires vont être mises en œuvre et appliqués sur des phytolithes de bambous provenant de l'île de la Réunion.

II. RESUME EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE : " SURFACE PROPERTIES, SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF BAMBOO PHYTOLITHS "

Comme nous l'avons vu, de nombreuses études ont montré que les phytolithes, constitués essentiellement d'opale micrométrique, ont manifestement un contrôle important sur le cycle du silicium dans les environnements terrestres continentaux superficiels. Cependant, les propriétés thermodynamiques et la réactivité dans les solutions aqueuses de ces phytolithes sont encore peu connues.

Le but de ce travail va donc être de déterminer la solubilité et les vitesses de dissolution de phytolithes de bambous collectés sur l'île de la Réunion et de caractériser leurs propriétés surfaciques via des mesures électrophorétiques et des titrages potentiométriques dans une large gamme de pH. Ainsi, le produit de solubilité des phytolithes de « sol » déterminé à 25 °C ($pK_{sp}^0 = 2.74$) est équivalent à celui d'une silice vitreuse et est 17 fois plus grand que celui du quartz. D'autre part, l'enthalpie de la réaction de dissolution des phytolithes déterminée entre 25 et 80°C ($\Delta H_r^{25-80^\circ C} = 10.85$ kJ/mol) est proche de celle de la silice amorphe mais significativement plus faible que celle du quartz. Les mesures électrophorétiques ont permis de déterminer le pH au point isoélectrique (pH_{IEP}) pour les phytolithes de « sol » et « chauffés » (chauffage à 450°C pour détruire la matière organique). Ce pH_{IEP} est respectivement de 1.2 ± 0.1 et de 2.5 ± 0.2 pour les phytolithes de « sol » et les phytolithes « chauffés », et il correspond au pH pour lequel la surface du phytolithes aura autant de sites surfaciques chargés négativement que de sites chargés positivement. Les titrages acido-basiques de la surface de ces phytolithes ont permis de générer un modèle de complexation surfacique (SCM) à 2 pK. En ce qui concerne les vitesses de dissolution des phytolithes, qui ont été mesurées dans des réacteurs mixed-flow, loin de l'équilibre et dans une gamme de pH allant de 2 à 12, elles se trouvent être intermédiaires entre celles du quartz et celles de la silice vitreuse. La dépendance au pH de ces vitesses de dissolution (R) a été

modélisée selon le concept de la théorie de coordination surfacique en utilisant l'équation suivante :

$$R = k_1 \cdot \{>\text{SiOH}_2^+\}^n + k_2 \cdot \{>\text{SiOH}^0\} + k_3 \cdot \{>\text{SiO}^-\}^m$$

où $\{>i\}$ correspond à la concentration des espèces surfaciques présentes à l'interface $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, k_i sont les constantes des trois réactions parallèles et n et m représentent respectivement l'ordre des réactions de protonation et de déprotonation.

Les données acquises tout au long de ce travail montrent que les vitesses de dissolution des phytolithes présentent un minimum à un pH de 3 environ. Ces résultats peuvent donc expliquer leur bonne préservation dans les horizons des sols acides de l'île de la Réunion. Si on raisonne en terme de cycle biogéochimique du silicium, les phytolithes peuvent donc représenter un vaste réservoir de stockage de silicium, qui peut jouer par conséquent un rôle majeur dans la régulation des flux de silice dissoute dans les environnements aquatiques terrestres.

III. SURFACE PROPERTIES, SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF BAMBOO PHYTOLITHS



Surface properties, solubility and dissolution kinetics of bamboo phytoliths

Fabrice Fraysse^{a,*}, Oleg S. Pokrovsky^{a,*}, Jacques Schott^a, Jean-Dominique Meunier^b

^a LMTG (Experimental Geochemistry and Biogeochemistry), UMR 5563, CNRS-OMP-Université Paul Sabatier, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b CEREGE, CNRS-Université Paul Cézanne Aix Marseille III, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France

Received 8 July 2005; accepted in revised form 22 December 2005

Abstract

Although phytoliths, constituted mainly by micrometric opal, exhibit an important control on silicon cycle in superficial continental environments, their thermodynamic properties and reactivity in aqueous solution are still poorly known. In this work, we determined the solubility and dissolution rates of bamboo phytoliths collected in the Réunion Island and characterized their surface properties via electrophoretic measurements and potentiometric titrations in a wide range of pH. The solubility product of “soil” phytoliths ($\text{p}K_{\text{sp}}^0 = 2.74$ at 25 °C) is equal to that of vitreous silica and is 17 times higher than that of quartz. Similarly, the enthalpy of phytoliths dissolution reaction ($\Delta H_r^{25-80^\circ\text{C}} = 10.85$ kJ/mol) is close to that of amorphous silica but is significantly lower than the enthalpy of quartz dissolution. Electrophoretic measurements yield isoelectric point $\text{pH}_{\text{IEP}} = 1.2 \pm 0.1$ and 2.5 ± 0.2 for “soil” (native) and “heated” (450 °C heating to remove organic matter) phytoliths, respectively. Surface acid–base titrations allowed generation of a 2-pK surface complexation model. Phytoliths dissolution rates, measured in mixed-flow reactors at far from equilibrium conditions at $2 \leq \text{pH} \leq 12$, were found to be intermediate between those of quartz and vitreous silica. The dissolution rate dependence on pH was modeled within the concept of surface coordination theory using the equation:

$$R = k_1 \cdot \{> \text{SiOH}_2^+\}^n + k_2 \cdot \{> \text{SiOH}^0\} + k_3 \cdot \{> \text{SiO}^-\}^m,$$

where $\{>i\}$ stands for the concentration of the surface species present at the $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ interface, k_i are the rate constants of the three parallel reactions and n and m represent the order of the proton- and hydroxy-promoted reactions, respectively. It follows from the results of this study that phytoliths dissolution rates exhibit a minimum at $\text{pH} \sim 3$. This can explain their good preservation in the acidic soil horizons of Réunion Island. In terms of silicon biogeochemical cycle, phytoliths represent a large buffering reservoir, which can play an important role in the regulation of silica fluxes in terrestrial aquatic environments.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Silicon is, in the form of tetrahedral SiO_4 groups, a major constituent of silicate minerals (feldspaths, amphiboles, and pyroxenes) which represent more than 75% of the earth surface rocks. Since the pioneering works of Sillén (1961),

Mackenzie and Garrels (1966a,b), and Wollast and Mackenzie (1983), many studies have been aimed at characterizing the global cycle of silicon, however, it is only recently that the importance of the biogenic cycle of this element in terrestrial environments has been recognized (Meunier et al., 1999; Derry et al., 2005). Indeed, it has been shown that a significant amount of silicic acid, that controls silicon transport in porewaters, can be trapped by plant roots and precipitated in aerial tissues cells as micrometric opal particles called phytoliths. Phytoliths are released during

* Corresponding author. Fax: 33 5 61 33 25 60.

E-mail addresses: fraysse@lmtg.obs-mip.fr (F. Fraysse), oleg@lmtg.obs-mip.fr (O.S. Pokrovsky).

organic matter degradation in litter horizon and subsequently transferred to deeper horizons or evacuated by aerial or hydrographical ways (Bartoli, 1981; Piperno, 1988). Alexandre et al. (1997) have shown that in Dimonika lato-soils (Congo) the contribution of phytoliths to the flux of dissolved silica exported from the weathering profile is three times larger than that issued from non-biogenic silicate minerals dissolution. Derry et al. (2005) demonstrated the importance of plants in controlling the Si flux in Hawaiian streams, and Pokrovsky et al. (2005) estimated that at least 30% of total Si flux exported by Central Siberian rivers could be linked to plant litter degradation. Another illustration of the important contribution of phytoliths to the silicon soil reservoir is given by Meunier et al. (1999, 2001) who described, in the Réunion Island ando-soils, a 15-cm thick layer of biogenic silica originated from bamboos forest fires.

These results strongly suggest that silicon recycling by plants could not be ignored during analysis of weathering processes. At the present time, however, quantification of this recycling is difficult due to the lack of data on the surface properties, solubility and reactivity of natural phytoliths. The aim of this work is to acquire this necessary information by applying several complementary physico-chemical techniques to phytoliths collected in a soil horizon of Réunion Island. Thanks to sufficient amount of phytoliths collected from this site, we were able, for the first time, to characterize rigorously their physico-chemical properties and reactivity. In this regard, Réunion phytoliths are unique but they should be representative for all other phytoliths originated from bamboos.

2. Materials and methods

2.1. Phytoliths characterization

Phytoliths are formed by migration and precipitation, in the lap of bamboos, of aqueous silica present in soil porewaters. Generally, after plant litter degradation, the phytoliths are released in the upper soil horizons. The phytoliths investigated in this study originate from a 15-cm thick phytolith rich horizon developed on the west side of the “Piton des Neiges” volcano (La Réunion Island) around 745 years ago after intense forest fires (Meunier et al., 1999). They have been sampled at a depth of 20 cm in M horizon of

andosols and are mainly represented by debris of leaves and stems of *Nastus borbonicus* (Meunier et al., 1999). The fresh phytoliths were extracted from contemporary bamboo of the Réunion Island using the dry method (Kelly, 1990) which consists in washing in 1N HCl plant pieces (leaves, stems, and roots) and heating them in an oven at 450 °C during 6 h.

The phytoliths have a size between 2 and 60 µm and are mainly composed of silica (~92 wt%), water (~6 wt%) with some amount of carbon (1.7%), and traces of Al (0.04%) and Fe (0.08%) (Meunier et al., 1999). They were sieved to separate the particles smaller than 50 µm from large plant debris.

Three types of samples were used in this study: “soil,” “heated” and “fresh” phytoliths (Table 1). To prevent the destruction of fine structure, “soil” phytoliths were not subjected to any specific treatment after extraction from the soil. These phytoliths were used in most experiments performed in the present study. “Heated,” phytoliths were obtained by heating soil phytoliths at 450 °C during 6 h to remove the organic matter by combustion. “Fresh” phytoliths were extracted from contemporary bamboo (*N. borbonicus*) (Meunier et al., 1999). The specific surface areas (SSA) of “soil,” “heated” and “fresh” bamboo phytoliths were 5.2 ± 0.1 , 6.5 ± 0.1 , and 159.5 ± 0.1 m²/g, respectively, as determined by N₂ multipoint adsorption using the BET method. The main reason for the large differences in SSA of fresh and soil or heated phytoliths is the disappearance of fine structures of samples and thin cell walls covered by silica due to phytoliths aging and partial dissolution during several hundreds years in soil horizon. Besides, the “fresh” phytoliths were prepared from ground vegetation samples which could also decrease the particle size as it was confirmed by the SEM observations.

The differential thermal gravimetry (DTG) analysis of “soil” phytoliths showed that they exhibited the same weight loss (~6% at 50 °C) than amorphous silica (Baker silicic acid: SiO₂·2.2H₂O) which corresponds to the removal of non-structural water. “Soil” and “heated” phytoliths exhibited similar diffuse reflectance infrared Fourier transformed (DRIFT) spectra although the bands of aliphatic carbon groups at 2960, 2925, and 2850 cm⁻¹ disappear after thermal treatment. The characteristic bands of SiOH hydroxyls (3350 and 1630 cm⁻¹) and Si–O–Si bands at 1092, 952, and 799 cm⁻¹, also present on amorphous silica,

Table 1
Types of phytoliths used in this study

Type of phytoliths	Origin	Treatment	SSA (m ² /g)	Type of experiments
Soil	Bamboo litter	None	5.18	Solubility, electrophoresis, dissolution kinetics, DTG, DRIFT, XPS, SEM
Heated	Bamboo litter	Heated at 450 °C	6.51	Surface titration, electrophoresis, dissolution kinetics, DTG, DRIFT, XPS
Fresh	Fresh bamboo	1 N HCl washing + heated at 450 °C	159.5	Electrophoresis, dissolution kinetics

SSA, specific surface area.

were detected on both samples. Similar to previous studies (i.e., Koretsky et al., 1997), evidence of H-bonded OH groups was found after heating at 450 °C, although no definitive identification of these groups as geminal >Si(OH)₂, vicinal >Si(OH), or residual H₂O/H-bonded surface groups was possible.

In order to characterize the surface composition of phytoliths, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been used. XPS is a widespread method for the chemical analysis of solid surfaces (i.e., Pokrovsky and Schott, 2000; Gélabert et al., 2004). Due to the shallow depth of X-ray beam penetration inside the material (up to 10 nm), this technique allows quantitative analysis of phytoliths surface without interference from the inner (bulk) of the solid. “Soil” phytoliths, “heated” phytoliths and ground “heated” phytoliths were analyzed via XPS. In this way, the interior composition of “heated” phytoliths could be contrasted to that of their surface and to “Soil” phytoliths by comparing XPS peak ratios for unground and ground material, respectively. Analyses were conducted on an ESCALAB VG 220i-XL spectrometer. A non-monochromatic twin Mg K_α X-ray radiation was used as the excitation source at a power of 200 W. Analyzing pass energy of 20 eV with a step size of 0.10 eV was used. The reproducibility of measured atomic ratios for phytoliths surfaces was better than 10% allowing to quantitatively measure the surface concentrations of carbon, oxygen, and silicon.

2.2. Solubility measurements

The solubility of “soil” phytoliths was measured at 25, 50, and 80 °C in 0.01 M NaCl solutions, at pH = 4, 6, and 8 obtained by addition of 0.01 M HCl or NaOH solution. Phytoliths suspension of 16 g/L was prepared in 25 mL polypropylene flasks and kept in an air thermostated chamber at 25, 50, and 80 °C. The reaction progress was monitored by measuring dissolved silica concentration as a function of time. Five to six milliliters aliquots of the reacting solution were removed at predetermined times for pH measurement, centrifuged during 10 min at 2500g and filtered through 0.22 μm cellulose ester membrane for aqueous silica analysis. The samples were continuously shaken with an automatic shaker. The pH of suspension remained stable within 0.05 U as verified by periodical measurements.

Solution pH was measured using a combination glass electrode (Mettler Toledo) calibrated with NIST buffers (pH 4.01, 6.865, 9.18 at 25 °C). Precision of pH measurements was ±0.01–0.005 U. The pH values at 50 and 80 °C were computed using MINTQA2 (Allison et al., 1991) from solution composition and pH measured at 25 °C. The uncertainty associated with these calculations achieves 0.05 pH units. pH measurements at 25 °C in highly acidic solutions of elevated ionic strengths (pH < 2) were performed after electrode calibration during titration of nitrogen-saturated 0.1–1.0 M NaNO₃ solutions by standardized 0.1–1 M HCl solutions and computing a_{H^+} using the Davis equation which has been shown to be valid to

0.7 M ionic strength (Pokrovsky and Savenko, 1992, 1996). Precision of pH measurement was ±0.02 U at $1 \leq \text{pH} \leq 3$ and ±0.03 U at pH < 1.

Aqueous silica concentration was determined using the molybdate blue method and a Technicon Autoanalyser II with an uncertainty of 2% and a detection limit of 7×10^{-7} M.

2.3. Electrophoretic measurements

Microelectrophoresis, which is a powerful technique for characterization of the electric double layer (EDL) of dispersive particles (see Hunter, 1989; Lyklema et al., 1998; Van der Wal et al., 1997; for principles and discussions), was used to determine the phytoliths zeta potential (ζ) as a function of pH and ionic strength and thus to quantify the pH of the isoelectric point (pH_{IEP}) when ζ is equal to zero.

Phytoliths electrophoretic mobilities were determined using a microelectrophoremeter (“Zetaphoremeter IV” Z 4000, CAD Instrumentation) following the technique described elsewhere (Gélabert et al., 2004; Pokrovsky and Schott, 2004).

The electrophoretic mobility of the particles was converted into zeta potential using the Smoluchowski–Helmholtz equation.

$$\zeta = \frac{(\varepsilon \times \mu_E)}{(4\pi \times \eta)}, \quad (1)$$

where ζ stands for the zeta potential (mV) and ε , η , and μ_E represent the dielectric constant of the solution, the viscosity and the electrophoretic mobility, respectively. Because of its simplicity, Smoluchowski’s equation is widely used for calculating zeta potentials from the electrophoretic mobilities of quartz (Li and De Bruyn, 1966; Kosmulski et al., 2002), silicas (Xu et al., 2003; Gun’ko et al., 2005), carbonates (Pokrovsky et al., 1999) and biological materials (Van der Wal et al., 1997; Wilson et al., 2001). Note that the use of more sophisticated equations for calculating zeta potentials of natural phytoliths suspension is not feasible due to (i) the absence of information on surface conductance and (ii) irregular shape of bamboo’s phytoliths debris precluding to use the theory of electrokinetic migration of spherical particles.

Experiments were performed in solutions of ionic strength and pH ranging from 0.001 to 0.05 M (NaCl, HCl, and NaOH) and 1.5–11, respectively. Typically, three replicates were carried out at each pH value providing an uncertainty of ±10%.

2.4. Surface titration

Acid–base surface titrations, aimed at determination of phytoliths surface electric charge as a function of pH, were performed using a DL70ES Mettler Toledo automatic titrator equipped with a high resolution (0.1 mV) pH-meter. Experiments were performed at 25 °C with “heated”

phytoliths, vitreous silica (Prolabo) and silicic acid $\text{SiO}_2 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ (Baker) having surface areas of 6.5, 4.85, and 462 m^2/g , respectively. Prior the titration, solid suspensions were let equilibrate with the electrolyte solution for 2 h. Standardized 0.02 M NaOH and 0.01 M HCl solutions were used for titration of background electrolytes (0.01, 0.05, and 0.5 M NaCl) and 20 g/L phytoliths suspensions in 0.01, 0.05, and 0.5 M NaCl. The suspensions were continuously stirred and purged with N_2 gas. After electrode calibration, the solutions were acidified to $\text{pH} = 4 \pm 0.2$ by adding known amount of HCl, and titration started with automatic injection of 5–50 μL of volume of NaOH with a pH step of 0.1–12 mV. For each titration point, the pH was recorded once the steady state conditions were achieved (potential drift < 0.5 mV/min).

The excess surface proton concentration $[\text{H}^+]_s$ at each pH_j titration point (j) was calculated as

$$[\text{H}^+]_s = (C_{aj}(\text{suspension}) - C_{aj}(\text{electrolyte})) - (C_{bj}(\text{suspension}) - C_{bj}(\text{electrolyte})), \quad (2)$$

where C_{aj} and C_{bj} correspond to the concentrations of acid and base (mol/L) for the j th addition of titrant to phytoliths suspension or background electrolyte at the same pH_j .

The surface charge (Q) is defined as

$$Q = \frac{[\text{H}^+]_s}{m \times S}, \quad (3)$$

where m is the mass concentration of phytoliths in solution (g/L) and S is their specific surface area (m^2/g). Release of silica in solution during the titration of amorphous SiO_2 is known to affect strongly the surface charge determination via potentiometric titration at alkaline pHs (i.e., Goyne et al., 2002). Regular measurements of [Si] in phytoliths suspension subjected to titration at pH above 7 allowed to account for the effect of bulk solid dissolution and hydroxyl ions consumption; these corrections never exceeded 10% of total amount of adsorbed OH^- ions.

2.5. Dissolution kinetics

Phytoliths dissolution rates were measured in continuously stirred mixed flow reactors having ~ 30 mL volume

(Fig. 1) and plunged in a thermostated water-bath at 25 ± 0.5 °C. In each reactor, from 0.2 to 0.5 g phytoliths were kept suspended using a Teflon coated suspended stir-bar driven by a magnetic stir plate located beneath the reactor. The solution left the reactor through a 2.5- μm pore size polypropylene filter (Millipore) mounted on a 47-mm diameter polypropylene filter holder. Solutions were injected in the reactor by a peristaltic pump allowing adjusting the flow rate between 0.1 and 1 mL/min. Reacting solutions were prepared at an ionic strength of 0.01 M (NaCl, NaOH, and HCl) and pH ranging from 2 to 12. At $\text{pH} < 2$, a constant ionic strength of 0.1 M (NaCl + HCl) was maintained.

The rate of phytoliths dissolution (R , mol/ cm^2/s) was calculated as

$$R = \frac{(C_{\text{out}} - C_{\text{in}}) \times Q}{m \times S}, \quad (4)$$

where C_{out} and C_{in} represent silica concentration in output and input fluids (mol/L), respectively, Q is the flow rate (L/s), m is the mass of phytoliths in the reactor (g) and S is the initial specific area of phytoliths (cm^2/g). The evolution of phytoliths BET specific surface area (SSA) in the course of dissolution has been monitored at $\text{pH} = 7.5 \pm 0.2$. Unlike quartz SSA that increases with the mass of quartz dissolved (Gautier et al., 2001), phytoliths SSA decreases by about 30% after 1 month reaction corresponding to dissolution of 30% of initial mass. Such a decrease in specific surface area is likely related to the preferential dissolution of fine particles adhering to phytolith surface or microstructure heterogeneities.

3. Results and discussion

3.1. Phytoliths solubility

Aqueous silica concentrations measured as a function of time exposure at 25, 50, and 80 °C and $\text{pH} = 4, 6,$ and 8 (measured at 25 °C) are listed in Table A1 of Appendix A. The evolution as a function of time of aqueous silica concentration at 25 and 50 °C for the three investigated pH values is reported in Figs. 2A and B. It can be seen that

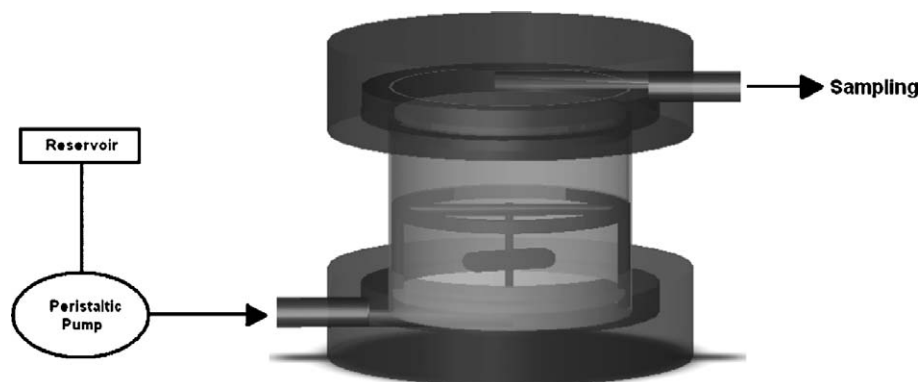


Fig. 1. Schema of a flow through reactor used in experiments.

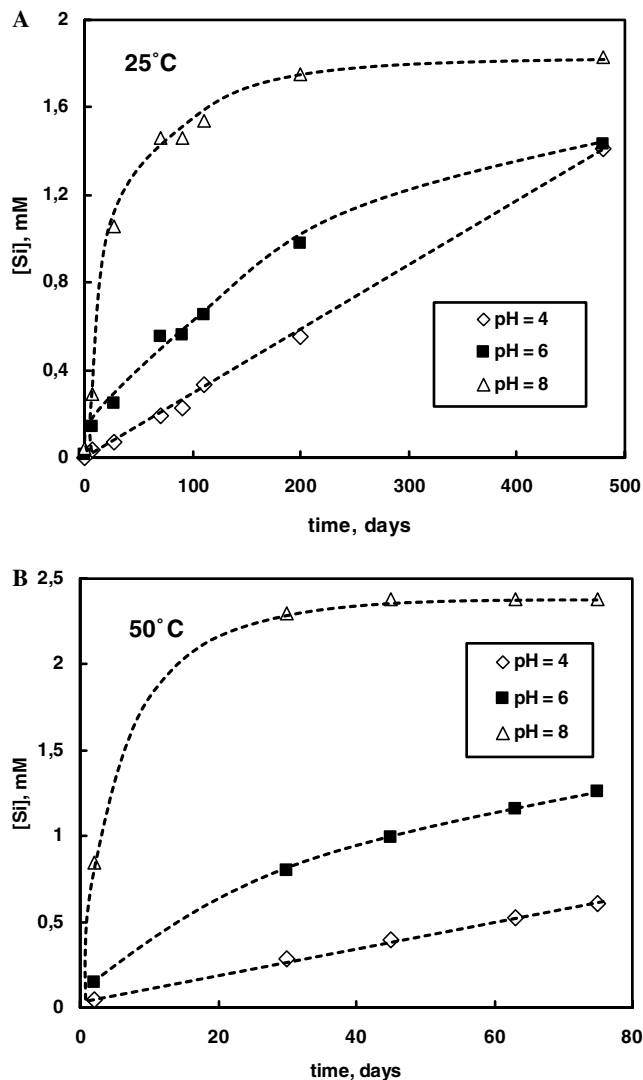
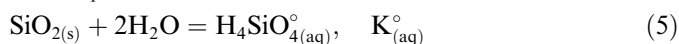
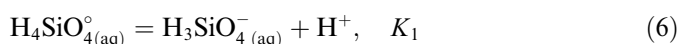


Fig. 2. Batch silica concentration of soil phytoliths as a function of reaction time at pH = 4, 6, and 8, $I = 0.01$ M, at 25 °C (A) and 50 °C (B). The symbols represent the experimental data and the dashed connecting lines help to visualize the dissolution trend.

phytoliths dissolution rate and consequently the approach of equilibrium depend both on temperature and solutions pH. At pH 4 and 6, attainment of steady-state silicic acid concentrations was not reached even after 480, 75, and 40 days at 25, 50, and 80 °C, respectively. Steady-state Si concentration was only reached at pH 8 and equals 0.00183, 0.00238, and 0.0036 M at 25, 50, and 80 °C, respectively. Assuming that these values correspond to the equilibrium between the phytoliths and aqueous solution, it was possible to calculate phytoliths solubility product (K_{sp}°) from



taking into account silicic acid first hydrolysis (concentration of $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ represented less than 1% total aqueous silica at our experimental conditions)



and aqueous silica mass balance

$$[\text{SiO}_{2(\text{aq})}]_{\text{tot}} = [\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}(\text{aq})] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-(\text{aq})] \quad (7)$$

where $[i]$ stands for the molality of species i .

Combination of Eqs. (1)–(3) yields the following expression for K_{sp}° :

$$K_{sp}^{\circ} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} = [\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}(\text{aq})] = \frac{[\text{SiO}_{2(\text{aq})}]}{\left(1 + \frac{K_1}{\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \times a_{\text{H}^+}}\right)}, \quad (8)$$

where K_1 is taken from Busey and Mesmer (1977) ($K_{1,25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^{-9.82}$; $K_{1,50\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^{-9.51}$; and $K_{1,80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^{-9.23}$) and $\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$ the activity coefficient of H_3SiO_4^- is calculated using the Davies equation (Allison et al., 1991). Note that the uncertainty associated with pH calculations at 50 and 80 °C (0.05 pH units, see Section 2.2) do not affect the calculation of K_{sp}° at pH ~ 8 using Eq. (8) as $K_{1,80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^{-9.23}$. Values of the logarithm of phytoliths solubility product derived in this study are listed in Table 2. These values, together with corresponding values for quartz and amorphous silica (Rimstidt and Barnes, 1980), are plotted as a function of reciprocal temperature in Fig. 3. It can be seen that the solubility product of phytoliths is slightly lower than that of amorphous silica but ~ 10 times higher than that of quartz. The enthalpy of phytoliths dissolution derived in this study from the Van't Hoff equation

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (9)$$

($\Delta H_r^{25-80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10.85$ kJ/mol) is comparable with corresponding value for amorphous silica (14.44 kJ/mol; Rimstidt and Barnes, 1980) but is significantly lower than the enthalpy of quartz dissolution (25.63 kJ/mol; Rimstidt and Barnes, 1980). These differences between both the Gibbs free energy and enthalpy of dissociation of quartz and amorphous silica and phytoliths are likely to originate from a wider range of (Si–O–Si) bond angles in phytoliths and amorphous silica rather than changes in Si–O distance as reflected by ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy of these phases (Navrotsky, 1994; Schott et al., 2002).

3.2. Electrophoretic measurements

Results of electrophoretic measurements are listed in Table A2 of Appendix B and illustrated in Figs. 4A and B that represent phytoliths zeta potential (ζ), determined in 0.001, 0.01, and 0.05 mol/L HCl/NaCl/NaOH solutions,

Table 2
Soil phytoliths solubility

Temperature (°C)	C_{SiO_2} mmol/L	$\log K_{sp}^{\circ}$ phytoliths
25	1.83	–2.74
50	2.38	–2.62
80	3.6	–2.44

Silica concentrations at steady state and pH = 8.00 \pm 0.05 and $\log K_{sp}^{\circ}$, as a function of temperature.

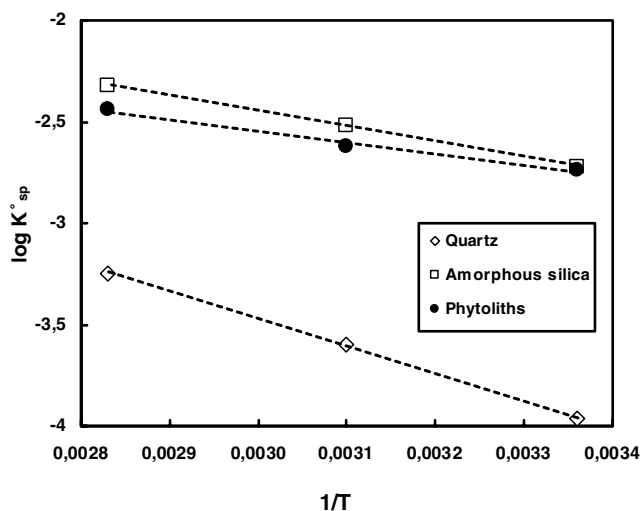


Fig. 3. $\log K_{sp}^{\circ}$ of soil phytoliths (this study), quartz and amorphous silica (Rimstidt and Barnes, 1980) as a function of the inverse of temperature. The symbols represent the experimental data and dashed lines are the linear fit by Van't Hoff equation Eq. (9).

as a function of pH at 25 °C. Phytoliths exhibit a negative zeta potential at $\text{pH} > 1.5$ which reflects their surface bearing a negative charge. Like for the other silica phases, ζ absolute value increases with increasing pH and ionic strength. The pH of isoelectric point (pH_{IEP}) was determined by linear extrapolation of ζ -pH plots obtained at different ionic strengths to zero zeta potential; in this regard, the pH_{IEP} can be considered as common intersection point. The pH_{IEP} of “soil” phytoliths is 1.2 ± 0.1 which is comparable to that of quartz ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 1.5$ –3) but lower than that of amorphous silica ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 2$ –4). The pH_{IEP} of “heated” phytoliths (i.e., organic matter-free) is higher ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 2.5 \pm 0.2$, Fig. 4B). This difference can be explained by the interaction of neutral and negatively charged organic moieties with $>\text{SiOH}_2^+$ surface groups that prevents the latter to contribute to positive surface potential. Indeed, the XPS analysis of different phytoliths revealed strong enrichment of “soil” phytoliths surface in organic carbon compared to heated and grinded phytoliths (Table A3 of the Appendix C).

The only work available on phytoliths' electrophoretic properties is that of Bartoli (1985) who reported a $\text{pH}_{\text{IEP}} \sim 5$ for phytoliths from conifers and beeches. However, his phytoliths contained more aluminum than those investigated in the present study (8 versus 0.14 Al_2O_3 weight %) and are likely to be contaminated by Al oxides/hydroxides. Because the pH of isoelectric point for aluminum oxides (~ 8.5 –9) is much higher than that of SiO_2 , it is possible that the aluminol surface groups ($>\text{AlOH}_2^+$) in phytoliths of Bartoli (1985) provide an overall positive charge in the acid pH region.

3.3. Surface titration and surface complexation model

Results of surface potentiometric titrations are illustrated in Fig. 5 and reported in Table A3 of Appendix C. The

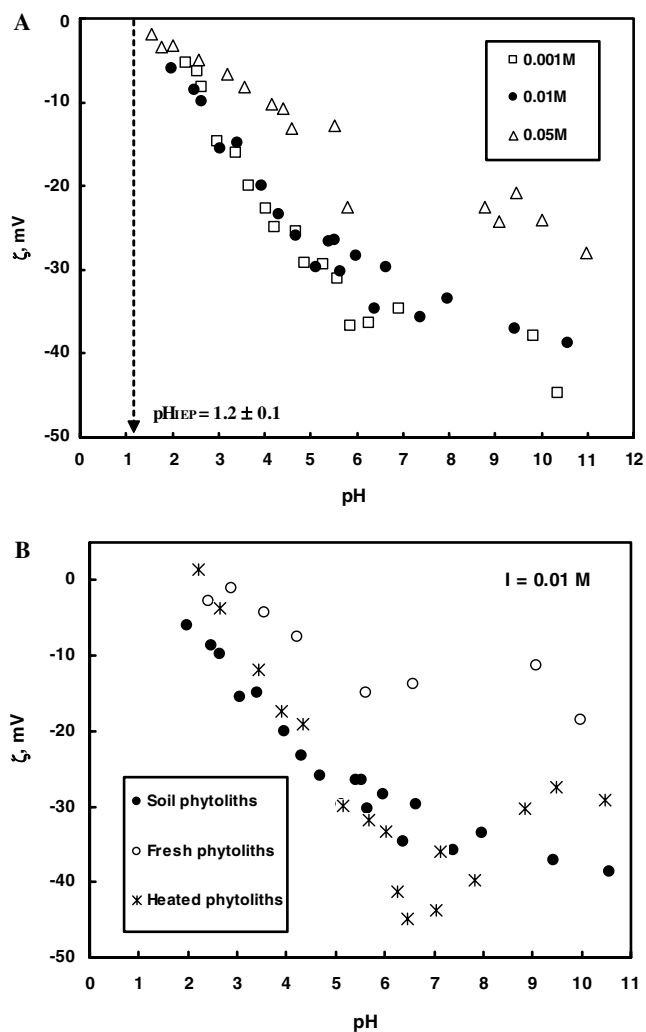


Fig. 4. (A) Zeta potential of soil phytoliths measured at 25 °C as a function of pH and ionic strengths. (B) Zeta potential of soil, heated and fresh phytoliths measured at 25 °C as a function of pH and constant ionic strength of 0.01 M.

surface charge is negative at $\text{pH} > 4.5$ like it is the case for other silicon oxides (Stumm, 1992) and it increases with the increase of the ionic strength (I). These results have been fitted using FITEQL program (Herbelin and Westall, 1996) for $I = 0.01, 0.05,$ and 0.5 M, assuming the constant capacitance of the electric double layer (CCM) and a density of surface silanol groups of $16 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, a value often used in surface complexation modeling (e.g., Sverjensky and Sahai, 1996).

Accurate simulation of phytoliths surface charge required values of the capacitance C of the electric double layer of 3, 13, and $35 \text{ F}/\text{m}^2$ for I equal to 0.01, 0.05, and 0.5 M, respectively ($C = I^{1/2}/\alpha$ with $\alpha = 0.025 \pm 0.05$), that are significantly higher than those commonly adopted for silica-solution interfaces (i.e., $C = 0.4$ – $1.7 \text{ F}/\text{m}^2$ for $I = 0.7$ M, Dixit and Van Cappellen, 2002). The high value required for the EDL capacitance results from the very high surface charge built up found in this study on phytoliths surfaces. Artifacts of our experimental titrations

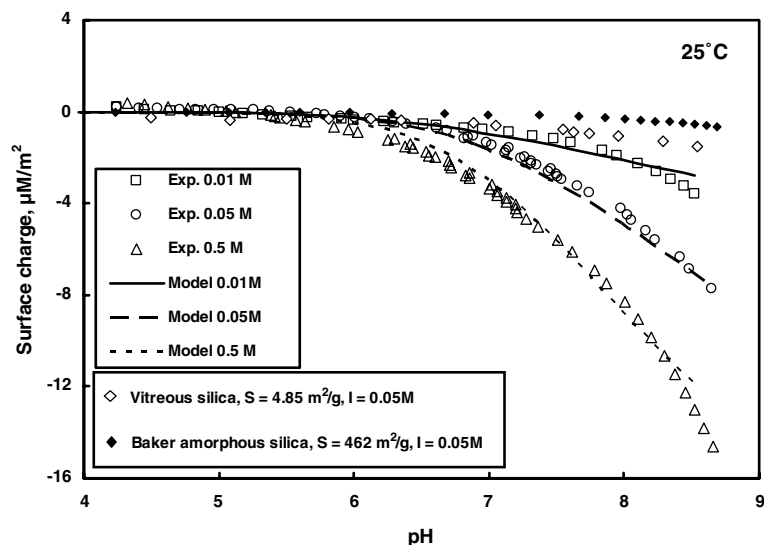


Fig. 5. The surface charge density of heated phytoliths (20 g/L) as a function of pH measured at 25 °C and various ionic strengths: 0.01 M (squares), 0.05 M (circles) and 0.5 M (triangles). The curves were generated from the surface complexation model developed in this study. They are compared to surface charge density of two types of silica measured as a function of pH at $I = 0.05$ M and 25 °C: Baker amorphous silica (5.2 g/L, solid diamonds) and vitreous silica (20 g/L, open diamonds).

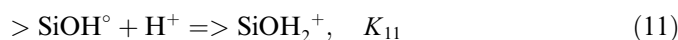
procedure cannot explain this high surface charge because additional potentiometric titrations we performed on vitreous silica ($SSA = 4.85$ m²/g) and silicic acid ($SSA = 462$ m²/g) did not reveal “unusual” OH⁻ adsorption (Fig. 5) and could be fitted with usual values of the EDL capacitance ($C \sim 0.4$ – 1.3 F/m² for $I = 0.05$ M).

This high surface charge is not related to the surface contamination of heated phytoliths by XPS-detectable organic or inorganic substances as the analyses of “intact” and finely ground “heated” phytoliths did not demonstrate any differences in elementary chemical composition of first 100 Å of the surface (Table A4 of Appendix D). Note also that one cannot invoke a higher surface sites density to account for such a high surface charge as the sites density selected in this study (16 µmol/m²) corresponds to the maximal value for a monolayer surface coverage and there is no reason to assume that the adsorption of OH⁻ occurs within multiple surface layers of the biogenic opal. Thus, there is not straightforward explanation for phytoliths high surface charge found in this study, but the presence of trace amounts of surface groups accommodating hydroxyl ions at alkaline pH and/or the development of an OH⁻ permeable surface layer not accurately quantified by BET surface measurements can not be excluded. In this regard, note that Hiemstra et al. (1996) show that on silica surfaces, singly coordinated groups are present in isolated pairs, protruding the surface and thus creating a layer penetrable for water molecules. He further argued that this type of surface structure is responsible for the relative high stern layer capacitance.

The best fit to the experimental data was achieved with $\log K_{10} = -7.67 \pm 0.1$, -7.73 ± 0.1 , and -7.50 ± 0.1 for $I = 0.01$, 0.05, and 0.5 M, respectively, for the deprotonation reaction



The stability constant of silanol group protonation reaction



could be assessed from the pH_{IEP} of “heated” phytoliths (Section 2.5) using the relationship

$$\text{pH}_{\text{IEP}} = (\text{p}K_{10} - \text{p}K_{11})/2 \quad (12)$$

that gives $\text{p}K_{11} = 2.67 \pm 0.1$ for $I = 0.01$ M.

It can be seen from Fig. 5 that a reasonable agreement between the model and the experimental data is observed for the three ionic strengths investigated.

3.4. Dissolution kinetics and behavior of phytoliths in natural settings

Scanning electron microphotographs of “soil” phytoliths obtained before and after dissolution experiments, during 1 month at $\text{pH} 7.5 \pm 0.2$ are presented in Figs. 6A–C, respectively). No major change in morphology of grains was observed but the disappearance of fine particles adhering to surface of initial grains is worth nothing. The last observation is in accord with SSA decrease from 5.18 to 3.58 m²/g (Section 2.5). “Fresh” phytoliths exhibit fine structures of samples and thin cell walls covered by silica (Fig. 6D) consistent with their much higher surface area.

Mechanical steady-state conditions (corresponding to five times renewing of solution in the reactor as indicated by vertical dashed lines in Fig. 7) were achieved after 8 h to 3 days depending on the flow rate. Examples of chemical steady-state attainment are presented in Fig. 7 where the outlet Si concentration is plotted as a function of time for different pH and flow rates. It can be seen that at

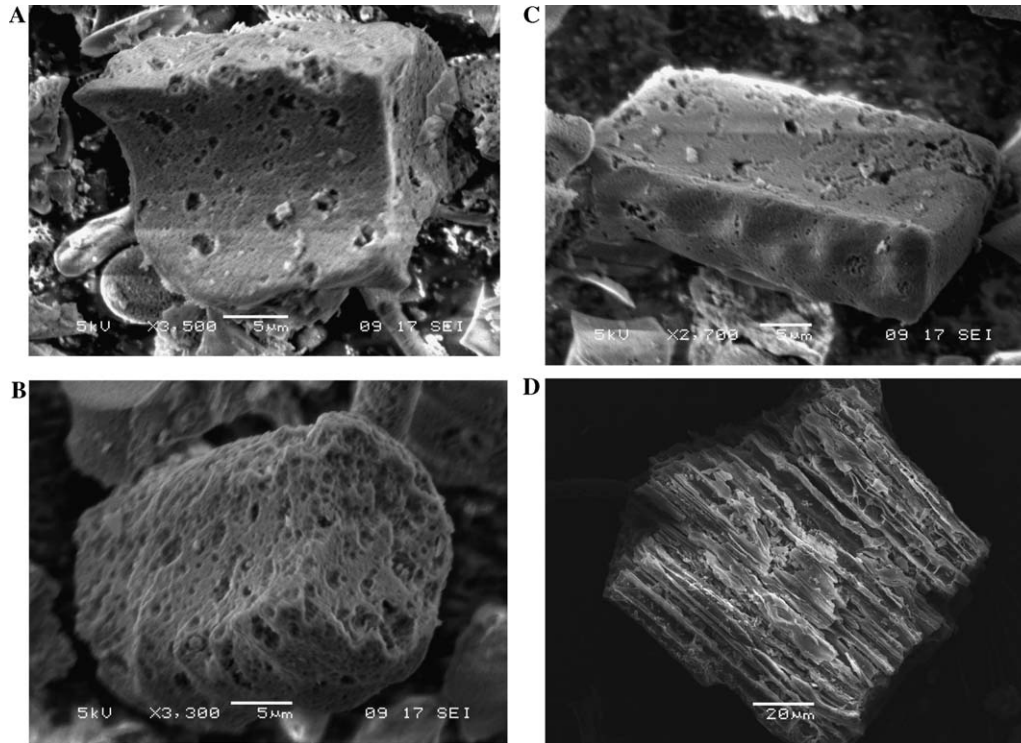


Fig. 6. (A) SEM photomicrograph of soil phytoliths before dissolution in mixed-flow reactor at 25 °C, $S = 5.18 \text{ m}^2/\text{g}$. (B and C) SEM photomicrograph of soil phytoliths after 1 month of dissolution in mixed-flow reactor at 25 °C and $\text{pH} = 7.5 \pm 0.2$, $S = 3.58 \text{ m}^2/\text{g}$. The overall massive shape of soil phytoliths remains unchanged and no new pores and pit holes were formed. (D) SEM photomicrograph of fresh phytoliths after 18 days at $\text{pH} 2$.

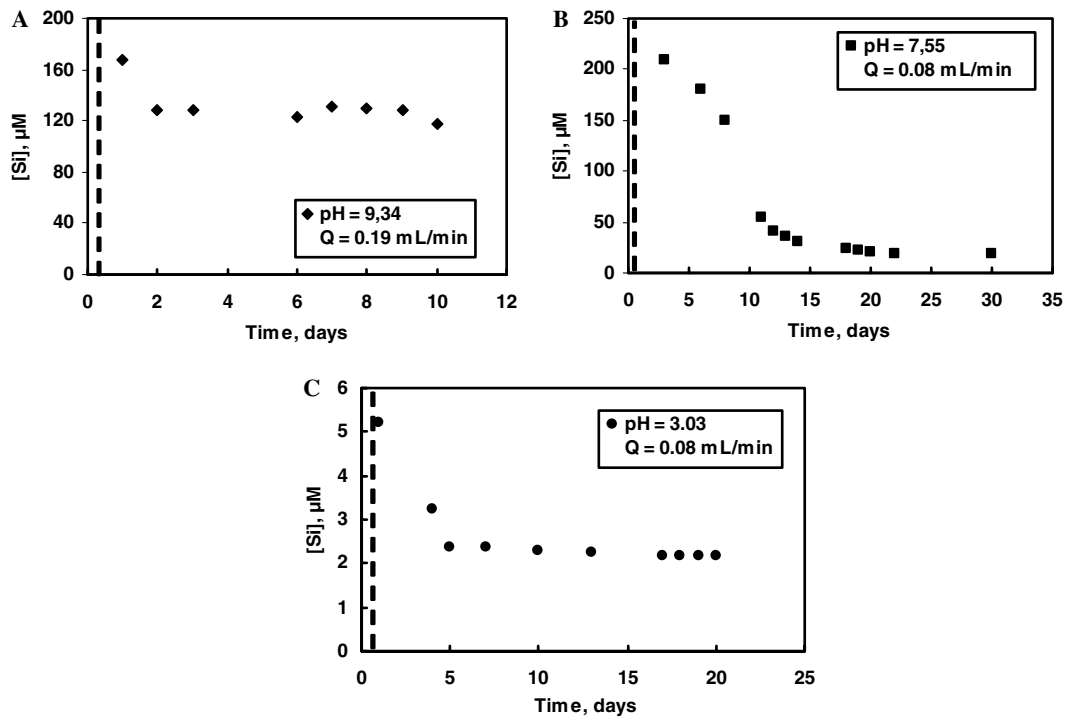


Fig. 7. Examples of steady state attainment for outlet Si concentration in the mixed-flow reactor as a function of time and pH of 9.34 (A), 7.55 (B), and 3.03 (C). The symbols represent the experimental data and the dashed line defines the mechanical steady state in reactor.

$\text{pH} = 3.03$, 7.55, and 9.34, after 15, 25, and 6 days (corresponding to 77, 115, and 90 reactor volumes of input solution passed through the reactor), respectively, outlet Si

concentration remains constant within $\pm 10\%$ which was considered as the steady-state concentration used to calculate dissolution rates.

Values of steady state dissolution rates obtained at ionic strength from 0.01 M (NaCl, NaOH, and HCl) to 0.1 M for all types of phytoliths are listed in Table 3 and plotted as a function of pH in Fig. 8. For comparison, corresponding results reported for quartz and vitreous silica by Dove and Elston (1992) and Wirth and Gieskes (1979), respectively, are shown in this figure. No significant differences in the BET surface-normalized dissolution rates of all three types of phytoliths were detected.

It can be seen that the rate data define three pH regions. In strongly acidic solutions (pH < 2), rates increase with a_{H^+} . At $2 \leq \text{pH} \leq 3-4$, the rates are independent on pH and exhibit a minimal value of 5×10^{-17} mol/cm²/s. At pH from 4 to 12, rates increase with pH with a slope of 0.33 very close to that measured for quartz and amorphous silica.

Table 3
Dissolution rates R of bamboo phytoliths in mixed-flow reactor at 25 °C

Exp. No.	Flow (ml/min)	[Si] (μmol/L)	pH	R (mol/cm ² /s)
<i>Soil phytoliths, $S_{initial} = 5.18 \text{ m}^2/\text{g}$; $S_{final} = 3.58 \text{ m}^2/\text{g}$ at $\text{pH} = 7.5 \pm 0.2$, $m = 0.5 \text{ g}$</i>				
1-26	0.076	10.10	1.00 ± 0.1	$1.65\text{E}-16$
1-27	0.076	3.29	1.32	$5.36\text{E}-17$
1-25	0.083	2.93	2.00 ± 0.1	$5.22\text{E}-17$
1-24	0.084	3.21	2.97	$5.78\text{E}-17$
1-23	0.078	8.76	4.17	$1.47\text{E}-16$
1-8	0.22	1.71	4.94	$2.42\text{E}-16$
1-11	0.21	2.07	5.07	$2.80\text{E}-16$
1-1	0.22	2.22	5.10 ± 0.1	$3.14\text{E}-16$
1-12	0.21	2.04	5.19	$2.76\text{E}-16$
1-13	0.21	2.32	5.31	$3.14\text{E}-16$
2-1	0.22	2.82	5.32	$3.99\text{E}-16$
2-25	0.087	5.79	5.40 ± 0.1	$3.24\text{E}-16$
2-26	0.086	6.43	5.54	$3.56\text{E}-16$
2-27	0.087	7.08	5.81	$3.96\text{E}-16$
2-22	0.088	10.20	5.89	$5.78\text{E}-16$
1-22	0.06	105.00	6.73	$1.35\text{E}-15$
2-31	0.078	18.90	7.55	$9.49\text{E}-16$
1-31	0.08	45.10	8.00 ± 0.1	$2.32\text{E}-15$
2-32	0.198	70.0	8.78	$8.92\text{E}-15$
2-17	0.214	321.00	10.04	$4.42\text{E}-14$
2-19	0.215	312.00	10.54	$4.32\text{E}-14$
2-7	0.22	487.00	10.62	$6.89\text{E}-14$
2-6-2	0.08	1980.00	11.47	$1.02\text{E}-13$
2-5	0.21	1040.00	11.61	$1.41\text{E}-13$
2-18-2,3	0.08	1320.00	11.62	$6.80\text{E}-14$
2-6-1	0.20	1150.00	11.80 ± 0.1	$1.48\text{E}-13$
2-18-1	0.20	841.00	11.85	$1.08\text{E}-13$
<i>Heated phytoliths, $S = 6.51 \text{ m}^2/\text{g}$, $m = 1 \text{ g}$</i>				
3-26	0.059	20.10	1.02	$2.94\text{E}-16$
3-27	0.069	6.45	1.32	$1.10\text{E}-16$
3-25	0.064	8.00	2.00 ± 0.1	$1.10\text{E}-16$
3-24	0.083	8.57	3.00 ± 0.1	$1.76\text{E}-16$
3-21	0.58	372.00	11.28	$5.35\text{E}-14$
<i>Fresh phytoliths, $S_{initial} = 159.5 \text{ m}^2/\text{g}$ and $S_{final} = 73.93 \text{ m}^2/\text{g}$ (after dissolution). $m = 0.1 \text{ g}$ for 2-36 and 3-32; $m = 0.05 \text{ g}$ for 1-36</i>				
2-36	0.081	2.17	3.02	$1.76\text{E}-16$
1-36	0.052	42.66	6.36	$1.10\text{E}-16$
3-32	0.196	53.00	7.00 ± 0.1	$2.33\text{E}-15$

0.05 M $\leq I \leq 0.1$ M for pH < 2 and $I = 0.01$ M for pH > 2. Uncertainty on pH values are ± 0.05 U unless indicated.

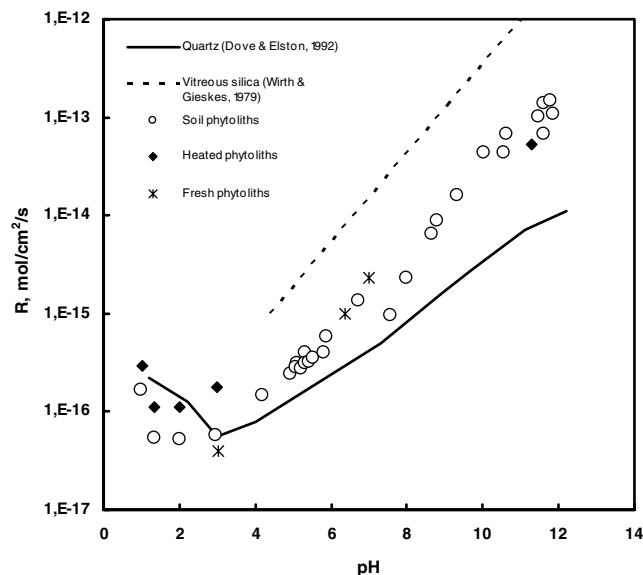


Fig. 8. Dissolution rates of soil, heated and fresh phytoliths as a function of pH measured in mixed-flow reactor at 25 °C, $I = 0.01$ M for $2 \leq \text{pH} \leq 12$ and $I = 0.1$ M for $\text{pH} < 2$. Symbols, experimental data; solid line, rates of quartz (Dove and Elston, 1992); dashed line, rates of vitreous silica (Wirth and Gieskes, 1979). Uncertainties of rate measurements are within the size of symbols.

Phytoliths dissolution rates can be modeled within the framework of the surface complexation approach (Stumm, 1992) assuming the rate is controlled by the protonation, deprotonation, and hydrolysis of surface $>\text{SiOH}$ groups according to (Guy and Schott, 1989; Brady and Walther, 1990; Hiemstra and Van Riemsdijk, 1990; Schott, 1990; Dove, 1996; Duval et al., 2002)

$$R = k_1 \cdot \{> \text{SiOH}_2^+\}^n + k_2 \cdot \{> \text{SiOH}^0\} + k_3 \cdot \{> \text{SiO}^-\}^m, \quad (13)$$

where $\{>i\}$ stands for the concentration of the surface species present at the $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ interface, k_i are the rate constants of the three parallel reactions and n and m represent the order of the proton- and hydroxyl-promoted dissolution reaction, respectively.

At $\text{pH} > 6$, a linear correlation ($r^2 = 0.95$) is observed between $\log R$ and $\log \{>\text{SiO}^-\}$ consistent with $m \sim 2.0$ (Fig. 9). This suggests that the dissolution mechanism requires two preceding deprotonation steps of SiOH groups at the phytoliths surface, in agreement with previous results on quartz (Knauss and Wolery, 1988) and amorphous silica (Wirth and Gieskes, 1979).

Assuming the order of the protonation reaction equals to 1 like it is the case for quartz and vitreous silica (Duval et al., 2002; Pokrovsky et al., 2006), Eq. (13) can be used to fit our rate data in the full pH range. This fitting was performed using non-linear equation by trials and error. The dissolution rate modeling was performed with the surface complexation model (SCM) derived from our surface titration results; for this, the rate data sets of “fresh,” “heated,” and “soil” phytoliths were compiled together for the fitting

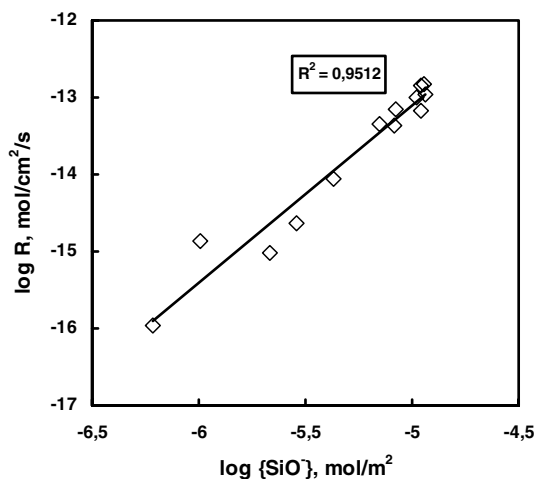


Fig. 9. Correlation between $\log R$ and $\log \{SiO^{-}\}$ for phytoliths dissolution rates at 25 °C and $6 \leq pH \leq 12$. Symbols represent experimental data and the line is a linear fit.

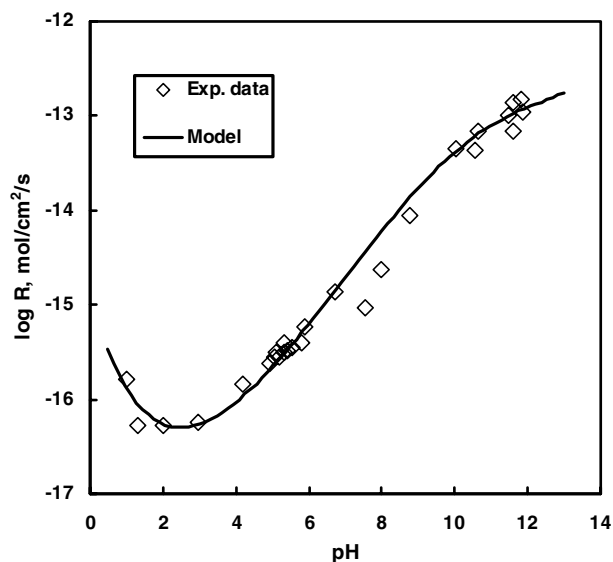


Fig. 10. Modeling of experimental phytoliths dissolution rates at 25 °C and $1 \leq pH \leq 12$. Symbols represent experimental data and the curve is the SCM fit using Eq. (13).

procedure, assuming the same dissolution mechanism for the three types of phytoliths. The uncertainties attached to parameters of Eq. (13) represent the range of best fit to the rate data, defined as the sum of differences between measured and calculated points. Rates calculated using Eq. (13) are described by the solid line in Fig. 10. They yield

$$k_1 = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}, \quad n = 1.00 \pm 0.01,$$

$$k_2 = (3.13 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ s}^{-1},$$

$$k_3 = 0.03 \pm 0.01 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad m = 2.0 \pm 0.2$$

for $\{>i\}$ and R expressed in mol/m^2 and $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$, respectively Eq. (13).

Because dissolution rates are proportional to the BET surface, and the BET surface-normalized dissolution rates of “soil” and “fresh” phytoliths are similar, one can suggest that, when dissolution rates are mass-normalized rather than surface-normalized, the “fresh” phytoliths are about a factor 30 more reactive than the old “soil” phytoliths. This, again, illustrates the high importance of freshly produced phytoliths in the continental cycle of silica. With their extremely high surface area, these phytoliths represent an easily mobilized pool of silica in soil surface horizons. However, for quantitative assessment of silicon fluxes in vegetal areas, the limiting factor is likely to be the characterization of release of silica from plant litter, where phytoliths are tightly associated with organic matter.

Overall, the SCM-treatment of phytoliths dissolution kinetics indicates that the major rate-controlling mechanisms for different silicon dioxide polymorphs (bamboo phytoliths, quartz, and amorphous silica) are similar. Different phytoliths, depending on their chemical composition with respect to trace elements, are likely to exhibit different surface properties (Bartoli, 1985) and, consequently, reactivities in aqueous solutions. In this regard, comparative study of different origins phytoliths representing terrestrial plants and trees are very timely to better constrain the biogeochemical cycle of silica on land.

4. Conclusions

In this study, several complementary techniques have been used to characterize the surface properties, solubility product and dissolution kinetics of bamboos phytoliths collected in the Réunion Island. Results obtained show that the phytoliths solubility is close to that of amorphous silica while their dissolution rates lay between those of quartz and vitreous silica and exhibit similar pH dependence. Based on electrophoretic measurements and surface titration, a surface complexation model was generated which suggests, in accord with data on quartz (Dove and Elston, 1992; Duval et al., 2002) and amorphous silica (Stumm, 1992; Dixit and Van Cappellen, 2002), the existence of $>SiOH_2^+$, $>SiOH^\circ$, and $>SiO^-$ surface species. At $pH > 6$, dissolution rate is proportional to $\{>SiO^-\}^2$, suggesting that the dissolution mechanism requires two preceding deprotonation steps. It follows from the results of this study that phytoliths dissolution rate reaches a minimum at $pH \sim 3$. This pH value is close to that measured in interstitial solutions of acidic soil horizon of Réunion Island. This explains the good preservation of phytoliths in subsurface soils of this region. Because phytoliths represent important reservoir of biogenic silica in acid soils of tropical and subtropical regions, a comparative study of the reactivity in aqueous solution of (i) phytoliths having various origin and trace metal content and (ii) phytoliths-bearing plant litter debris should allow quantitative modeling of the biogeochemical cycle of terrestrial silicon.

Acknowledgments

We are grateful to D.A. Sverjensky and three anonymous reviewers whose insightful and thorough reviews greatly improve the manuscript. This work was partially supported by the French National Program for Basic Research (ANR “ECCO” project ECOSPHERE CONTINENTALE: Processus et Modélisation). A. Castillo and Th. Aigouy are thanked for careful technical assistance with BET specific surface area measurements and SEM observations, respectively.

Associate editor: Dimitri A. Sverjensky

Appendix A

See Table A1

Appendix B

See Table A2

Appendix C

See Table A3

Table A1
Soil phytoliths solubility

Exposure time (days)	0.1	7	28	70	90	111	200	480
<i>T</i> = 25 °C								
[Si], M pH = 4	1.79E-06	3.64E-05	7.07E-05	1.94E-04	2.29E-04	3.36E-04	5.54E-04	1.41E-03
[Si], M pH = 6	1.41E-05	1.41E-04	2.50E-04	5.50E-04	5.57E-04	6.50E-04	9.82E-04	1.41E-03
[Si], M pH = 8	3.93E-05	2.93E-04	1.06E-03	1.46E-03	1.46E-03	1.54E-03	1.75E-03	1.83E-03
Exposure time (days)	2	30	45	63	75			
<i>T</i> = 50 °C								
[Si], M pH = 4	4.18E-05	2.85E-04	3.93E-04	5.23E-04	6.08E-04			
[Si], M pH = 6	1.50E-04	8.00E-04	9.94E-04	1.16E-03	1.26E-03			
[Si], M pH = 8	8.50E-04	2.30E-03	2.38E-03	2.38E-03	2.38E-03			
Exposure time (days)	6	15	40					
<i>T</i> = 80 °C								
[Si], M pH = 4	1.24E-03	2.80E-03	3.12E-03					
[Si], M pH = 8	2.03E-03	3.40E-03	3.60E-03					

Silical concentration as a function of time.

Table A2
Phytoliths zeta potential (mV) as a function of pH at 25 °C

Soil phytoliths						Heated phytoliths: <i>I</i> = 0.01 M		Fresh phytoliths: <i>I</i> = 0.01 M	
<i>I</i> = 0.001 M		<i>I</i> = 0.05 M		<i>I</i> = 0.01 M					
pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)
5.57	-31.1 ± 3.1	5.51	-12.8 ± 4.7	5.64	-30.2 ± 4.6	5.67	-31.8 ± 1.9	5.62	-14.8 ± 2.7
5.28	-29.4 ± 4.2	4.6	-13.1 ± 2.0	5.4	-26.6 ± 5.3	5.16	-30.0 ± 4.2	4.21	-7.5 ± 1.1
4.88	-29.2 ± 5.3	4.41	-10.7 ± 1.2	5.12	-29.6 ± 1.6	3.5	-19.1 ± 0.5	3.55	-4.2 ± 1.5
4.68	-25.4 ± 1.9	4.17	-10.2 ± 2.4	4.68	-25.9 ± 0.7	3.91	-17.3 ± 1.4	2.89	-1.0 ± 0.5
4.21	-24.9 ± 0.5	3.57	-8.2 ± 1.4	8.2	-23.3 ± 1.6	3.43	-11.8 ± 0.5	2.42	-2.8 ± 5.1
4.02	-22.7 ± 1.9	3.20	-6.7 ± 1.6	3.95	-20.0 ± 1.5	2.66	-3.8 ± 1.5	9.97	-18.4 ± 4.1
3.65	-20.1 ± 3.9	2.58	-5.0 ± 2.3	3.40	-14.9 ± 4.3	2.22	+1.5 ± 2.5	9.09	-11.2 ± 3.5
3.39	-16.0 ± 3.6	2.03	-3.3 ± 2.0	3.05	-15.5 ± 2.1	6.26	-41.2 ± 3.9	6.59	-13.9 ± 6.1
2.98	-14.7 ± 3.7	1.77	-3.4 ± 0.5	2.65	-9.8 ± 2.2	7.12	-36.0 ± 5.5		
2.63	-8.1 ± 2.7	1.55	-1.9 ± 1.8	2.48	-8.6 ± 0.2	6.03	-33.4 ± 2.3		
2.53	-6.4 ± 1.5	5.79	-22.6 ± 3.9	1.99	-6.1 ± 3.6	6.47	-44.8 ± 7.2		
2.28	-5.4 ± 1.0	8.78	-22.6 ± 1.8	5.52	-26.4 ± 3.3	7.03	-43.8 ± 3.1		
5.85	-36.6 ± 4.8	9.09	-24.2 ± 2.3	5.97	-28.3 ± 4.8	7.83	-39.7 ± 2.4		
6.26	-36.4 ± 5.7	9.46	-20.8 ± 4.4	6.38	-34.6 ± 1.1	8.84	-30.4 ± 4.2		
6.91	-34.7 ± 2.6	10.00	-24.1 ± 4.9	6.64	-29.8 ± 8.7	9.49	-27.4 ± 2.2		
9.82	-38.0 ± 1.7	10.97	-28.0 ± 2.4	7.38	-35.7 ± 6.7	10.49	-29.2 ± 8.3		
10.37	-44.7 ± 1.3			7.97	-33.5 ± 3.4				
				9.44	-37.1 ± 4.9				
				10.57	-38.7 ± 0.2				

Uncertainty on pH is ±0.01 U.

Appendix D

See Table A4

Table A3

Experimental surface charge density of heated phytoliths as a function of pH, at 25 °C

I = 0.01 M		I = 0.05 M		I = 0.5 M	
pH	Si sites density ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	pH	Si sites density ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	pH	Si sites density ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
<i>Experimental datas on heated phytoliths titration, 20 g/L, 6.51 m²/g, N₂ bubbling</i>					
4.240	0.195	4.24	0.194	4.318	0.400
4.444	0.117	4.409	0.146	4.444	0.307
4.641	0.051	4.546	0.122	4.620	0.196
4.851	0.007	4.709	0.118	4.770	0.126
5.004	-0.027	4.832	0.115	4.897	0.070
5.177	-0.065	4.963	0.110	5.051	0.014
5.329	-0.109	5.090	0.098	5.125	-0.045
5.543	-0.184	5.255	0.084	5.383	-0.161
5.655	-0.229	5.378	0.054	5.416	-0.214
5.910	-0.314	5.535	-0.002	5.449	-0.262
5.994	-0.355	5.727	-0.068	5.566	-0.360
6.223	-0.436	5.782	-0.119	5.640	-0.439
6.305	-0.479	5.897	-0.180	5.852	-0.637
6.514	-0.561	6.012	-0.245	5.962	-0.746
6.614	-0.612	6.115	-0.316	6.031	-0.880
6.812	-0.710	6.293	-0.440	6.297	-1.154
6.953	-0.791	6.384	-0.523	6.247	-1.239
7.145	-0.913	6.614	-0.729	6.416	-1.419
7.321	-1.036	6.688	-0.830	6.378	-1.515
7.480	-1.172	6.884	-1.042	6.438	-1.602
7.609	-1.365	6.844	-1.126	6.538	-1.738
7.836	-1.674	6.817	-1.189	6.557	-1.911
7.944	-1.899	6.980	-1.362	6.605	-2.005
8.107	-2.261	7.024	-1.440	6.700	-2.147
8.236	-2.600	7.148	-1.600	6.707	-2.330
8.345	-2.936	7.131	-1.712	6.717	-2.443
8.441	-3.269	7.117	-1.793	6.855	-2.649
8.523	-3.601	7.266	-1.980	6.822	-2.774
		7.232	-2.058	6.860	-2.913
		7.316	-2.165	7.019	-3.166
		7.309	-2.265	6.998	-3.336
		7.356	-2.348	7.060	-3.459
		7.455	-2.481	7.062	-3.640
		7.445	-2.608	7.133	-3.775
		7.495	-2.699	7.127	-3.931
		7.507	-2.828	7.198	-4.064
		7.541	-2.957	7.193	-4.224
		7.656	-3.262	7.208	-4.376
		7.738	-3.541	7.277	-4.664
		7.979	-4.199	7.365	-5.029
		8.025	-4.518	7.506	-5.589
		8.053	-4.751	7.613	-6.117
		8.161	-5.211	7.784	-6.898
		8.231	-5.600	7.872	-7.506
		8.413	-6.368	8.001	-8.293
		8.480	-6.842	8.103	-9.058
		8.650	-7.709	8.203	-9.852
				8.294	-10.647
				8.375	-11.444
				8.453	-12.239
				8.521	-13.037
				8.592	-13.827
				8.659	-14.615

Table A4

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of different phytoliths

Element	Energy (eV)	Percent (%)	Atomic ratio: element/Si
<i>“Soil” phytoliths</i>			
C-1s	292.8	38.2	1.60
O-1s	541.1	38.0	1.59
Si-2s	162.9	23.8	1.00
<i>“Heated” phytoliths</i>			
C-1s	294.4	19.4	0.58
O-1s	542.5	47.0	1.40
Si-2s	164.2	33.6	1.00
<i>“Heated” and grinded phytoliths</i>			
C-1s	294.6	19.0	0.64
O-1s	542.8	51.3	1.73
Si-2s	164.3	29.7	1.00

References

- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Colin, F., Koud, J.M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 677–682.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. U.S. EPA, Athens, GA, p. 106.
- Bartoli, F., 1981. Le cycle biogéochimique du silicium sur roches acides. Application à deux systèmes forestiers tempérés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, p. 187.
- Bartoli, F., 1985. Crystallochemistry and surface properties of biogenic opal. *J. Soil Sci.* **36**, 335–350.
- Brady, P.V., Walther, J.V., 1990. Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chem. Geol.* **82**, 253–264.
- Busey, R.H., Mesmer, R.E., 1977. Ionisation equilibria of silic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solution to 300 °C. *Inorg. Chem.* **16**, 2444–2450.
- 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**, 728–731.
- Dixit, S., Van Cappellen, P., 2002. Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2559–2568.
- Dove, P.-M., 1996. Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. In: White, A.-F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silica Minerals. Rev. Mineral.*, vol. 31, pp. 235–290.
- Dove, P.-M., Elston, S.-F., 1992. Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: analysis of existing data and a rate model for 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4147–4156.
- Duval, Y., Mielczarski, J.A., Pokrovsky, O.S., Mielczarski, E., Ehrhardt, J.J., 2002. Evidence of the existence of three types of species at the quartz–aqueous solution interface at pH 0–10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2937–2945.
- Gautier, J.M., Oelkers, E.H., Schott, J., 2001. Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1059–1070.
- Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., Mielczarski, J., Mielczarski, E., Mesmer-Dudons, N., Spalla, O., 2004. Study of diatom/aqueous solution interface. I. Acid–base equilibria and spectroscopic observation of freshwater and marine species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4039–4058.
- Goynes, K.W., Zimmerman, A.R., Newalkar, B.L., Komarneni, S., Brantley, S.L., Chorover, J., 2002. Surface charge of variable porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents. *J. Porous Mat.* **9**, 243–256.
- Gun'ko, V.M., Mironyuk, I.F., Zarko, V.I., Voronin, E.F., Turov, V.V., Pakhlov, E.M., Goncharuk, E.V., Nychiporuk, Y.M., Vlasova, N.N., Gorbik, P.P., Mishchuk, O.A., Chuiko, A.A., Kulik, T.V., Pal-

- yanytsya, B.B., Pakhovchishin, S.V., Skubiszewska-Zieba, J., Janusz, W., Turov, A.V., Leboda, R., . Morphology and surface properties of fumed silicas. *J. Colloid Interface Sci.* **289**, 427–445.
- Guy, C., Schott, J., 1989. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.* **78**, 181–204.
- Herbelin, A.L., Westall, J.C., 1996. FITEQL Version 3.2, a Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data. Department of Chemistry, Oregon State University. Corvallis, Oregon 97331.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1990. Multiple activated complex dissolution of metal (hydr)oxides: a thermodynamical approach applied to quartz. *J. Colloid Interface Sci.* **136**, 132–150.
- Hiemstra, T., Venema, P., Van Riemsdijk, W.H., 1996. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: the bond valence principle. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680–682.
- Hunter, R.J., 1989. *Foundation of Colloid Science*, vol. 1, Clarendon Press, Oxford.
- Kelly, E.F., 1990. *Methods for Extracting Opal Phytoliths from Soil and Plant Material*: Fort Collins, Colorado State University, Department of Agronomy, Internal Document, p. 10.
- Knauss, K.G., Wolery, T.J., 1988. The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 43–53.
- Koretsky, C.M., Sverjensky, D.A., Salisbury, J.W., D’Aria, D.M., 1997. Detection of surface hydroxyl species on quartz and feldspars using reflectance infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2193–2210.
- Kosmulski, M., Maczka, E., Janusz, W., Rosenholm, J.B., 2002. Multi-instrument study of the electrophoretic mobility of quartz. *J. Colloid Interface Sci.* **250**, 99–103.
- Li, H.C., De Bruyn, P.L., 1966. Electrokinetic and adsorption studies on quartz. *Surface Sci.* **5**, 203–220.
- Lyklema, J., Rovillard, S., De Coninck, J., 1998. Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unraveled. *Langmuir* **14**, 5659–5663.
- Mackenzie, F.T., Garrels, R.M., 1966a. Chemical mass balance between rivers and oceans. *Am. J. Sci.* **264**, 507–525.
- Mackenzie, F.T., Garrels, R.M., 1966b. Silica-bicarbonate balance in the ocean and early diagenesis. *J. Sed. Petrol.* **36**, 1075–1084.
- Meunier, J.-D., Alexandre, A., Colin, F., et Braun, J.-J., 2001. Intérêt de l’étude du cycle du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux. *Bull. Soc. géol. Fr.* **172**, 533–538.
- Meunier, J.-D., Colin, F., et Alarcon, C., 1999. Biogenic silica storage in soils. *Geology* **27**, 835–838.
- Navrotsky, A., 1994. *Physics and Chemistry of Earth Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 417.
- Piperno, D.R., 1988. *Phytolith. An Archaeological and Geological Perspective*. Academic Press, London, p. 280.
- Pokrovsky, O.S., Savenko, V.S., 1992. Experimental determination of magnesium activity coefficient in seawater. *Oceanology* **32**, N6, 724–730.
- Pokrovsky, O.S., Savenko, V.S., 1996. The total activity coefficient of calcium in seawater. *Oceanology* **36**, N1, 50–53.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Thomas, F., 1999. Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. I. A surface speciation model of magnesite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 863–880.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Forsterite surface composition in aqueous solutions: a combined potentiometric, electrokinetic, and spectroscopic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3299–3312.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2004. Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 31–45.
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Mielczarski, J.A., 2006. Kinetic evidence of the existence of positively charged species at the quartz–aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* in press.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Dupré, B., Kudryavtzev, D.I., 2005. Basalts weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5659–5680.
- Rimstidt, J.D., Barnes, H.L., 1980. The kinetics of silica–water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1683–1699.
- Schott, J., 1990. Modelling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxides: the surface speciation approach. In: Stumm, W. (Ed.), *Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York, pp. 337–365.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Mielczarski, J.A., 2002. The mechanism of altered layers formation on wollastonite revisited: a combined spectroscopic/kinetic study. Abstracts of the VM Goldschmidt Conference. August 18–23, Davos, Switzerland. Supplement to *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, p. A686.
- Sillén, L.G., 1961. The physical chemistry of sea water. In: Sears, M. (Ed.), *Oceanography, Am. Assoc. Adv. Pub.* 67, pp., 549–581.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid–Water Interface*. John Wiley & Sons, New York, p. 428.
- Sverjensky, D.A., Sahai, N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3773–3797.
- Van der Wal, A., Norde, W., Zehnder, A.J.B., Lyklema, J., 1997. Electrokinetic potential of bacterial cells. *Langmuir* **13**, 165–171.
- Wilson, W.W., Wade, M.M., Holman, S.C., Champlin, F.R., 2001. Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. *J. Microbiol. Methods* **43**, 153–164.
- Wirth, G.S., Gieskes, J.M., 1979. The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* **68**, 492–500.
- Wollast, R., Mackenzie, F.T., 1983. The global cycle of silica. In: Aston, S.R. (Ed.), *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*. Academic press, San Diego, pp. 39–76.
- Xu, G., Zhang, J., Song, G., 2003. Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. *Powder Technol.* **134**, 218–222.

CHAPITRE 3

Réactivité de phytolithes de plantes terrestres dans les solutions aqueuses

I. INTRODUCTION

Comme il a été dit précédemment, l'importance du recyclage de la silice dissoute présente dans les solutions par les plantes terrestres ne peut pas être négligée dans la quantification des flux de silicium (Si) dans les sols et par conséquent dans la quantification du cycle global du silicium.

Une étude préliminaire (Frayse et al., 2006, Annexe 1) que nous avons réalisée et portant sur la comparaison entre la réactivité en phase aqueuse des phytolithes de bambous étudiés dans le chapitre 1 et celle de phytolithes d'origines différentes, nous a conduit à l'étude suivante.

Ce travail va donc consister à mieux contraindre la réactivité des phytolithes dans les solutions aqueuses en effectuant une étude comparative détaillée de la physico-chimie de phytolithes extraits de différentes espèces de plantes terrestres contenant des proportions significatives de silice biogène et typiques de climats boréal et tempéré.

Les résultats précédents ont permis l'accès à la réactivité de phytolithes de bambous accumulés dans les sols après des incendies de forêts en région tropicale. La réactivité en milieu aqueux de ces phytolithes est intermédiaire à celle du quartz et de la silice amorphe mais il apparaît des différences significatives entre ces mêmes phytolithes et des phytolithes extraits de bambous encore sur pied.

La question qui se pose alors est, peut-on étendre ces conclusions aux autres phytolithes de plantes terrestres et est-ce que le quartz, la silice amorphe ou les phytolithes de bambous peuvent servir de modèle pour les phytolithes d'autres espèces poussant dans des conditions climatiques et des régions différentes.

Une seconde question qui se pose également est la relation entre la composition chimique des phytolithes, avec des teneurs conséquentes en aluminium et en fer, et leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques. En effet, Bartoli (1985) parle en faveur de l'effet de la teneur en Al sur la solubilité et les propriétés de surface de l'ensemble des phytolithes de plantes ; cependant, le rôle des impuretés chimiques dans les cinétiques de dissolution et par

conséquent la préservation des phytolithes dans les sols demeurent considérablement peu connus.

II. RESUME EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE: "REACTIVITY OF PLANT PHYTOLITHS IN AQUEOUS SOLUTIONS"

C'est dans le but de mieux contraindre la réactivité des phytolithes de plantes dans les solutions de sol que la solubilité, les propriétés de surface (mobilités électrophorétiques et charge de surface) et les cinétiques de dissolution de phytolithes extraits de biomasses fraîches ont été déterminées dans ce travail. Il s'agit de biomasses fraîches d'espèces représentatives des plantes terrestres, contenant des proportions significatives de silice biogène : Mélèze (*Larix gmelinii*), orme (*Ulmus laevis* Pall.), prêles (*Equisetum arvense*), fougère (*Dicksonia squarrosa*) et quatre espèces de graminées (*Agropyron fragile*, *Agropyron desertorum*, *Elytrigia repens* et *Festuca valesiaca*).

Le produit de solubilité des phytolithes de mélèze et d'orme extraits de biomasses fraîches, est proche de celui de la silice amorphe et des phytolithes de bambous de « sol ». Les mesures électrophorétiques donnent un pH au point isoélectrique (pH_{IEP}) égal respectivement à 0.9, 1.1, 1.5, 2.0 et 2.2 pour les phytolithes des quatre graminées, d'orme, de fougère, de mélèze et de prêles. Ces pH_{IEP} déterminés se trouvent être très proche de celui du quartz et de la silice amorphe. Les vitesses de dissolution des phytolithes, mesurées dans des réacteurs mixed-flow loin des conditions d'équilibre pour des pH allant de 1 à 8, ont été trouvées très similaires pour l'ensemble de ces phytolithes et proches de celles des phytolithes de bambous de « sol ». La modélisation de toutes les vitesses de dissolution des phytolithes de plante a donné une équation à trois paramètres suffisante pour décrire la réactivité des phytolithes dans les solutions aqueuses.

$$R \text{ (mol/cm}^2\text{/s)} = 6 \cdot 10^{-16} \cdot a_{\text{H}^+} + 5.0 \cdot 10^{-18} + 3.5 \cdot 10^{-13} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.33}$$

Par conséquent, il résulte de cette étude que les vitesses de dissolution des phytolithes montrent un minimum à un pH environ égal à 3. Les vitesses de dissolution normalisées à la masse sont similaires pour les quatre espèces de plantes étudiées. La dissolution de seulement 0.1 à 1% du stock de phytolithes dans les sols, est suffisante pour engendrer les concentrations en silice dissoute observées dans les eaux de surface. Le temps de résidence des phytolithes de mélèze et de prêle dans les solutions interstitielles de sol va de 10 à 12 ans pour un pH allant de 2 à 3 et de moins de 1 an pour un pH supérieur à 6.

III. REACTIVITY OF PLANT PHYTOLITHS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Reactivity of plant phytoliths in aqueous solutions

Fabrice Fraysse¹, Oleg S. Pokrovsky^{1,*}, Jacques Schott¹, Jean-Dominique Meunier²

¹*LMTG (Experimental Geochemistry and Biogeochemistry), UMR 5563, CNRS-OMP-Université Paul Sabatier, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.*

²*CEREGE, CNRS-Université Paul Cézanne Aix Marseille III, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France.*

* corresponding author's e-mail: oleg@lmtg.obs-mip.fr

Keywords:

phytoliths, tree, grass, solubility, surface, kinetics, silicon fluxes

Submitted to *Chemical Geology*, XX June 2007.

Abstract:

In order to better understand the reactivity of plant phytoliths in soil solutions, we determined solubility, surface properties (electrophoretic mobilities and surface charge) and dissolution kinetics of phytoliths extracted from fresh biomass of representative plant species (larch tree and elm, horsetail, fern, and four grasses) containing significant amount of biogenic silica. The solubility product of larch and horsetail phytoliths is close to that of amorphous silica and soil bamboo phytoliths. Electrophoretic measurements yield isoelectric point $\text{pH}_{\text{IEP}} = 0.9, 1.1, 1.5, 2.0$ and 2.2 for four grasses, elm, fern, larch and horsetail phytoliths respectively, which is very close to that of quartz or amorphous silica. Phytoliths dissolution rates, measured in mixed-flow reactors at far from equilibrium conditions at $1 \leq \text{pH} \leq 8$, were found to be very similar among the species, and close to that of soil bamboo phytoliths. Mechanistic treatment of all plant phytoliths dissolution rates yielded a three-parametrical equation sufficient to describe phytoliths reactivity in aqueous solutions:

$$R \text{ (mol/cm}^2\text{/s)} = 6 \cdot 10^{-16} \cdot a_{\text{H}^+} + 5.0 \cdot 10^{-18} + 3.5 \cdot 10^{-13} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.33}$$

It follows from the results of this study that phytoliths dissolution rates exhibit a minimum at $\text{pH} \sim 3$. Mass-normalized dissolution rates are similar among all four types of plant species studied. Dissolution of only 0.1-1% of soil phytoliths pool is sufficient to provide the silica concentration observed in surficial waters. The residence time of larch and horsetail phytoliths in the interstitial soil solution ranges from 10-12 years at $\text{pH} = 2-3$ to <1 year at pH above 6.

1. INTRODUCTION

It has been long recognized that the cycling of elements by plants and plant-induced biological activity cause the rates and products of weathering to be markedly different from those induced by abiotic processes. This effect is strongly pronounced via litter fall decomposition within the upper soil horizon, so that most of mineral elements contained in plant issues are released into soil solution that percolates downward (i.e., Lucas, 2001). Recently, the importance of the biogenic cycle of silicon in terrestrial environments has been recognized (Alexandre et al., 1997; Meunier and al., 1999; 2001; Conley, 2002; Derry and al, 2005; Farmer et al., 2005, Reynolds et al., 2006). Indeed, dissolved silicic acid in soil solutions, trapped by plant roots, precipitates in aerial tissues cells as micrometric opal particles called phytoliths. Phytoliths are present in most plants, ranging in content from 0.5% or less in most dicotyledons, 1-3% in dryland grasses, and up to 10-15% in some wetland plant species (Epstein, 1994). In upper soil horizons, phytoliths are released during organic matter degradation in the litter horizon and finally can be transferred to deeper horizons or evacuated by aerial or hydrographical ways (Bartoli, 1981; Piperno, 1988). Various isotopic and trace element analysis also proved the dominant role of plant litter recycling in Si flux formation in rivers and its origin in upper soil horizons (Derry et al., 2005; Reynolds et al., 2006; Ziegler et al., 2005). The contribution of plant litter degradation to silica export flux from the soil to the river can be as high as 30% in boreal regions such as Karelia and Central Siberia (Zakharova et al., 2007; Pokrovsky et al., 2005). Lucas et al. (1993) demonstrated that minimal total Si turnover by the Amazonian rain forest (41 kg/ha/year) is about four times greater than the Si leached out by surface waters (11 kg/ha/year). A recent thorough study across a bioclimatic sequence spanning major grassland ecosystems in the Great Plains

demonstrated that Si biocycling may influence mineral weathering to a greater extent in phytoliths-rich grasslands compared to forests (Blecker et al., 2006).

These results strongly suggest that the silicon recycling and release by plants should be explicitly taken into account during analysis of weathering processes. In this analysis, plant phytoliths can be considered as other inorganic source of silicon present in soil such as primary crystalline and secondary (amorphous) framework silicates and clays. As such, phytoliths reactivities should be introduced into conventional computer codes describing the weathering processes such as PROFILE (Sverdrup et al., 1993) and WITCH (Godderis et al., 2006). At the present time, however, quantification of Si fluxes in soil is hampered by the lack of physico-chemical data on aqueous reactivity of grass and trees phytoliths. This study is aimed at filling this gap by providing a detailed comparative study of phytoliths extracted from various plants and herbs typical for temperate and boreal climate. Our previous study allowed the assessment of reactivity of bamboo phytoliths accumulated in soils from tropical island of La Reunion (Fraysse et al., 2006a). Aqueous reactivity of these soil phytoliths is intermediate between quartz and amorphous silica, but there are significant differences between freshly extracted material and that collected from soil horizon c.a. 4000 years old. The question remains, how far these conclusions can be extended to other plant phytoliths, and can quartz, amorphous silica or bamboo phytoliths serve as model for phytoliths from trees and grasses grown in different climate and landscape conditions. A second open question is the relationship between phytoliths chemical composition, notably Al and Fe content and phytoliths thermodynamic and kinetic properties. Indeed, Bartoli (1985) argued for the effect of Al content on both solubility and surface properties of plant phytoliths; however, the role of chemical impurities in the dissolution kinetics and thus preservation of phytoliths in soils remains largely unknown.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Several types of typical and very abundant plant species containing significant proportion of phytoliths and growing under different soil and climate conditions have been selected for this study: 1) grass horsetail (*Equisetum arvense*) collected along the Garonne River banks near Toulouse (SW of France); 2) larch tree needles from 100-150-years old larch trees (*Larix gmelinii*) of Putorana plateau (Central Siberia) growing on basalts and their erosion products; 3) dry leaves of european white elm (*Ulmus laevis* Pall.) from lower branches of a 250-years old elm tree in Askania Nova national wildlife reserve (Ukraine) growing on carbonate schists; 4) various grasses (families *Agropyron*, *Elytrigia* and *Festuca*) from Mongolia and Central Russian Plane; and 5) Dry bottom fronds of a New Zealand Tree Fern (*Dicksonia squarrosa*) from the national park located in the central part of the South Island (New Zealand).

For experiments, a sufficient amount of phytoliths were extracted from plant material by dry ashing (Parr et al., 2001a, b) to remove organic matter. This technique consists in several steps: 1) Rinsing plant material in Milli-Q ultrapure water; drying in an oven at 50°C and grinding during 3 min in an agate mill; 2) Transferring plant material to crucible and heating to 500°C for 8 hours; 3) Removing crucibles and transferring the content to polypropylene tubes (0.2 g per tubes); 4) Adding 10 mL of 10% HCl to each tube; heating in water bath at 70°C for 20 min; 5) Centrifuging at 3500 rpm for 5 min and decantation; 6) Rinsing with Milli-Q ultrapure water and centrifuging at 3500 rpm for 5 min followed by decantation; 7) Adding 10 mL of 15% H₂O₂; heat in water bath at 70°C for 20 min; 8) Centrifuging at 3500 rpm for 5 min and decanting; 9) Rinsing with Milli-Q ultrapure water

via repeated centrifugation at 3500 rpm during 5 min; 10) Drying at 50°C during 48 hrs in an oven. Physical parameters of phytoliths studied in this work are listed in Table 1. Trace and major element composition of phytoliths were measured by ICP-MS following the acid (HNO₃ + HF) digestion in a clean room. Results for Al, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, K, Na, P, Zn and Sr are reported in Table 1 and the content of other elements is given in Table A1 of the Electronic Supporting Information.

2.2. Solubility measurements

The solubility of horsetail and larch phytoliths was measured at 50 and 80°C in 0.01 M NaCl + 0.001 M NaHCO₃, at pH = 8. Phytoliths suspension of 16 g/L was prepared in 25 mL polypropylene flasks and kept in an air thermostated chamber at 50 and 80°C. The reaction progress was monitored by measuring dissolved silica concentration as a function of time. Five milliliters aliquots of the reacting solutions were removed at predetermined times for pH measurement, centrifuged during 10 min. at 2500 g and filtered through 0.22 µm cellulose ester membrane for aqueous silica analysis. The samples were continuously shaken with an automatic shaker. The pH of suspension remained stable within 0.05 units as verified by periodical measurements.

Solution pH was measured using a combination glass electrode (Mettler Toledo) calibrated with NIST buffers (pH 4.01, 6.865, 9.18 at 25°C). Precision of pH measurements was ± 0.01-0.005 units. The pH values at 50 and 80°C were computed using MINTQA2 (Allison et al., 1991) from solution composition and pH measured at 25°C. The uncertainty associated with these calculations achieves 0.05 pH units.

Aqueous silica concentration was determined using the molybdate blue method and a High Resolution Digital Colorimeter, Bran+Luebbe Autoanalyser III using control software AACE 6.03, with a detection limit of $3.6 \cdot 10^{-7}$ M, and an uncertainty of 2%.

2.3. Electrophoretic measurements

Microelectrophoresis, which is a powerful technique for characterization of the electric double layer (EDL) of dispersive particles (see Hunter, 1989; Lyklema et al., 1989; Van der Wal et al., 1997 for principles and discussions), was used to determine the phytoliths zeta potential (ζ) as a function of pH and ionic strength and thus to quantify the pH of the isoelectric point (pH_{IEP}) when ζ is equal to zero. Phytoliths electrophoretic mobilities were determined using a microelectrophoremeter (“Zetaphoremeter IV” Z 4000, CAD Instrumentation) following the technique described elsewhere (Gélabert et al., 2004; Pokrovsky and Schott, 2004).

The electrophoretic mobility of the particles was converted into zeta potential using the Smoluchowski-Helmholtz equation (Hunter, 1989). Experiments were performed for the different types of phytoliths in solutions of 0.01 M (NaCl, HCl and NaOH) ionic strength and pH ranging from 1 to 11. Typically, three replicates were carried out at each pH value providing an uncertainty of ± 10 %.

2.4. Surface titration

Acid-base surface titrations, aimed at determination of phytoliths surface electric charge as a function of pH, were performed using a DL70ES Mettler Toledo automatic titrator

equipped with a high resolution (0.1 mV) pH-meter. Experiments were run at 25°C with horsetails, larch and elm phytoliths. Prior the titration, solid suspensions were let equilibrate with the electrolyte solution for 2 hours. Standardized 0.05 M NaOH and 0.05 M HCl solutions were used for titration of background electrolytes (0.05 NaCl), horsetail, larch and elm phytoliths suspensions of 1.72, 2.6 and 2.94 g/L respectively in 0.05 M NaCl. Suspensions were continuously stirred and purged with N₂ gas. After electrode calibration, solutions were acidified to pH = 4 ± 0.2 by adding known amount of standardized 0.05 M HCl, and titration started with automatic injection of 5-50 µL of volume of NaOH with a pH step of 0.1-12 mV. For each titration point, the pH was recorded once the steady state conditions were achieved (potential drift < 0.5 mV/min).

The excess surface proton concentration $[H^+]_s$ at each pH_j titration point (j) was calculated as

$$[H^+]_s = (C_{aj}(\text{suspension}) - C_{aj}(\text{electrolyte})) - (C_{bj}(\text{suspension}) - C_{bj}(\text{electrolyte})) \quad (2)$$

where C_{aj} and C_{bj} correspond to the concentrations of acid and base (mol/l) for the jth addition of titrant to phytoliths suspension or background electrolyte at the same pH_j.

The surface charge (Q) is defined as

$$Q = \frac{[H^+]_s}{m \times S} \quad (3)$$

where m is the mass concentration of phytoliths in solution (g/L) and S is their specific surface area (m²/g). Release of silica in solution during the titration of amorphous SiO₂ and silicates is known to affect strongly the surface charge determination via potentiometric titration at alkaline pHs (i.e., Goyne et al., 2002; Oelkers et al., 2007, respectively). Regular analysis of [Si] in phytoliths suspension subjected to titration at pH above 7 allowed to account for the effect of bulk solid dissolution and hydroxyl ions consumption; these corrections never exceeded 10% of total amount of adsorbed OH⁻ ions.

2.5. Dissolution kinetics

Phytoliths dissolution rates were measured in continuously stirred mixed flow 30-mL reactors plunged in a thermostated water-bath at $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. In each reactor, from 0.2 to 0.5 gram of phytoliths were kept suspended using a teflon coated suspended stirbar driven by a magnetic stir plate located beneath the reactor. The solution left the reactor through a $2.5 \mu\text{m}$ pore size polypropylene filter (Millipore). Solutions were injected in the reactor by a peristaltic pump with a typical flow rate between 0.03 and 0.1 mL/min. Reacting solutions were prepared at an ionic strength of 0.01 M (NaCl, NaOH and HCl) and pH ranging from 1 to 9. At $\text{pH} < 2$, a constant ionic strength of 0.1M (NaCl + HCl) was maintained.

The rate of phytoliths dissolution (R , $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$) was calculated as:

$$R = \frac{C_{out} \times Q}{m \times S} \quad (4)$$

where C_{out} represents silica concentration in the output fluid (mol/L), Q is the flow rate (L/s), m is the mass of phytoliths in the reactor (g) and S is the initial specific area of phytoliths (cm^2/g).

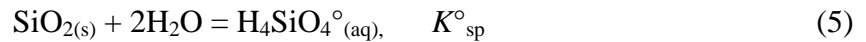
3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Phytoliths solubility

Aqueous silica concentrations measured as a function of time exposure at 50 and 80°C and $\text{pH} \sim 8$ for horsetail and larch phytoliths, show a temperature dependence very similar to that of bamboo phytoliths (Frayse et al., 2006a). The steady-state silica concentration is reached after 50 days at both temperatures (not shown). The solubility equals to 0.00253 and

0.00329 M at 50 and 80°C, respectively, for horsetail phytoliths, and 0.00241 and 0.00313 M at 50 and 80°C, respectively, for larch phytoliths.

The phytoliths solubility product (K°_{sp}) can be calculated from reaction



taking into account silicic acid hydrolysis (Busey and Mesmer, 1977) and aqueous silica mass balance. Values of the logarithm of phytoliths solubility product derived in this study are listed in Table 2. These values, together with corresponding values for bamboo phytoliths (Frayse et al., 2006a), quartz and amorphous silica (Rimstidt and Barnes, 1980), are plotted as a function of reciprocal temperature in Fig. 1. It can be seen that the solubility product of horsetail and larch phytoliths is similar to that of bamboo phytoliths and amorphous silica but almost an order of magnitude higher than that of quartz. Although earlier researchers argued for different solubilities of phytoliths depending on Si/Al ratios, surface area and water content (Bartoli and Wilding, 1980; Bartoli, 1985), results of the present study do not demonstrate any solubility variations depending on trace element concentration in the solid phase.

3.2. Electrophoretic measurements and surface titrations

Results of electrophoretic measurements are listed in Table A2 of the Electronic Supplementary Information and illustrated in Figure 2 that represent horsetail, larch, elm, fern and other plants phytoliths zeta potential (ζ), measured at 25°C in 0.01 mol/l HCl / NaCl / NaOH solutions, as a function of pH. For comparison, data on bamboo phytoliths from Fraysse et al., (2006a) are also shown in this figure. All studied phytoliths studied exhibit a

negative zeta potential at $\text{pH} > 1-3$ which reflects their surface bearing a negative charge. Results for horsetail and trees phytoliths are similar to those obtained for bamboo phytoliths, whereas ζ – potential of grass phytoliths is systematically lower than that of bamboo (Frayse et al., 2006a), larch and horsetail (this study). Like for the other silica phases, ζ absolute value increases with increasing pH. The pH of the isoelectric point (pH_{IEP}) was determined by extrapolation of ζ -pH plots to $\zeta = 0$ and found to be equal to 2.2, 2.0, 1.1, 1.5 and 0.9 for horsetail, larch, elm, fern and four grass species, respectively. This tendency probably reflects the decrease of water content, crystallinity, and it correlates with the increase of cations (Al, Fe) concentration in the phytoliths as it can be seen from the data on Al and Fe content presented in Table 1. The latter conclusion is in contradiction with common idea that phytoliths containing higher amount of Al have higher pH_{IEP} (Bartoli, 1985). We suggest that this feature can be explained by localization of Fe and Al in the bulk structure of phytoliths, not detectable by electrophoresis technique. Overall, phytoliths pH_{IEP} lays between that of quartz (1-2) and amorphous silica (2-4).

Results of surface potentiometric titrations of horsetail, larch and elm phytoliths at 25°C and constant ionic strength of 0.05 M are illustrated in Figure 3 and reported in Table A3 of the Electronic Supporting Information. The surface charge is negative at $\text{pH} > 4-6$ like it is the case for other silicon oxides (Stumm, 1992). The magnitude of the negative charge increases in the order larch < horsetail \leq elm. Elm phytoliths exhibit slightly positive charge at pH below 5; this can be explained by highest Al proportion in this sample (5000 ppm versus 600-1200 ppm in horsetail and larch phytoliths, Table 1). This observation is in agreement with that of Bartoli (1985) who evoked the presence of positively charged $>\text{AlOH}_2^+$ species bringing about the positive surface charge according to reaction



Further work is necessary to reveal this strikingly different influence of Al (and Fe) content in the phytoliths on zeta-potential and surface charge. In this regard, comparison with fern and grasses phytoliths would be very important.

3.3. Dissolution kinetics of phytoliths

The morphology of horsetail, larch and elm phytoliths have been controlled during dissolution experiments by scanning electron microscope (Figs 4A-E). No major changes in shape, size and surface micro-topography have been observed upon dissolution during 1-1.5 months.

The evolution of phytoliths B.E.T. specific surface area (SSA) in the course of dissolution has been monitored and results are presented in Table 3. Larch phytoliths do not change significantly their SSA during 1-1.5 months of dissolution at pH from 1 to 5 whereas horsetail phytoliths' SSA increased by a factor of 1.5 to 2 at pH of 1 to 9. Partial grinding and formation of dissolution pits in the latter case may be responsible for surface area increase. Interestingly, soil and fresh bamboo phytoliths SSA decreases by about 30-50% after 1 month reaction in neutral solution and was attributed to the preferential dissolution of fine particles adhering to phytolith surface or microstructure heterogeneities (Frayse et al., 2006a).

Mechanical steady-state dissolution rate was obtained after 10 to 40 days depending on flow rate. Examples of chemical steady-state attainment are presented in Appendix 1 (Figure A1) where the outlet Si concentration is plotted as a function of time for different pH and flow rates. It can be seen that at pH = 0.9, 5.5 and 3.0, after 32, 12 and 41 days (corresponding to 157, 37 and 102 reactor volumes of input solution passed through the reactor), respectively, outlet Si concentration remains constant within $\pm 10\%$ which was considered as the steady-state concentration used to calculate dissolution rates.

Values of steady state dissolution rates obtained at ionic strength from 0.01 M (NaCl, NaOH, and HCl) to 0.1 M for all type phytoliths are listed in Table 3 and plotted as a function of pH in Fig. 5. Results of this study are compared in this figure to that of bamboo phytoliths, quartz and amorphous silica given by Fraysse et al. (2006a), Dove and Elston (1992), Wirth and Gieskes (1979) respectively.

It can be seen that the rate data of all studied phytoliths are quite similar to those of bamboo phytoliths (Fraysse et al., 2006a) in neutral solutions. In acidic solutions ($\text{pH} < 3$), larch and horsetail phytoliths exhibit a factor of 3 to 5 lower rates compared to bamboo phytoliths. Rates increase with a_{H^+} for $\text{pHs} < 2$; at $2 \leq \text{pH} \leq 3-4$, the rates for all types of phytoliths are independent on pH; and for pHs from 4 to 9, phytoliths rates increase with pH with a slope of 0.33 close to that measured for quartz and amorphous silica. Elm phytoliths having the highest Al content exhibit the highest dissolution rates in acidic solutions. It is possible that the presence of $>\text{AlOH}_2^+$ surface species and Si-O-Al bonds in the bulk of solid facilitate the protonation of surface Si-O bonds via adsorption of protons on $>\text{SiOH}^\circ$ forming rate-controlling $>\text{SiOH}_2^+$ like it is the case for quartz and amorphous silica (cf. Pokrovsky et al. (2006) for discussion).

Dissolution kinetic results strongly suggest that, at typical natural soil solution environments (i.e., $\text{pH} = 4 \dots 8$), phytoliths dissolution rates are similar for all types of plants. The rates can be approximated by one single equation, similar to that used for quartz and aluminosilicates dissolution description:

$$R \text{ (mol/cm}^2\text{/s)} = (6 \pm 3) \cdot 10^{-16} \cdot a_{\text{H}^+} + (3 \pm 2) \cdot 10^{-18} + (3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-13} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.33} \quad (7)$$

Note that the uncertainty of the first and second term of Eqn. 7 is significantly higher than that on the second term.

3.4. Natural implications

In order to better illustrate the impact of phytoliths dissolution on Si fluxes in soils, we compared mass-normalized Si release rate of grass and tree phytoliths and soil minerals (illite, kaolinite and smectite). Comparison of phytoliths dissolution rates with those of common soil minerals expressed in mol Si/g/day is presented in Figure 6. At common pH values of soil solutions (4 to 8), the phytoliths are 2-4 orders of magnitude more reactive than soil clay minerals. At the same time, the pool of soil phytoliths $((10-70) \cdot 10^3 \text{ kg Si/ha})$ is “only” 10-30 times smaller than that of $< 2 \mu\text{m}$ soil minerals $((0.2-0.6) \cdot 10^6 \text{ kg Si/ha})$, Blecker et al., 2006). This comparison unambiguously demonstrates high potential impact of phytoliths dissolution on silica fluxes in soil profile.

Note that both in grassland and forest environments with different abundances of phytoliths in soil, typical concentration of Si in streams is 5-10 mg Si/L which is an order of magnitude lower than phytoliths and amorphous silica solubilities. Therefore, soil porewaters and surficial waters are strongly undersaturated with respect to phytoliths and phytoliths dissolution kinetics should be taken into account to reconstruct the concentration of Si in the river water. The soil profile containing phytoliths can be modeled as mixed-flow reactor with rainwater input corresponding to annual precipitation or runoff, the mass of phytoliths in soils and the rates of their dissolution define the Si concentration in the outlet river water:

$$C = R * M / D \quad (8)$$

where M is mass phytoliths in the soil (g/ha), D is flow rate or annual precipitation (mm/yr or L/ha) and R is the experimental dissolution rate given in mol Si/g phytoliths/yr. To calculate C , we will assume typical parameters of grassland studied by Blecker et al. (2006) across a bioclimatic sequence in the Great Plains. These parameters are the following: $M = 8.06 \cdot 10^7 \text{ g}$

phytoliths/ha corresponding to 32 t Si/ha; $D = 19575$ L/ha/day corresponding to annual precipitation of 725 mm/yr, and $R = 4 \cdot 10^{-5}$ mol Si/g phytoliths/day corresponding to typical phytolith dissolution rate in circumneutral solutions (pH = 5-6) measured in this study, see Figure 6. This yields $C = 4.8$ g Si/L which is three orders of magnitude higher than usual Si concentration in surface waters. This value suggest the possibility of high local supersaturations with respect to amorphous silica in soil profile containing phytoliths and thus can explain the locally presence of amorphous silica re-precipitation in the soil (Alexandre et al., 1997). Among three parameters involved in C calculation via Eqn. 8, only mass of phytoliths participating in dissolution process can be significantly varied. In order to achieve reasonable Si concentrations in the river water / soil porewater, we have to assume that only 0.1 - 1 % of phytoliths out of total soil phytoliths pool are participating in the dissolution process and formation of Si flux in rivers. Noteworthy that soil contains roughly 10,000 times more biogenic Si than the aboveground biomass (Blecker et al., 2006). Therefore, complete dissolution of the litterfall phytoliths will be sufficient to provide Si concentrations encountered in the river water.

Finally, taking into account experimentally measured phytoliths dissolution rates (Fig. 5), one can calculate the residence time of phytoliths in soils assuming permanent 100% water saturation and 39.7% of Si in phytoliths mass (Blecker et al., 2006), see Figure 7. For typical pH of soil solutions (4-5), the residence time of larch and horsetail phytoliths ranges between 1 and 5 years. This is consistent with estimations for the litter of tropical (6-18 months, Alexandre et al., 1994) and temperate forests (0.5 to 2.4 years in plants, 2 to 10 years in litter, Bartoli and Souchier, 1978).

CONCLUSIONS

The main significance of the present work lays in establishing large similarity in physico-chemical, surface properties and reactivities of various contrasting but representative plant phytoliths. Typical boreal taiga trees (*Larix gmelinii*) and temperate broadleaf elm trees (*Ulmus laevis* Pall.), tree fern (*Dicksonia squarrosa*), wetland and riparian zone horsetail grass of high silica content (*Equisetum arvense*) and four various grass species (family of *Agropyron*, *Elytrigia* and *Festuca*) provide similar surface electric potentials, solubilities and reactivities in aqueous solutions. Moreover, a mass-normalized dissolution rates are almost the same in the full range of pH. Contrary to Bartoli (1985) results, the Al content of phytoliths studied has no significant effects on their physico-chemical properties, although high Al concentration in the elm phytoliths provides small positive charge at pH below 5 and brings about higher dissolution rates in acidic solutions.

Depending on primary production or litterfall (20 to 60 kg Si/ha/yr, Blecker et al., 2006) and a molar Si:C ratio in the plant biomass (0.012 to 0.04, Conley, 2002), the Si flux associated with phytoliths dissolution minus plant uptake ranges from 1.3 t/km²/yr for grassland to 6.5 t/km²/yr for forest (Blecker et al., 2006). These values are quite comparable and even exceed the typical exportation fluxes of Si in temperate and tropical watersheds (0.5 – 2.0 t/km²/yr, Oliva et al., 2003; Zakharova et al., 2005, 2007).

Although Si is generally precipitated in phytoliths, many plants do not have distinct phytoliths yet contain relatively large amount of diffuse silica yet considered as minor compared with opal (phytoliths). Watteau et al. (2001), studying the release of Si from decomposing beech leaves, observed that Si associated with polyphenolic substances is more labile than Si associated with the pectocellulosic membranes. This suggests the existence of two pools of reactive Si in the plant litter, whose aqueous reactivities may be different (i.e.,

Frayse et al., 2006b). Therefore, further insights in biogeochemical cycle of silica have to be achieved via experimental modeling of whole plant litter degradation.

REFERENCES

- Alexandre, A., Colin, F., Meunier, J.-D., 1994. Phytoliths as indicators of the biogeochemical turnover of silicon in equatorial rainforest. *C. R. Acad. Sci.* 319 II, 453-458.
- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Colin, F., Koud, J. M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 677-682.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. U.S. EPA, Athens, GA, 106 p.
- Bartoli, F., 1981. Le cycle biogéochimique du silicium sur roches acides. Application à deux systèmes forestiers tempérés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 187p.
- Bartoli, F., 1985. Crystallochemistry and surface properties of biogenic opal. *J. Soil Sci.* 36, 335-350.
- Bartoli, F., Souchier, B., 1978. Cycle et rôle du silicium d'origine végétale dans les écosystèmes forestiers tempérés. *Ann. Sci. For.* 78, 187-202.
- Bartoli, F., Wilding, L.P., 1980. Dissolution of biogenic opal as a function of its physical and chemical properties. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44, 873-878.
- Blecker, S.W., McCulley, R.L., Chadwick, O.A., Kelly, E.F., 2006. Biological cycling of silica across a grassland bioclimate sequence. *Global Biogeochem. Cycles* 20, GB 3023, doi:10.1029/2006GB002690.
- Busey, R.H., Mesmer, R.E., 1977. Ionisation equilibria of silic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solution to 300°C. *Inorg. Chem.* 16, 2444-2450.

- Conley, D.J., 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochem. Cycles* 16 (4), 1121, doi: 10.1029/2002GB001894.
- Davis, J.A. Kent, D.B., 1989. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *In*: M.F. Hochella, Jr. & A.F. White, Eds., Mineral-Water interface geochemistry. *Rev. Mineral.* 23, 177-260.
- 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, 728-731.
- Dove, P.-M., Elston, S.-F., 1992. Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4147-4156.
- Epstein, E., 1994. The anomaly of silicon in plant biology. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 91, 11-17.
- Farmer, V.C., Delbos, E., Miller, J.D., 2005. The role of phytolith formation and dissolution in controlling concentrations of silica in soil solutions and streams. *Geoderma* 127, 71-79.
- Frayse, F., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Meunier, J.-D., 2006a. Surface properties, solubility and dissolution kinetics of bamboo phytoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1939-1951.
- Frayse, F., Cantais, F., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Meunier, J.D., 2006b. Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon. *J. Geochem. Explorat.* 88, 202-205. (Extended Abstracts of the 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7), Aix-en-Provence, France, 23-27 August 2005).
- Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., Mielczarski, J., Mielczarski, E., Mesmer-Dudons, N., Spalla, O., 2004. Study of diatom/aqueous solution

- interface. I. Acid-base equilibria and spectroscopic observation of freshwater and marine species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4039-4058.
- Godderis, Y., François, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., Viville, D. 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1128 –1147.
- Golubev, S.V., Bauer, A., Pokrovky, O.S., 2006. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4436-4451.
- Goyne, K.W., Zimmerman, A.R., Newalkar, B.L., Komarneni, S., Brantley, S.L., Chorover, J. 2002. Surface charge of variable porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents. *J. Porous Mat.* 9, 243-256.
- Hunter, R.J., 1989. *Foundation of Colloid Science*, vol. 1, Clarendon Press, Oxford.
- Kelly, E.F., Chadwick, O.A., Hill, C.A., 1998. The effect of plants on mineral weathering. *Biogeochemistry* 42, 21-43.
- Köhler, S., Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3583-3594.
- Köhler, S.J., Bosbach, D., Oelkers, E.H., 2005. Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1997-2006.
- 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.
- Lucas, Y., Luizao, F.J., Chauvel, A., Rouiller, J., Nahon, D., 1993. The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of soils. *Science* 260, 521-523.
- Lyklema, J., Rovillard, S., De Coninck, J., 1998. Electrokinetics: The properties of the stagnant layer unraveled. *Langmuir* 14, 5659-5663.

- Meunier, J.-D., Alexandre, A., Colin, F., Braun, J.-J., 2001. Intérêt de l'étude du cycle du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux. *Bull. Soc. géol. Fr.* 172, 533-538.
- Meunier, J.-D., Colin, F., Alarcon, C., 1999. Biogenic silica storage in soils. *Geology* 27, 835-838.
- Oelkers, E.H., Golubev, S.V., Charait, C., Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2007. The surface chemistry of multi-oxide silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.* 202, 225-256.
- Parr, J.F., Lentfer, C.J., Boyd, W.E., 2001. A comparative analysis of wet and dry ashing techniques for the extraction of phytoliths from plant material. *Journal of Archaeological Science* 28, 875-886.
- Parr, J.F., Dolic, V., Lancaster, G., Boyd, W.E., 2001. A microwave digestion for the extraction of phytoliths from herbarium specimens. *Review of Palaeobotany and Palynologie* 116, 203-212.
- Piperno, D.R., 1988. *Phytolith. An archaeological and geological perspective*. Academic Press, London, 280 pp.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2004. Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: Surface speciation and chemical affinity control. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 31-45.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Dupré, B., Kudryavtzev, D.I., 2005. Basalts weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5659-5680.

- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Mielczarski, J.A., 2006. Kinetic evidence of the existence of positively charged species at the quartz-aqueous solution interface. *J. Coll. Interface Sci.* 296, 189-194.
- Reynolds, B.C., Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2006. Si isotopes for tracing basalt weathering in Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* Doi:10.1016/j.gca.2006.06.973.
- Rimstidt, J.D., Barnes, H.L., 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1683 –1699.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface.* John Wiley & Sons, NewYork, 428p.
- Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochem.* 8, 273-283.
- Van der Wal, A., Norde, W., Zehnder, A.J.B., Lyklema, J., 1997. Electrokinetic potential of bacterial cells. *Langmuir* 13, 165-171.
- Watteau, F., Villemin, G., Burtin, G., Ghanbaja, J., Toutain, F., 2001. Relation between silica and organic matter: An ultrastructural study. In: *Phytoliths: Application in Earth Science and Human History*, ed. J.D. Meunier, F. Colin. Rotterdam Neth.: Balkema.
- Wirth, G.S., Gieskes, J.M., 1979. The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media. *J. Coll. Int. Sci.* 68, 492-500.
- Wollast, R., Mackensie, F.T., 1983. The global cycle of silica. *In: S.R. Aston, Ed., Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*, Academic press, San Diego, 39-76.
- Zakharova, E.A., Pokrovsky, O.S., Dupré, B., Zaslavskaya, M.B., 2005. Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chem. Geol.* 214, 223-248.

- Zakharova, E.A., Pokrovsky, O.S., Dupré, B., Gaillardet, J., Efimova, L.E., 2007. Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chem. Geol.* In press.
- Ziegler, K., Chadwick, O.A., White, A.F., Brzezinski, M.A., Kelly, E.F., 2005. Natural variations of $\delta^{30}\text{Si}$ ratios during progressive basalt weathering, Hawaiian Island. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4597-4610.

Table 1. Physical parameters and major elements content of phytoliths studied.

Phytoliths extracted	% from ash in litter	% from phytoliths in litter	Avera. Size, μm	SSA, m^2/g	Al, ppm	Fe, ppm	Mn, ppm	Ti, ppm	Mg, ppm	Ca, ppm	K, ppm	Na, ppm	P, ppm	Zn, ppm	Sr, ppm
Horsetail	22.74	14.07	40	92.8	594	303	10	32	95	477	371	66.6	9.9	13	2.17
Larch	5.9	3.39	50	195.4	1207	800	236	127	553	1172	1546	182	33.1	50.2	21.3
Elm	13.29	3.75	40-50	121.0	5265	992	23	471	401	738	3541	1154	156	13	16.8
Fern	14.9	12.2	40	315.9	4513	1883	164	553	592	1019	1921	1750	22.4	21.9	13.2

Table 2. Silica concentrations at steady state and $\text{pH} = 8.00 \pm 0.05$ and $\log K^{\circ}_{sp}$ as a function of temperature.

	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	C_{SiO_2} mmol/L	$\log K^{\circ}_{sp}$
Horsetail phytoliths	50	2.53	-2.6
	80	3.29	-2.48
Larch phytoliths	50	2.41	-2.62
	80	3.13	-2.5

Table 3. Dissolution rates R of horsetail, larch and elm phytoliths in mixed flow reactor at 25°C .

Horsetail phytoliths, $S_{\text{initial}} = 92.8 \text{ m}^2/\text{g}$. $m = 0.5 \text{ g}$							
Exp. N°	Flow (mL/min)	[Si] (mol/L)	pH	R (mol/cm ² /s)	S_{final} (m ² /g)	R (mol _s /g/day)	Time, days
1-41	0.045	4.35E-05	2	3.35E-17	194.8	5.64E-06	26
1-42	0.07	4.00E-05	3	4.80E-17	194.8	8.08E-06	43
3-41	0.064	5.60E-04	5.5	5.24E-16	228.13	1.03E-04	26
3-43	0.09	1.53E-03	8.6	3.16E-15	145.2	3.96E-04	22
1-44	0.017	1.54E-04	1	6.00E-17	145.4	7.54E-06	37
3-44	0.061	4.71E-05	3.1	4.01E-17	238.6	8.27E-06	37
Larch phytoliths, $S_{\text{initial}} = 195.4 \text{ m}^2/\text{g}$. $m = 0.25 \text{ g}$ for 5-3; $m = 0.3 \text{ g}$ for the others							
Exp. N°	Flow (mL/min)	[Si] (mol/L)	pH	R (mol/cm ² /s)	S_{final} (m ² /g)	R (mol _s /g/day)	Time, days
5-1	0.072	1.17E-05	3	2.23E-17	210.1	4.05E-06	45
5-2	0.11	6.73E-06	2	1.96E-17	210.1	3.56E-06	27
6-1	0.02	3.70E-05	3.3	2.29E-17	179.3	3.55E-06	45
6-2	0.034	2.89E-04	5.5	3.04E-16	179.3	4.71E-05	27
5-3	0.102	1.02E-05	0.9	3.55E-17	195.4	5.99E-06	48
Elm phytoliths, $S_{\text{initial}} = 121.0 \text{ m}^2/\text{g}$. $m = 0.3 \text{ g}$							
Exp. N°	Flow (mL/min)	[Si] (mol/L)	pH	R (mol/cm ² /s)	S_{final} (m ² /g)	R (mol _s /g/day)	Time, days
6-4	0.052	2.86E-05	3	6.83E-17	ND	7.14E-06	51
6-5	0.05	1.03E-04	1	2.36E-16	ND	2.47E-05	55

FIGURES

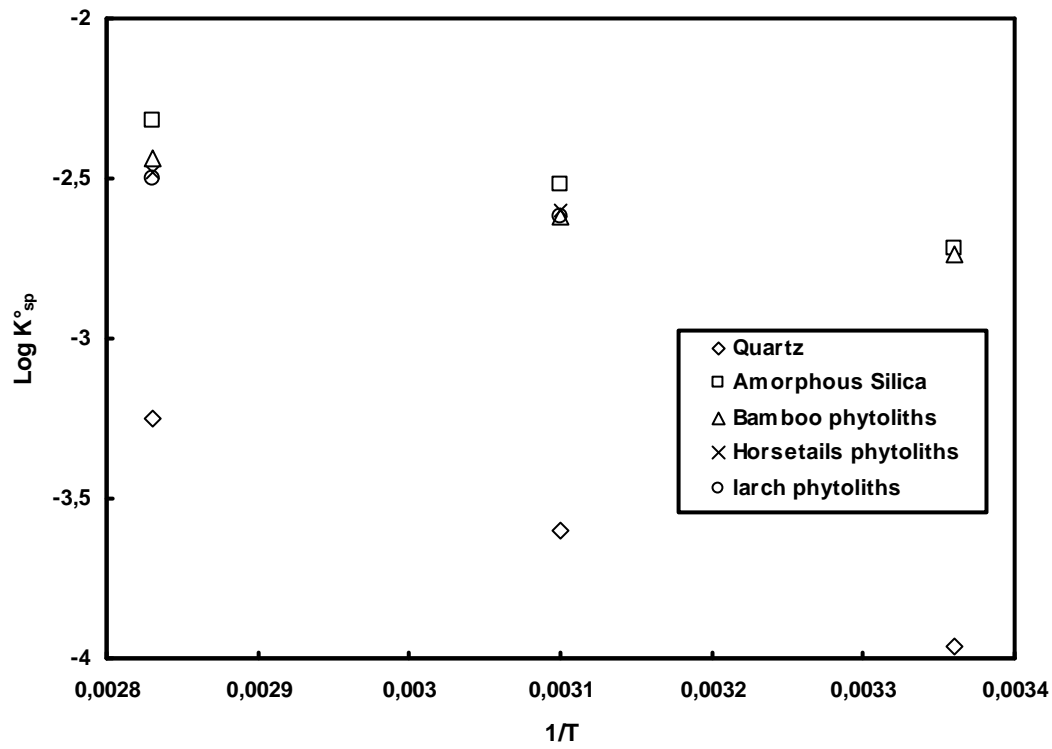


Figure 1. $\text{Log } K^{\circ}_{sp}$ of horsetail and larch phytoliths (this study), bamboo phytoliths (Frayse et al., 2006a), quartz and amorphous silica (Rimstidt and Barnes, 1980) as a function of the reciprocal temperature.

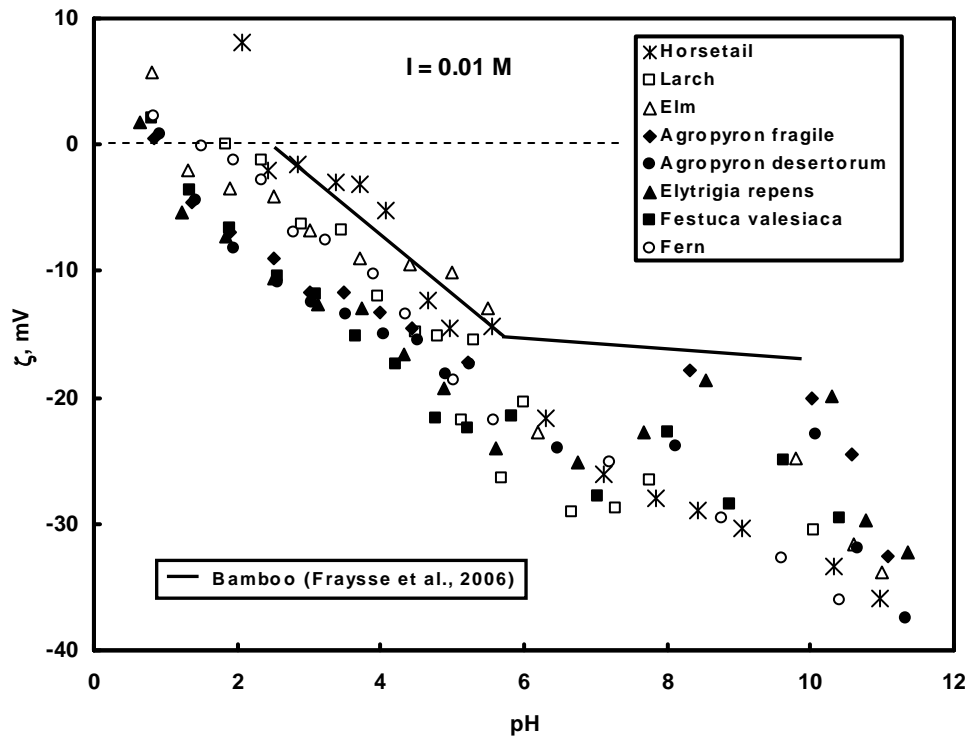


Figure 2. Zeta potential of horsetail, larch, elm, fern and four grasses phytoliths (symbols, this study) and bamboo phytoliths (solid line, Fraysse et al., 2006a) measured at 25°C as a function of pH and constant ionic strength of 0.01 M.

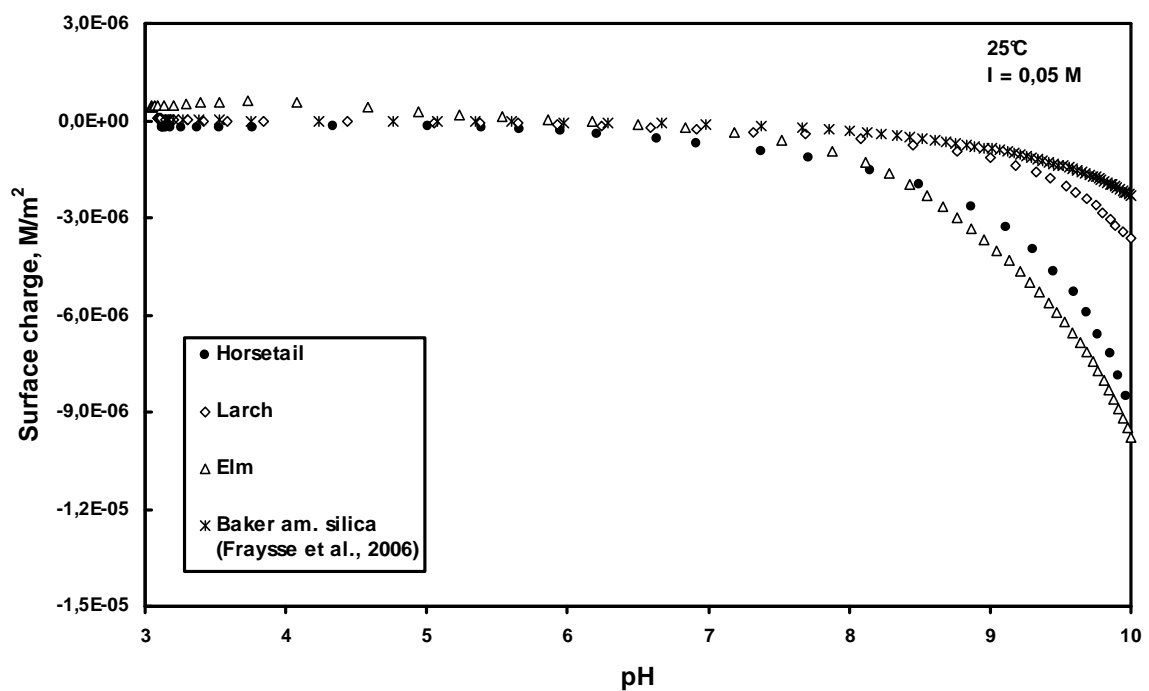


Figure 3. The surface charge density of horsetail, larch and elm phytoliths as a function of pH measured at 25°C and I = 0.05M. Charge values are compared to surface charge density of Baker amorphous silica (5.2 g/L, S = 462 m²/g) measured as a function of pH at I = 0.05 M and 25°C by Fraysse et al., 2006a.

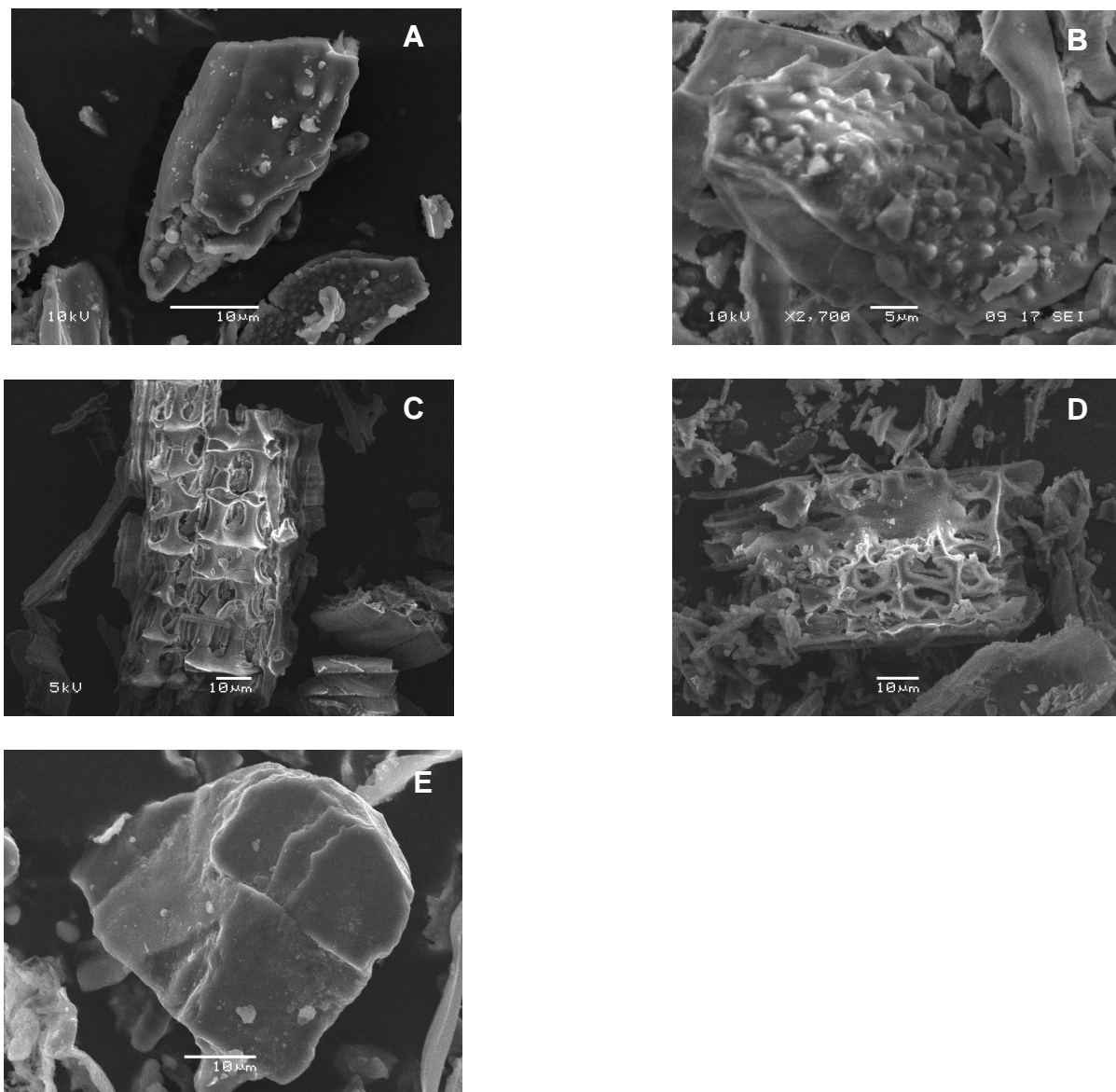


Figure 4. (A) SEM photomicrograph of horsetail phytoliths before dissolution in mixed-flow reactor at 25°C, $S = 92.8 \text{ m}^2/\text{g}$. (B) SEM photomicrograph of horsetail phytoliths after 1 month of dissolution in mixed flow reactor at 25°C and $\text{pH} = 3.0 \pm 0.1$, $S = 194.8 \text{ m}^2/\text{g}$. (C) SEM photomicrograph of larch phytoliths before dissolution in mixed-flow reactor at 25°C, $S = 195.4 \text{ m}^2/\text{g}$. (D) SEM photomicrograph of larch phytoliths after 2 month of dissolution in mixed flow reactor at 25°C and $\text{pH} = 3.0 \pm 0.1$, $S = 210.1 \text{ m}^2/\text{g}$. (E) SEM photomicrograph of elm phytoliths.

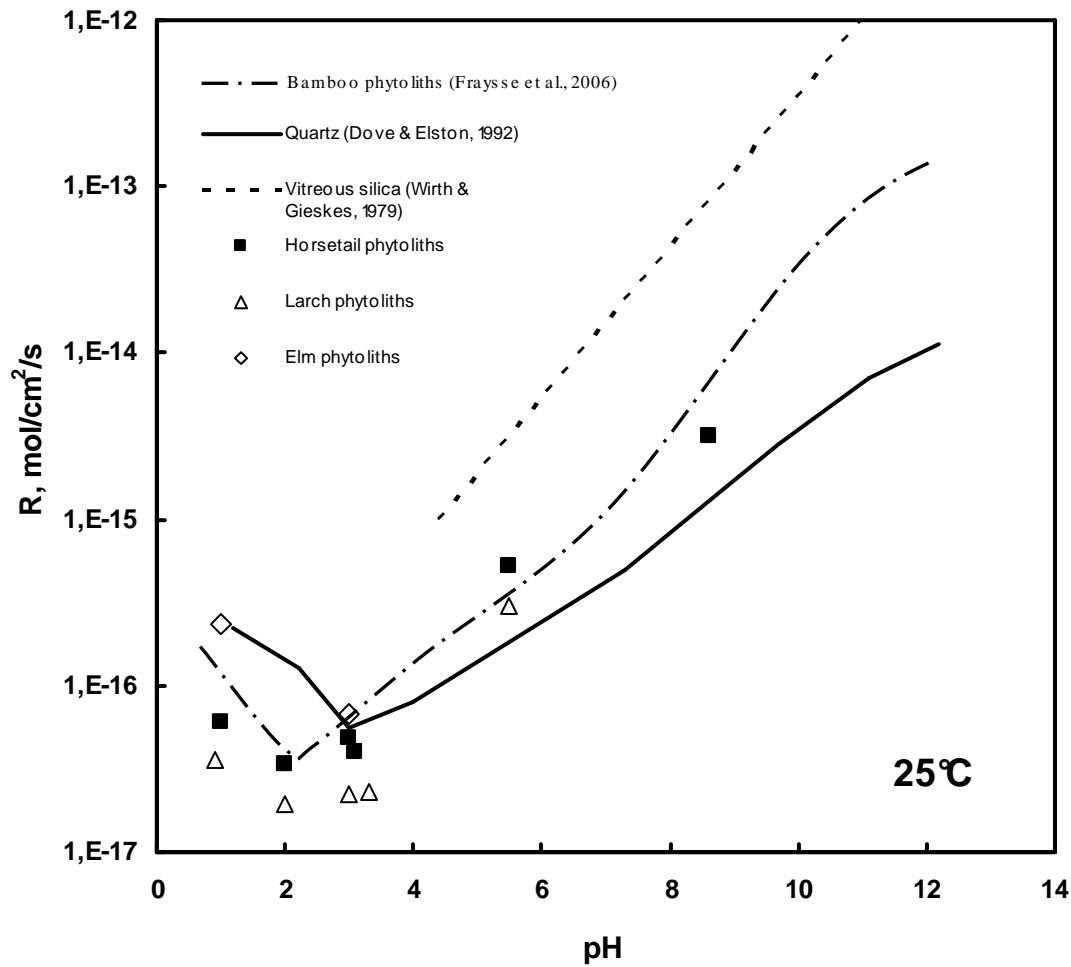


Figure 5. Dissolutions rates of horsetail, larch and elm phytoliths as a function of pH measured in mixed flow reactor at 25°C, $I = 0.01$ M for $2 \leq \text{pH} \leq 9$ and $I = 0.1$ M for $\text{pH} < 2$. Squares, triangles and diamonds for experimental data on horsetail, larch and elm phytoliths dissolution rates, respectively. Dotted-dashed line for bamboo phytoliths dissolution rates (Fraysse et al., 2006a); solid line, rates of quartz (Dove and Elston, 1992); dashed line, rates of vitreous silica (Wirth and Gieskes, 1979). Uncertainties of rate measurements are within the size of symbols.

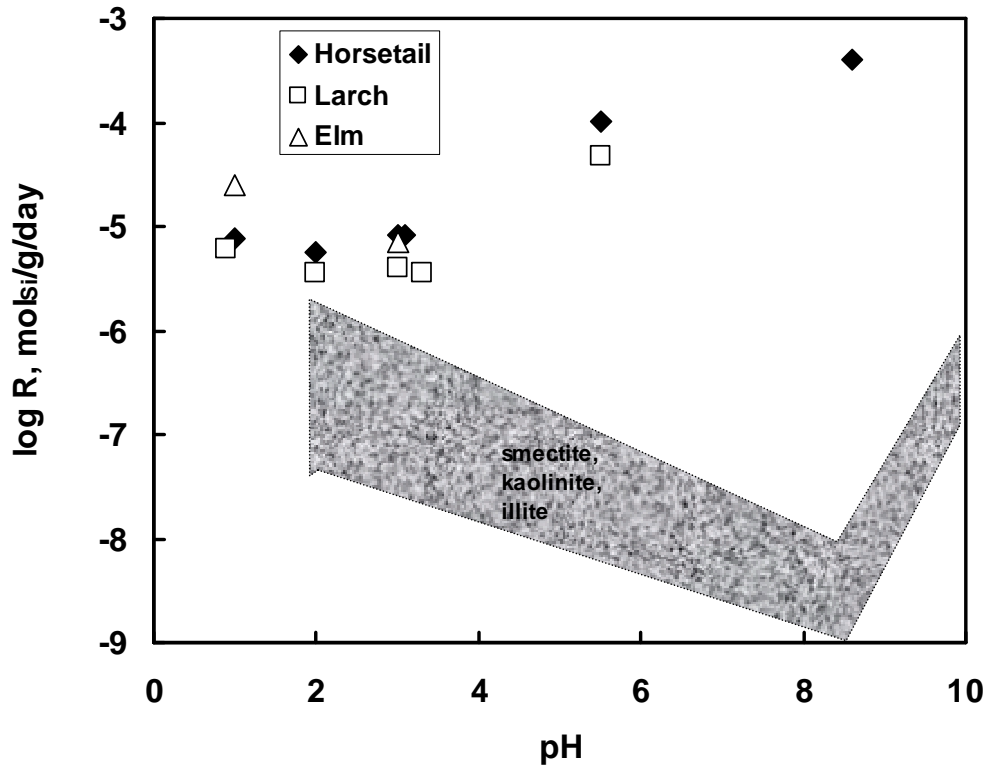


Figure 6. Comparison of phytoliths dissolution rates with those of typical soil clay minerals. Horsetail, larch and elm phytoliths, this study; soil clays, Kohler et al. (2003, 2005) and Golubev et al. (2006).

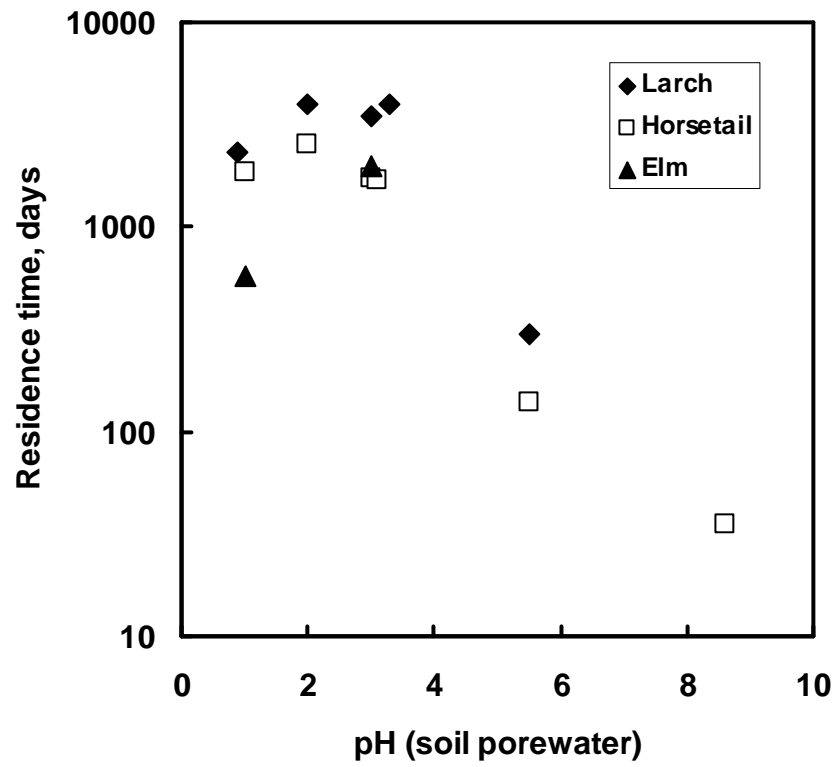


Figure 7. Residence time of larch, horsetail and elm phytoliths in soil assuming 100% water saturation over the year and 39.7% of Si in phytoliths (Blecker et al., 2006).

Appendix 1

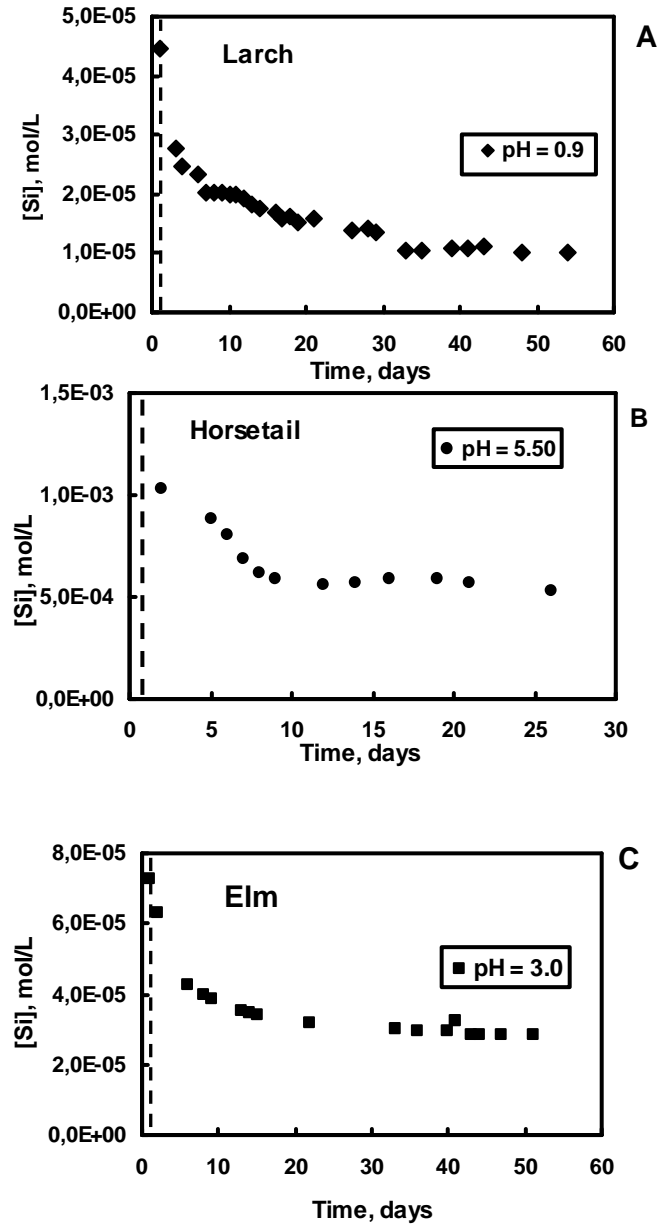


Figure A1. Examples of steady state attainment for outlet Si concentration in the mixed-flow reactor as a function of time and pH for larch (A), horsetail (B) and elm (C) phytoliths, at 25°C and $I = 0.01M$. Flow rates are 0.102, 0.064 and 0.052 mL/min for larch (A), horsetail (B) and elm (C) respectively. The symbols represent the experimental data and the dashed line defines the mechanical steady state in reactor.

Electronic Supplementary Information

Table A1. Trace elements composition of phytoliths (in ppm).

	Horsetail	Larch	Fern	Elm
Li	0,189	0,556	0,642	1,09
B	4,53	3,89	5,99	3,22
Sc	0,087	0,279	0,430	0,559
V	0,603	2,22	5,33	3,53
Cr	0,572	1,71	6,72	3,72
Co	0,045	0,273	0,362	0,218
Ni	0,276	0,846	1,191	3,35
Cu	1,70	6,25	6,30	9,65
Ga	0,143	0,214	0,979	0,894
Ge	0,035	0,036	0,087	0,230
As	0,066	0,073	0,181	0,172
Rb	1,60	2,66	10,1	12,9
Y	0,085	0,173	0,887	1,26
Zr	13,88	1,95	30,9	12,5
Nb	0,144	0,164	5,80	1,03
Mo	0,030	0,040	0,094	0,144
Ag	0,025	0,051	0,043	0,047
Cd	0,025	0,067	0,033	0,088
Sn	11,52	1,64	0,394	1,18
Sb	0,230	0,068	0,087	0,200
Cs	0,117	0,156	0,248	0,237
Ba	3,29	11,48	21,60	64,98
La	0,223	0,203	5,62	736
Ce	5,12	0,36	7,39	9,50
Pr	0,045	0,041	0,507	0,769
Nd	0,170	0,157	1,71	2,93
Sm	0,030	0,036	0,263	0,563
Eu	0,006	0,012	0,068	0,101
Gd	0,051	0,039	0,270	0,491
Tb	0,004	0,006	0,036	0,062
Dy	0,022	0,040	0,206	0,343
Ho	0,004	0,008	0,041	0,064
Er	0,012	0,025	0,119	0,189
Tm	0,002	0,004	0,018	0,028
Yb	0,013	0,027	0,124	0,195
Lu	0,002	0,004	0,019	0,030
Hf	0,287	0,072	0,515	0,297
Ta	0,013	0,019	0,407	0,084
W	0,135	0,040	0,159	0,146
Tl	0,010	0,095	0,057	0,055
Pb	0,628	2,810	3,12	2,24
Bi	0,006	0,003	0,006	0,006
Th	0,076	0,062	0,542	1,24
U	0,018	0,019	0,121	0,273

Table A2. Phytoliths zeta potential (mV) as a function of pH at 25°C, I = 0.01M

Horsetail phytoliths:		Larch phytoliths:		Elm phytoliths:		Agropyron fragile phytoliths:		Agropyron desertorum phytoliths:		Elytrigia repens phytoliths:		Festuca valesiaca phytoliths:		Fern phytoliths:	
pH	ζ, mV	pH	ζ, mV	pH	ζ, mV	pH	ζ, mV	pH	ζ, mV	pH	ζ, mV	pH	ζ, mV	pH	ζ, mV
2.07	8.09	1.83	0.02	0.80	-5.65	0.83	0.56	0.92	-0.76	0.64	-1.79	0.80	2.04	0.85	-2.24
2.42	-2.05	2.34	-1.29	1.30	-1.98	1.38	-4.63	1.41	-4.45	1.22	-5.30	1.34	-3.58	1.51	-0.16
2.85	-1.52	2.90	-6.35	1.90	-3.39	1.89	-6.97	1.94	-8.13	1.85	-7.25	1.91	-6.61	1.96	-1.25
3.37	-3.05	3.45	-6.82	2.50	-4.14	2.50	-8.92	2.57	-10.92	2.52	-10.53	2.56	-10.39	2.35	-2.84
3.71	-3.16	3.97	-12.02	3.00	-6.78	3.00	-11.71	3.05	-12.41	3.13	-12.70	3.11	-11.84	2.8	-6.91
4.08	-5.13	4.50	-14.79	3.70	-9.04	3.50	-11.75	3.52	-13.41	3.73	-12.98	3.65	-15.11	3.25	-7.52
4.66	-12.37	4.80	-15.20	4.40	-9.49	3.98	-13.24	4.04	-14.95	4.32	-16.51	4.22	-17.36	3.91	-10.28
4.97	-14.57	5.14	-21.82	5.00	-10.03	4.45	-14.47	4.51	-15.42	4.87	-19.28	4.77	-21.63	4.36	-13.47
5.56	-14.32	5.30	-15.47	5.50	-12.89	5.23	-17.15	4.92	-18.15	5.60	-23.97	5.23	-22.50	5.02	-18.6
6.30	-21.64	5.68	-26.41	6.20	-22.75	8.31	-17.83	5.25	-17.38	6.74	-25.11	5.83	-21.53	5.58	-21.76
7.11	-26.06	6.00	-20.41	9.80	-24.77	10.02	-20.12	6.47	-23.98	7.67	-22.72	7.03	-27.84	7.2	-25.11
7.84	-27.97	6.67	-29.05	10.60	-31.60	10.59	-24.46	8.13	-23.87	8.55	-18.65	8.00	-22.82	8.76	-29.49
8.42	-28.87	7.28	-28.78	11.00	-33.90	11.07	-32.62	10.07	-22.85	10.29	-19.90	8.87	-28.52	9.61	-32.65
9.05	-30.38	7.76	-26.58					10.65	-31.89	10.78	-29.74	9.62	-24.94	10.41	-36.07
10.32	-30.40	10.06	-30.51					11.32	-37.45	11.36	-32.25	10.41	-29.49		
10.96	-35.85														

Table A3. Experimental surface charge density of horsetail, larch and elm phytoliths as a function of pH, at 25°C and I = 0.05M (N₂ bubbling)

Horsetail phytoliths, 1.72 g/L, S = 92.8 m ² /g		Larch phytoliths, 2.60 g/L, S = 195.4 m ² /g		Elm phytoliths, 2.94 g/L, S = 121.0 m ² /g	
pH	Si sites density, mol/m ²	pH	Si sites density, mol/m ²	pH	Si sites density, mol/m ²
3.119	-1.907E-07	3.090	6.250E-08	3.045	4.529E-07
3.120	-2.120E-07	3.092	5.622E-08	3.045	4.343E-07
3.124	-2.155E-07	3.095	5.598E-08	3.046	4.286E-07
3.131	-2.231E-07	3.104	6.117E-08	3.052	4.295E-07
3.148	-2.077E-07	3.116	5.261E-08	3.064	4.426E-07
3.180	-2.122E-07	3.145	4.850E-08	3.086	4.502E-07
3.254	-2.186E-07	3.205	2.723E-08	3.134	4.644E-07
3.367	-2.301E-07	3.300	1.307E-08	3.203	4.838E-07
3.522	-2.321E-07	3.417	-6.762E-09	3.287	5.152E-07
3.767	-2.098E-07	3.580	-2.099E-08	3.392	5.474E-07
4.329	-1.612E-07	3.837	-3.504E-08	3.529	5.739E-07
5.010	-1.628E-07	4.432	-4.056E-08	3.730	5.868E-07
5.393	-2.095E-07	5.058	-5.376E-08	4.075	5.369E-07
5.657	-2.598E-07	5.373	-7.122E-08	4.587	3.925E-07
5.948	-3.304E-07	5.648	-9.140E-08	4.944	2.748E-07
6.212	-4.159E-07	5.927	-1.180E-07	5.236	1.868E-07
6.634	-5.646E-07	6.237	-1.549E-07	5.539	1.059E-07
6.912	-6.897E-07	6.591	-2.044E-07	5.856	2.999E-08
7.375	-9.312E-07	6.916	-2.603E-07	6.178	-4.288E-08
7.717	-1.164E-06	7.322	-3.433E-07	6.499	-1.241E-07
8.149	-1.543E-06	7.691	-4.381E-07	6.835	-2.317E-07
8.500	-1.982E-06	8.083	-5.676E-07	7.189	-3.853E-07
8.866	-2.640E-06	8.449	-7.322E-07	7.521	-6.003E-07
9.118	-3.309E-06	8.768	-9.419E-07	7.876	-9.421E-07
9.310	-3.977E-06	8.997	-1.155E-06	8.112	-1.290E-06
9.452	-4.646E-06	9.179	-1.367E-06	8.285	-1.638E-06
9.594	-5.289E-06	9.325	-1.579E-06	8.428	-1.985E-06
9.685	-5.949E-06	9.428	-1.793E-06	8.555	-2.329E-06
9.764	-6.603E-06	9.537	-2.001E-06	8.666	-2.671E-06
9.859	-7.218E-06	9.604	-2.214E-06	8.771	-3.010E-06
9.913	-7.866E-06	9.685	-2.420E-06	8.869	-3.347E-06
9.961	-8.513E-06	9.759	-2.623E-06	8.962	-3.680E-06
10.033	-9.101E-06	9.795	-2.836E-06	9.049	-4.011E-06
10.069	-9.743E-06	9.859	-3.035E-06	9.134	-4.338E-06
10.102	-1.038E-05	9.891	-3.244E-06	9.211	-4.662E-06
10.129	-1.103E-05	9.948	-3.439E-06	9.281	-4.983E-06
10.159	-1.166E-05	10.000	-3.632E-06	9.352	-5.301E-06
10.210	-1.222E-05	10.046	-3.824E-06	9.417	-5.616E-06
10.258	-1.277E-05	10.063	-4.032E-06	9.475	-5.928E-06
10.270	-1.343E-05	10.106	-4.220E-06	9.529	-6.239E-06
10.313	-1.397E-05	10.120	-4.427E-06	9.587	-6.544E-06
10.322	-1.463E-05	10.158	-4.613E-06	9.637	-6.848E-06
10.330	-1.528E-05	10.196	-4.796E-06	9.687	-7.149E-06
10.337	-1.593E-05	10.232	-4.976E-06	9.730	-7.449E-06
10.378	-1.645E-05	10.237	-5.184E-06	9.764	-7.750E-06
10.412	-1.697E-05	10.272	-5.361E-06	9.807	-8.044E-06
10.445	-1.749E-05	10.304	-5.537E-06	9.845	-8.337E-06
10.445	-1.816E-05	10.337	-5.708E-06	9.877	-8.630E-06
10.478	-1.866E-05	10.368	-5.878E-06	9.913	-8.918E-06
10.510	-1.914E-05	10.366	-6.088E-06	9.944	-9.206E-06
10.538	-1.964E-05	10.397	-6.254E-06	9.974	-9.492E-06
10.567	-2.011E-05	10.425	-6.420E-06	10.001	-9.778E-06
10.562	-2.080E-05	10.452	-6.583E-06	10.013	-1.007E-05
10.555	-2.149E-05	10.478	-6.745E-06	10.041	-1.035E-05
10.581	-2.197E-05	10.506	-6.901E-06	10.066	-1.063E-05
10.608	-2.243E-05	10.530	-7.059E-06	10.089	-1.091E-05
10.634	-2.288E-05	10.555	-7.210E-06	10.111	-1.119E-05
10.658	-2.333E-05	10.545	-7.431E-06	10.116	-1.149E-05
10.680	-2.379E-05	10.569	-7.583E-06	10.137	-1.176E-05
10.702	-2.423E-05	10.592	-7.734E-06	10.157	-1.203E-05
10.721	-2.469E-05	10.590	-7.936E-06	10.176	-1.231E-05
10.742	-2.512E-05	10.597	-8.118E-06	10.190	-1.258E-05
10.757	-2.560E-05	10.616	-8.271E-06	10.209	-1.285E-05
10.769	-2.610E-05	10.640	-8.410E-06	10.226	-1.312E-05
10.788	-2.652E-05	10.660	-8.553E-06	10.241	-1.339E-05
10.805	-2.695E-05	10.679	-8.698E-06	10.257	-1.366E-05
10.822	-2.736E-05	10.698	-8.839E-06	10.274	-1.392E-05
10.838	-2.779E-05	10.719	-8.973E-06	10.290	-1.418E-05
10.853	-2.821E-05	10.734	-9.118E-06	10.303	-1.445E-05
10.865	-2.867E-05	10.755	-9.245E-06	10.319	-1.471E-05
10.881	-2.907E-05	10.774	-9.373E-06	10.334	-1.496E-05
10.896	-2.946E-05	10.788	-9.516E-06	10.350	-1.522E-05
10.908	-2.990E-05	10.805	-9.644E-06	10.362	-1.548E-05
10.924	-3.027E-05	10.822	-9.770E-06	10.377	-1.573E-05
10.936	-3.068E-05	10.838	-9.898E-06	10.393	-1.598E-05

Table A3 (Continued)

Horsetail phytoliths, 1.72 g/L, S = 92.8 m ² /g		Larch phytoliths, 2.60 g/L, S = 195.4 m ² /g		Elm phytoliths, 2.94 g/L, S = 121.0 m ² /g	
pH	Si sites density, mol/m ²	pH	Si sites density, mol/m ²	pH	Si sites density, mol/m ²
10.948	-3.109E-05	10.855	-1.002E-05	10.403	-1.623E-05
10.958	-3.152E-05	10.870	-1.014E-05	10.418	-1.648E-05
10.970	-3.191E-05	10.886	-1.026E-05	10.430	-1.673E-05
10.982	-3.230E-05	10.900	-1.038E-05	10.442	-1.697E-05
10.994	-3.268E-05	10.912	-1.051E-05	10.456	-1.722E-05
11.006	-3.305E-05	10.927	-1.062E-05	10.470	-1.746E-05
11.016	-3.344E-05	10.939	-1.075E-05	10.482	-1.770E-05
11.026	-3.383E-05	10.953	-1.086E-05	10.494	-1.794E-05
11.038	-3.417E-05	10.967	-1.097E-05	10.509	-1.817E-05
11.050	-3.451E-05	10.979	-1.109E-05	10.521	-1.840E-05
11.061	-3.487E-05	10.991	-1.120E-05	10.533	-1.864E-05
11.069	-3.527E-05	11.001	-1.132E-05	10.546	-1.887E-05
11.081	-3.558E-05	11.013	-1.143E-05	10.558	-1.910E-05
11.090	-3.596E-05	11.023	-1.155E-05	10.573	-1.932E-05
11.100	-3.629E-05	11.037	-1.164E-05	10.585	-1.955E-05
11.109	-3.666E-05	11.047	-1.175E-05	10.599	-1.976E-05
11.117	-3.702E-05	11.060	-1.185E-05	10.607	-2.000E-05
11.126	-3.737E-05	11.072	-1.195E-05	10.623	-2.021E-05
11.134	-3.772E-05	11.082	-1.205E-05	10.633	-2.043E-05
11.145	-3.802E-05	11.094	-1.214E-05	10.645	-2.065E-05
11.153	-3.835E-05	11.104	-1.224E-05	10.659	-2.085E-05
11.162	-3.868E-05	11.115	-1.234E-05	10.669	-2.107E-05
11.170	-3.900E-05	11.125	-1.244E-05	10.683	-2.128E-05
11.179	-3.932E-05	11.135	-1.253E-05	10.693	-2.149E-05
11.188	-3.963E-05	11.146	-1.262E-05	10.705	-2.169E-05
11.194	-3.998E-05	11.154	-1.272E-05	10.716	-2.190E-05
11.201	-4.032E-05	11.164	-1.281E-05	10.728	-2.211E-05
11.210	-4.061E-05	11.173	-1.290E-05	10.740	-2.230E-05
11.218	-4.090E-05	11.183	-1.298E-05	10.750	-2.251E-05
11.225	-4.122E-05	11.192	-1.308E-05	10.762	-2.270E-05
11.230	-4.159E-05	11.202	-1.315E-05	10.771	-2.291E-05
11.237	-4.191E-05	11.213	-1.323E-05	10.783	-2.310E-05
11.246	-4.217E-05	11.220	-1.333E-05	10.795	-2.329E-05
11.255	-4.242E-05	11.228	-1.341E-05	10.803	-2.349E-05
11.261	-4.272E-05	11.237	-1.349E-05	10.815	-2.367E-05
		11.244	-1.359E-05	10.827	-2.385E-05
		11.252	-1.366E-05	10.834	-2.406E-05
		11.261	-1.374E-05	10.844	-2.424E-05
		11.268	-1.383E-05	10.856	-2.442E-05
		11.275	-1.392E-05	10.867	-2.460E-05
		11.285	-1.397E-05	10.877	-2.477E-05
		11.292	-1.405E-05	10.887	-2.495E-05
		11.299	-1.414E-05	10.886	-2.519E-05
		11.307	-1.420E-05	10.906	-2.531E-05
		11.312	-1.430E-05	10.910	-2.552E-05
		11.321	-1.436E-05	10.923	-2.566E-05
		11.328	-1.443E-05	10.935	-2.582E-05
				10.946	-2.598E-05
				10.953	-2.617E-05
				10.959	-2.635E-05
				10.973	-2.648E-05
				10.977	-2.668E-05
				10.982	-2.687E-05
				10.997	-2.698E-05
				10.990	-2.725E-05
				11.006	-2.736E-05
				11.023	-2.746E-05
				11.032	-2.761E-05
				11.033	-2.782E-05
				11.040	-2.798E-05
				11.038	-2.821E-05
				11.040	-2.841E-05
				11.014	-2.883E-05
				11.025	-2.896E-05
				11.054	-2.895E-05
				11.025	-2.939E-05
				11.059	-2.933E-05
				11.044	-2.967E-05
				11.047	-2.985E-05
				11.069	-2.988E-05
				11.068	-3.010E-05
				11.078	-3.022E-05
				11.087	-3.035E-05
				11.097	-3.047E-05
				11.105	-3.060E-05
				11.116	-3.071E-05
				11.123	-3.085E-05

CHAPITRE 4

Etude expérimentale des interactions de litières de plantes terrestres avec les solutions aqueuses

I. INTRODUCTION

Il est largement reconnu que dans les régions boréales, tempérées et tropicales, la dégradation des litières de plantes a un effet considérable sur le flux et la spéciation du carbone organique dissous (COD) dans les rivières et plus particulièrement durant les crues ou les événements pluvieux. L'augmentation de la concentration en COD avec l'augmentation de l'écoulement est expliquée par le lessivage des composés organiques solubles provenant des litières de plantes dégradées, sur le tapis forestier et dans les horizons de surface. Bien qu'une part significative de certains éléments majeurs (Si, Ca, Mg et K) et traces (Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb...) peuvent être aussi originaires des litières de plantes, l'impact de ces dernières sur le flux des éléments dans les rivières a été rarement quantifié.

Il a été largement argumenté que la dégradation des litières de plantes est une importante source d'éléments majeurs et traces dissous pour les eaux de rivières, d'autant plus que des études récentes ont montré que la vitesse de dénudation chimique pouvait être beaucoup plus importante dans les zones à végétation que dans les zones rocheuses dénudées. La contribution de la dégradation des litières de plantes aux concentrations des eaux de rivières a aussi été récemment déterminée à partir des analyses de composition de litière et de production primaire, ce qui a permis d'estimer que la contribution annuelle des flux de Ca, Mg, Na et SiO₂, dus à la dégradation des litières, aux flux totaux des rivières pouvait atteindre 30 à 60%.

La prise en compte de l'influence des litières de plantes sur les flux de l'érosion chimique dans l'évaluation de la balance des masses ne peut donc pas être omise. Cependant la quantification de ce réservoir d'éléments est limitée par le manque de données physico-chimiques sur la réactivité de litières de plantes en solution aqueuse, comme par exemple leur temps de résidence dans les sols, leurs vitesses de dissolution et leur dépendance à des paramètres environnementaux (pH, température, présence de champignons et bactéries).

Ce chapitre a été développé en se basant sur des résultats intéressants acquis lors d'une étude préliminaire sur la réactivité en phase aqueuse de litières de plantes (Frayssé et al., 2006) présentée en Annexe.

Le but de ce travail va donc être de quantifier les vitesses de relargage de Ca et Si à partir de litières fraîchement collectées provenant de plantes typiques des régions tempérées et boréales et de déterminer leurs dépendances à la température et au pH. Dans un second temps, l'accès au rôle relatif de la dissolution du minéral par rapport à celle de la litière des plantes dans le processus d'altération chimique sera abordé. L'étude portera aussi sur la dissolution de cendres de plantes afin de voir son importance dans l'apport d'éléments aux rivières et de voir la vitesse de ce processus comparé à la dissolution des litières et des minéraux inorganiques. La connaissance de la réactivité de ces cendres de plantes sera primordiale dans la compréhension du rôle des feux de forêts dans la régulation biogéochimique des systèmes tropicaux et boréaux.

II. RESUME EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE : "EXPERIMENTAL STUDY OF TERRESTRIAL PLANT LITTER INTERACTION WITH AQUEOUS SOLUTIONS"

La quantification du recyclage du silicium et du calcium par les plantes terrestres est limitée par le manque de données physico-chimiques sur la réactivité des litières de plantes dans les sols.

Le but de ce travail va donc être de déterminer par une approche expérimentale en laboratoire, les vitesses de relargage de silicium et de calcium de litières de plantes de milieu tempéré et boréal dans des solutions à 0.01 mol/L NaCl, à des pH allant de 2 à 10 et pour des températures de 5, 25 et 40°C. Il s'agit de litières de pin (*Pinus laricio*), de bouleau (*Betula pubescens*), de mélèze (*Larix gmelinii*), d'orme (*Ulmus laevis* Pall.), de fougère (*Dicksonia squarrosa*) et de prêles (*Equisetum arvense*). Des réacteurs mixed-flow équipés de sacs à dialyse ainsi que des réacteurs fermés type « batch » ont été utilisés dans cette étude.

Des mesures comparatives ont été menées sur des aiguilles de mélèze intactes mais aussi broyées pendant des durées différentes, stérilisées ou non stérilisées et avec addition ou pas d'azoture de sodium (NaN_3) pour tenir compte de l'effet du rapport surface/masse et de l'activité microbologique sur les vitesses de dissolution des litières. Les vitesses de relargage de Si et Ca en fonction de la température et du pH ont été normalisées au poids de matériel sec et à la surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T.

Les résultats de dégradations des litières suggèrent que la vitesse de relargage de Si est indépendante du relargage du carbone organique dissous (COD), provenant de l'hydrolyse de la cellulose. Ces résultats impliquent la présence de phytolithes dans un réservoir « inorganique » pur non complexé avec la matière organique. Le calcium et le COD sont relargués dans les premiers instants de la dissolution de la litière alors que les concentrations en Si augmentent progressivement ce qui suggère la présence de Si et Ca dans deux différents réservoirs. La vitesse de dissolution normalisée au poids de matériel sec aux alentours du pH neutre est de l'ordre de 1 à 10 $\mu\text{mol/g/jour}$, ce qui est 2 ordres de grandeur plus élevés que les vitesses de relargage de Si par les minéraux de sol les plus répandus (kaolinite, smectite, illite). Les énergies d'activation pour la dégradation des litières de plantes sont comparables à celles des dissolutions de minéraux contrôlées par la protonation ou la déprotonation de la surface.

Il est montré que la réponse des flux d'éléments dans les rivières, dérivés des litières de plantes, et l'augmentation de la production primaire des plantes dans les régions tempérées et boréales, dues au réchauffement global, est pressentie être plus forte que celle induite par l'énergie d'activation de la dissolution des roches et minéraux du sol.

III. EXPERIMENTAL STUDY OF TERRESTRIAL PLANT LITTER INTERACTION WITH AQUEOUS SOLUTIONS

**Experimental study of terrestrial plant litter
interaction with aqueous solutions**

F. Fraysse¹, O.S. Pokrovsky^{1*}, J.-D. Meunier²

¹*Géochimie et Biogéochimie Expérimentale (LMTG), UMR 5563, CNRS-OMP-Université Paul Sabatier, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.*

²*CEREGE, CNRS-Université Paul Cézanne AIX Marseille III, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France.*

* oleg@lmtg.obs-mip.fr

In preparation for *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Keywords: plant, litter, larch, horsetail, fern, elm, dissolution, kinetics, silicon

Abstract:

Quantification of silicon and calcium recycling by plants is hampered by the lack of physico-chemical data on reactivity of plant litter in soil environments. We applied a laboratory experimental approach for determining the silica and calcium release rates from litter of typical temperate and boreal plants: pine (*Pinus laricio*), birch (*Betula pubescens*), larch (*Larix gmelinii*), elm (*Ulmus laevis* Pall.), tree fern (*Dicksonia squarrosa*), and horsetail (*Equisetum arvense*) in 0.01 M NaCl solutions, pH = 2-10 and t = 5, 25 and 40°C. Mixed-flow reactors equipped with dialysis compartment and batch reactors were used. Comparative measurements were performed on intact larch needles and samples grounded during different time, sterilized or not and with addition or not of sodium azide in order to account for the effect of surface to mass ratio and microbiological activity on the litter dissolution rates. Rates of Si and Ca release as a function of temperature and pH are normalized to the dry weight and to specific B.E.T. surface area. Litter degradation results suggest that the silica release rate is independent on dissolved organic carbon release (cellulose hydrolysis) which implies the presence of phytoliths in a pure “inorganic” pool not complexed with organic matter. Calcium and DOC are released at the very first stage of litter dissolution while Si concentration increases gradually suggesting the presence of Ca and Si in two different pools. The dry-weight normalized dissolution rate at circumneutral pH range (approx. 1-10 $\mu\text{mol/g/day}$) is 2 orders of magnitude higher than the rates of Si release from common soil minerals (kaolinite, smectite, illite). Minimal Ca release rates evaluated from batch and mixed-flow reactors are comparable with those of most reactive soil minerals such as calcite and apatite, and several orders of magnitude higher than the dissolution rates of major rock-forming silicates (feldspars, pyroxenes). The activation energies for plant litter degradation are around 50 kJ/mol which is comparable with those of surface-controlled mineral dissolutions. It is shown that the Si release from the above-ground forest biomass is capable of producing the Si

concentrations observed in surficial horizons of soil solutions. Moreover, from the mass balance consideration, the amount of Si present in the forest biomass is largely enough to provide the annual flux of Si from the land to the ocean.

1. INTRODUCTION

A strong impact of plant litter degradation on the flux and speciation of dissolved organic carbon (DOC) in rivers, especially during the flood events or rains, is widely recognized in boreal (Rember and Trefry, 2004; Prokushkin, 2005), temperate (Ross and Sherrell, 1999) and tropical (Lorieri and Elsenbeer, 1997; Olivier-Lauquet, 2001; Viers et al., 2000) environments. The increase of DOC concentration with the discharge increase is usually explained by the leaching of soluble organic compounds from degrading plant litter in forest floor and topsoil horizons. Although significant part of some major (Si, Ca, Mg, K) and trace (Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb...) elements may also originate from plant litter, the impact of the latter on elements fluxes in rivers has been rarely quantified.

It has been widely argued that degrading plant litter is an important source of the dissolved major and trace elements found in river water (Polynov, 1934; Glazovskaya, 1956; Kovda, 1956; Pokrovsky et al., 2005, 2006). Indeed, recent studies of granite (Milot et al., 2002) and basalt environments (Moulton et al., 1998, 2000) demonstrated that the chemical weathering rate can be several times higher in vegetated areas compared to that of bare rocks. It is known that the majority of the nutrients taken up by trees on an annual basis is recycled. Two major sinks for nutrients are storage in plants and secondary mineral precipitation in soil. There is also an annual net loss of nutrients from ecosystems due to superficial flow (i.e., Berner et al., 2003). Much less is known about the recycling of non-nutrient (non-limitant) elements. Although several recent studies used isotopic techniques in an attempt to resolve the

sources of elements in Hawaiian and Siberian rivers (Derry et al., 2005; Reynolds et al., 2006), the contribution of mineral versus plant litter remains poorly constrained particularly for boreal watersheds.

Recently, the contribution of plant litter degradation to river water concentrations has been assessed from the analysis of the litter composition and the annual Net Primary Productivity (NPP), and it was estimated that annual contribution of Ca, Mg, Na and SiO₂ fluxes due to plant litter degradation to the total river-borne fluxes may be as high as 30-60% (Pokrovsky et al., 2005; Zakharova et al., 2007). A key parameter for estimating the impact of litter degradation on dissolved element transport is the ratio of the export flux (J), or the annual loss of elements from degrading litter in soil horizon towards the river to the net primary production (NPP). The J/NPP ratio is extremely low for biogenic elements such as N, C, and P but reaches 0.88 for mineral components including Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, and Si in the boreal taiga region as estimated by Bazilevitch, (1976) based on the results of Remezov et al. (1959) and Rodin and Bazilevich (1965). Assuming steady-state forest biomass and soil organic layer thickness and converting J/NPP to element content in the dry biomass, this yields the maximal plant litter-derived fluxes for most elements that exceed total dissolved annual fluxes.

Although from the mass balance evaluation, the plant litter is able to significantly influence the chemical erosion and river element transport, quantitative assessment of this elementary pool is hampered by the lack of physico-chemical data on the reactivity of plant litter in aqueous solution, i.e., its residence time in soils, dissolution rates and their dependence on environmental parameters (pH, temperature, presence of fungi and bacteria). Indeed, in contrast to relatively good knowledge of plant phytoliths surface chemistry and reactivity (Bartoli, 1981, 1983, 1985; Fraysse et al., 2006, 2007 in prep.), the rates of whole plant litter

degradation has been mostly studied for “biogenic” elements such as C, N, P (Chauvet, 1988) whilst the release rate of lithogenic elements such as Ca or Si remains very poorly known. Net Ca mineralization from decomposing litter is responsible for high Ca flux within temperate forest ecosystems (Likens et al., 1998; Dijkstra, 2003). Extensive work on major element recycling by plants, their loss from soil litter and tree biomass has been performed by Russian research institutes in 1950-1960 (Remezov et al., 1959; Rodin and Bazilevitch, 1965). Several studies quantified net Ca mineralization rates of plant litter using litter bags technique showing that Ca release is closely related to weight loss (Attiwill, 1968; Gosz et al., 1973) and thus indicating that Ca is a structural litter component. However, up to present time, there was no quantitative laboratory evaluation of major petrogenic element release from the plant litter.

Besides phytoliths dissolution and whole plant litter degradation, the third major process that is likely to affect the biologically-driven element transport from the rock to the river is natural forest fire, widely occurring in boreal taiga region. In fact, it has been shown that the element fluxes issued from natural degradation of litter are comparable with those induced by forest fires in boreal taiga zone (Pokrovsky et al., 2005). Considering *i*) the catastrophic character of fire events; *ii*) rapid dissolution in surficial fluids and washout of the ash products; and *iii*) accelerated permafrost melting due to intense ground heating, the elements concentrations in the rivers issued from these phenomena can be, locally, much higher than those originated from chemical erosion in soils. However, at present, quantitative evaluation of plant ash dissolution contribution to river fluxes is impossible due to the lack of experimental data on ash reactivity in aqueous solutions.

Building on this information, the purposes of this study are threefold. First, we would like to quantify the rates of Ca and Si release from freshly collected litter of typical temperate and boreal plants and its dependence on temperature and pH. In this regard, we would like to

evaluate the minimal possible impact of litter on elements release to soil solution as our experiments are conducted under semi-sterile conditions or on sterilized plant litter. Secondly, we aimed at assessing the relative role of mineral versus plant litter dissolution in chemical weathering. It is anticipated that assessing these sources is essential for predicting the response of terrestrial ecosystems to the global warming as the plant litter production and degradation responds more rapidly to environmental change than inorganic mineral dissolution. Thirdly, we want to address the question, how important is the plant ash dissolution factor in supplying the elements to the river and how fast is this process compared to inorganic minerals or plant litter dissolution. Knowledge of the plant ash reactivity is crucial for assessing the role of forest fire in biogeochemical regulation of boreal and tropical systems.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Several representative plant litter samples collected throughout the world were used in experiments. Pine needles (*Pinus laricio*) were collected in autumn in the North-East of France (near Nancy) by Frederic Gerard from INRA of Nancy. Freshly fallen larch tree (*Larix gmelinii*) needles were collected in September 2005 from the 80-100 years old trees during the litterfall period in Central Siberia, on the slope of the Kochechuma river valley (see territory description in Pokrovsky et al., 2005). Birch leaves (*Betula pubescens*) were collected in October in the Central Pyrenees national park. European white elm (*Ulmus laevis* Pall.) dry leaves were collected from lower branches of 250-year old elm tree in Askania Nova national wildlife reserve (Ukraine). Dry bottom fronds of the New Zealand Tree Fern (*Dicksonia squarrosa*) were collected in January (middle of the summer) in the national park located in the central part of the South Island (New Zealand). Horsetail (*Equisetum arvense*)

biomass was collected in the riparian zone of the Garonne River, 10 km SW of Toulouse (France).

A unique procedure was applied for treatment of samples prior the experiments. The biomass was cleaned manually to remove all large foreign substances and the insects. It was thoroughly rinsed in MilliQ water (approx. 5 L of water for 100 g of biomass) and dried at 50°C during 48 hrs. Dry material was grounded in automatic agate mortar during 3 minutes to produce sufficiently fine powder. In some experiments, this powder was sterilized in an autoclave (30 minutes at 115°C). Specific surface area of dry (grounded and whole) plant litter was measured using multiple point N₂ adsorption (Micrometrics ASAP 2010 apparatus) after degassing during 48-72 h at 85°C. Whole needles of *Larix gmelinii* were measured using multiple point Kr adsorption after sample degassing 4 days at 85°C.

Plant ash was obtained by heating ground biomass in porcelain crucible at 500°C during 6 hrs. No specific treatment of produced residue has been performed.

Reacting fluids were comprised of deionized degassed H₂O, Merck reagent grade HCl, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, and NaCl. Most experiments were performed at an ionic strength of 0.01 M maintained by a mixture of NaCl, HCl and NaOH. In CO₂-free experiments, fresh input solution was purged of CO₂ by bubbling with pure nitrogen for 10-12 hours; this bubbling was repeated once every two days during long-term dissolution experiments. Regular control of alkalinity and pH in inlet solutions for CO₂-free experiments did not reveal any detectable dissolution of atmospheric CO₂ via diffusion through polyethylene walls of the container in the course of experiments. All solutions were prepared from 18 MΩ ultrapure sterile water (MilliQ Plus system) having a blank of dissolved organic carbon < 0.05 ppm.

2.2. Litters degradation experiments

Two types of litter degradation experiments were performed in the present study. Short-term and long-term batch reactors were used for quantifying Si, Ca and DOC release rate at various temperatures while open-system mixed-flow reactors equipped with dialysis compartment were used to monitor the steady-state dissolution rates at 25°C. Both types of experiments were performed in 0.01M HCl, NaCl and NaOH solutions. To decrease the microbial respiratory activity, sodium azide (NaN₃) was added for several mixed-flow and batch reactor experiments. Litter suspensions of 8 g DW/L were prepared in sterile polypropylene vials and kept in air thermostat chamber at 25 ± 0.2 °C and 40 ± 0.5 °C or in the refrigerator at 5 ± 0.5°C. The reaction progress was monitored by measuring dissolved silica and calcium concentration and dissolved organic carbon (DOC) as a function of time. In each sample, pH was measured; suspension was centrifuged during 10 min. at 1500 g and filtered through a 0.22 µm cellulose ester membrane before analysis. The dissolution rate was calculated from the slope of [Si] – time dependence using the equation

$$R = \left(\frac{d[M]}{dt} \right) / m \quad (1)$$

where *m* is mass of dry material in g/L, where *t* (sec) designates the elapsed time, [M] (mol/L) stands for the amount of Ca, Si or organic carbon (moles) released from the solid.

Plant litter dissolution rates were also measured in continuously stirred mixed flow reactors. Steady-state dissolution rates were obtained at distinct solution compositions and pH using a reaction vessel equipped with a dialysis bag held at a constant temperature of 25.0 ± 0.5°C by immersion in a thermostated water bath. The input fluid was stored in a polyethylene container protected against CO₂ uptake from the atmosphere. It was injected into the reaction vessel using a Gilson® peristaltic pump at typical flow rates 0.05 – 0.1 mL/min. The reactor consisted of a 250 mL Azlon® polypropylene beaker which was continuously

stirred with a floating Teflon supported magnetic stirrer. The reactive solution left the reactor through a 2.5 μm pore size polycarbonate filter. Approximately 10 mL of plant litter suspension (8 g dry weight/L) were enclosed in a 10-mL dialysis bag (1 kDa, Cellu-Sep® H1 High Grade or Spectra Por 7). This dialysis bag was sealed and fixed between the stirrer and the reactor head. Similar design has been used by Köhler et al. (2005) and Golubev et al. (2006) during their long-term study of illite and smectite dissolution, respectively. Dialysis membrane does not allow the plant debris or colloids to clog the filter for the outlet solution while it insures the identical composition of truly dissolved aqueous species (H_4SiO_4 , Ca^{2+}) inside the bag and in the outlet solution. Over long-term dissolution experiments, the equilibrium distribution of solutes between the content of the dialysis bag and the external solution was not a limiting factor for steady-state attainment: it has been verified in a series of preliminary experiments with CaCl_2 and H_4SiO_4 solutions that it takes typically 48-72 hrs to establish the dialysis equilibrium while the mechanical steady state in the reactor system is achieved only after 200 h. For most experiments lasting 30-40 days each, one sampling per day was performed.

Steady-state dissolution rates ($R_{Si,Ca}$, mol/cm²/s) were computed from measured solution composition using

$$R_i = -q \cdot \Delta[i(\text{aq})]_{\text{tot}} / s, m \quad (2)$$

where q (L/s) designates the fluid flow rate, $\Delta[i(\text{aq})]_{\text{tot}}$ (mol/L) stands for the difference between the input and output solution concentration of i -th element, and s, m (cm²) refers to the total plant mass or B.E.T. surface area present in reactor, respectively. The mass and surface area used to calculate the rates was that measured on the fresh (unreacted) plant litter prepared as described in section 2.1. Uncertainties on the steady-state rate constants are

dominated by the uncertainty on the standard deviation on average Si or Ca concentration at steady-state ($\pm 10\%$ and $\pm 15\%$, respectively).

2.3. Analytical methods

Solution pH was measured using a combination glass electrode (Mettler Toledo) calibrated with NIST buffers (pH 4.01, 6.865, 9.18 at 25°C). Precision of pH measurements was ± 0.005 units. Aqueous silica concentration was determined using the molybdate blue method with an uncertainty of 2% and a detection limit of $3.6 \cdot 10^{-7}$ M with a High Resolution Digital Colorimeter, Bran+Luebbe Autoanalyser III using control software AACE 6.03. Calcium was measured by flame atomic absorption with an uncertainty of ± 1 percent and a detection limit of $4 \cdot 10^{-8}$ and $7 \cdot 10^{-8}$ M, respectively. The dissolved organic carbon (DOC) was determined using SHIMADZU ASI 5000A-TOC 5000 auto-analyser with an uncertainty of 3% and a detection limit of 0.1 mg/L.

3. RESULTS

3.1. Short-term batch dissolution experiments

Results of 7 short-term (≤ 8 hrs) litter degradation experiments are listed in the Electronic Annex (A1) and illustrated in Figures 1a-d where the Si, Ca and DOC concentrations in solution are plotted as a function of time for acidic, neutral and basic conditions at 25°C. The dissolution rates expressed in mol/g/day are listed in Table 1. In neutral solutions, over the investigated reaction time (5 – 2000 min), a constant rate of Si release in birch, horsetail, pine, larch and elm is observed. This indicates that the contribution of reaction products (backward reaction) to the overall dissolution rate is insignificant, in particular, the rates are unaffected by Ca and Si concentration in solution at constant pH.

The release of Si is the fastest in basic conditions and the slowest in acidic conditions (Fig. 1a). In the course of litter dissolution experiments, DOC concentration remains constant being the lowest in neutral (~ 100 mg/L) and the highest in acidic and basic solutions (300 and 800 mg/L, respectively). This suggests that the silica release rate is independent on DOC production due to cellulose hydrolysis, i.e., the phytoliths and/or dispersed Si in pure “inorganic” pool are not complexed with majority of the organic matter. Released DOC concentration increases in the order horsetail < pine < birch < larch < elm.

Ca release rate cannot be quantified in these experiments. This release is very fast during the first several minutes of reaction, and only in basic solutions for larch needles dissolution (Fig. 1c), the rate is equal to $4.8 \cdot 10^{-5}$ mol_{Ca}/g/jour.

Comparative experiments with sterilized and non-sterilized material (larch litter) revealed only a factor of 2 to 3 higher Si release rates from non-sterilized biomass (Table 1). However, this difference can be also attributed to different temporal scale of observation: < 30 min in case of non-sterile experiment and 3-40 hrs for sterile experiments.

3.2. Long-term batch dissolution experiments

Results of 27 long-term (≤ 3 days and ≤ 120 days) litter degradation experiments are listed in the Electronic Annex (A2 and A3). Si release rates from horsetail, pine and birch biomass at 25 and 40°C, in acidic and neutral solutions are illustrated in Figure 2a, b, c. Linear [Si] – time dependencies over almost 3 month of exposure time were observed allowing computing far from equilibrium dissolution rates (Table 1) and activation energies of dissolution (Figure 2d, Table 2). The activation energy (E_a) of Si release from plant litter ranges from 53 ± 2 kJ/mol for horsetails to 80 ± 2 kJ/mol for pine needles (Table 2). The dissolution of horsetail biomass in alkaline solutions at 40°C (0.01 M NaOH, pH approx. 8)

yields constant equilibrium Si concentration after ~60 days of reaction (3 mM), close to the value measured for this plant phytoliths (2.53 mM).

The concentration of DOC in long-term plant dissolution experiments remained constant over time or even decreased reflecting probably the microbiological activity or colloids coagulation. DOC release does not demonstrate any temperature dependence (Figure 3a, b). After first 1-2 days of reaction, no change in DOC concentration was detected, the minimal concentrations were observed in neutral solutions and the maximal in alkaline and acid solutions. Fully independent behaviour of silica and organic carbon, in accord with short-term degradation experiments (section 3.1), probably reflects the presence of two different pools of Si and organic matter in the plant litter and their independent release to solution.

The change of Ca concentration in course of long-term degradation of horsetail and pine could not be quantified as [Ca] achieves a constant value upon the first day of the reaction. Only for birch litter dissolution at pH = 3.1, this [Ca] change could be measured (Figure 4). Long-term calcium release rate increases from 1.05 to 1.82 $\mu\text{mol/g/day}$ with T increase from 25 to 40°C suggesting activation energy of 28.5 kJ/mol for this reaction. The minimal release rate observed during the first 10 min of reaction is around $1.77 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{g/day}$ which is comparable with reactivity of calcite (assuming 0.1 m^2/g of surface area and $R = 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2/\text{s}$ far from equilibrium). Since plant biomass was thoroughly washed prior the experiments, we suggest that these high initial release rates correspond to Ca mobilization from very labile pool present in the near-surface layers, for example, calcium pectate (e.g., Lodish et al., 1995). The slower release rate of Ca measured over the next 7 hrs is equal to $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{g/day}$ and may reflect the dissolution of cellular minerals such as carbonates and oxalates (i.e., Canti, 2003).

The series of larch, elm and fern biomass dissolution in circum-neutral pH (4.7; 6.8 and 5.6 respectively) at 5, 25 and 40°C (Fig. 5a, c, d, Electronic Annex A3) allowed rigorous

evaluation of both rates and activation energies. Si concentration increases linearly with time allowing calculating the rates and the activation energies: $E_a = 52.6, 46.6$ and 49.9 kJ/mol for larch, elm and fern biomass dissolution respectively (Fig. 5a, c and d). These values are similar to those for inorganic mineral dissolution and strongly suggest surface chemical reaction (non-diffusional) control on Si release rate from the solid. In contrast, for larch biomass dissolution, Ca release (Fig. 5b) was very fast over the first hour of reaction and [Ca] remained constant over full period of reaction (70 h). We could estimate only the “initial” Ca release rates, corresponding to minimal values within the resolution of our measurements. These rates are around $1.8 \cdot 10^{-3}$ mol_{Ca}/g/day which is similar to short-term Ca release rates.

3.3. Long-term dissolution in mixed-flow (open) reactors

Results of 21 long-term (30 - 70 days) litter dissolution experiments are listed in the Electronic Annex (A4). Steady-state Si and Ca release rates are reported in Table 3. Si concentrations as a function of time for birch, horsetail, larch, elm and fern biomass dissolution at 25°C and pH 3 to 10.7 are shown in Figures 6a – 6e. Typically, it takes about 5 to 10 days to achieve mechanical steady state (depending on the flow rate) and the constant concentration of Si in the outlet solutions were observed after c.a. 1 month of experiment. The outlet Si concentration increases with the increase of pH; in alkaline solutions, the steady state for pine, birch and horsetail biomass could not be achieved, apparently, due to complete removal of Si from the solid phase.

To account for the effect of microbial activity, experiments with larch litter in the presence or not of 5 mM NaN₃ at otherwise identical conditions (0.01 M NaCl, pH=5-6) have been conducted. Sodium azide is known to inhibit microbial respiration activity, however, its effect on fungi, the main agents of plant litter degradation in streams (i.e., Chauvet, 1988) is much less known. Our results demonstrate the absence of the NaN₃ effect on Si release rate

for *Larix gmelinii* biomass (not shown). Another test of microbiological activity on element release rate from the plant litter consisted of dissolving the sterilized and non-sterilized biomass of *Larix gmelinii* and *Ulmus Laevis* Pall. at otherwise similar conditions (0.01 M NaCl, pH = 5.6-6.2, exp N° 1-4, 1-1, 2-4 and 3-3, Table 3). It can be seen in Fig. 7 that outlet Si concentration is approximately twice lower in sterilized compare to non-sterilized sample which can be explained by the effect of microbial activity. However, quantitative evaluation of live activity of bacteria or fungi on plant litter degradation (i.e., Fang et al., 2005; Bärlocher and Kendrick, 1974) was beyond the goal of the present study.

The effect of biomass grain size/dispersivity has been addressed in a series of experiments conducted on the same type of starting material (*Larix gmelinii* needles) that were used as whole (intact needles ~8-10 mm length, $S_{B.E.T.} = 2.12 \text{ m}^2/\text{g}$), ground 3 minutes to fine powder ($S_{B.E.T.} = 2.70 \text{ m}^2/\text{g}$) and grounded 30 minutes ($S_{B.E.T.} = 3.23 \text{ m}^2/\text{g}$). It can be seen from Figure 8 that the whole needles produce only twice lower Si concentration in the outlet solution compared to grounded material while the rates of Si release from larch biomass ground 3 minutes and 30 minutes are virtually the same.

Behavior of DOC during long-term litter dissolution in dialysis compartment is shown in Figure 9. Outlet concentration of organic carbon in form of small-size organic molecules passed through 1 kDa membrane (1-2 mg/L) is almost two orders of magnitude lower than the DOC concentration in batch experiments (100-200 mg/L). Similar to litter dissolution in closed reactors, [Organic Carbon] increases with pH decrease in solution.

Ca release from plant litter in mixed flow reactor is illustrated in Figure 10. Extremely low Ca concentrations after 1 month of reaction suggest strong depletion of plant biomass with complete removal of “labile”, highly reactive Ca pool whose presence is pronounced only during the first 5 days of reaction in the open system. In batch dissolution experiments, this labile Ca pool was pronounced after much shorter exposure times (sections 3.1 – 3.2).

3.4. Experiments on plant ash dissolution.

These experiments were performed in neutral to alkaline solutions of 0.01 M NaCl (with addition of 0.005 M HEPES) over short period of time (1 – 300 minutes). Results are listed in the Electronic Annex (A5) and compiled in Table 4. Ca and Si concentrations are plotted in as a function of time for birch, horsetail, elm and fern ash dissolution at pH = 7-9 (Figures 11A-B). One can clearly see two types of concentration – time dependencies for both calcium and silica: a fast release rate during the first 1-15 minutes and slower, gradual concentration increase (Si) or constant concentration (Ca) in the course of next several hours (Table 5). The pH has pronounced effect on short-term Si release rate from plant ash: the rates increase by a factor of 2-2.5 when the pH increases by 1.5-2 units.

Normalization of the rates to the total dry biomass taking into account the ash content in the biomass (22.7, 13.3, 14.9, 5.9, and 6.4 % for horsetail, elm, fern, larch and birch, respectively, chapter 3) yields the values of Si release at pH = 7.5 – 9 equal to $7 \cdot 10^{-4}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$, and $2 \cdot 10^{-5}$ mol_{Si}/g biomass/day for horsetail, elm, fern, and birch, respectively. These values are 1-2 orders of magnitude higher than the Si release rates from plant biomass in circumneutral solutions (Table 4) and from “pure” phytoliths at pH = 8-9 ($3 \cdot 10^{-4}$ mol_{Si}/g /day). A possible explanation could be the presence of significant part of Si in highly reactive alkali and alkaline-earth silicates and glassy slag formed at 550°C from SiO₂ and K, Ca – oxides and carbonates (oxalates). The latter compounds are often reported in the plant ash (Etegni and Campbell, 1991; Ulery et al., 1993). Another possibility of elevated reactivity of ash is fragmentation of phytoliths under the action of high temperature and thus the increase of their specific surface area (i.e., Hart, 1996). Detailed mineralogical and microscopic study of plant ash is necessary to reveal the mechanisms of accelerated Si release.

4. DISCUSSION

4.1. Two pools of Si in plant biomass

It is generally accepted that 80% of Si from plant aerial parts is in the form of phytoliths and remaining 20% are considered as diffuse pool in the carbon matrix (Epstein, 1994; Watteau et al., 2001). Our results allow testing this hypothesis. Analysis of Si behavior in the course of dissolution in short-term batch reactor and in long-term mixed-flow reactors equipped with dialysis compartment unequivocally demonstrates two dissolution regimes: very fast initial Si release during the first minutes / hours (batch reactor) or 1-10 days (mixed-flow reactor) followed by a slower, long-term silica release. For example, the rate of Si release during the first 15 minutes is equal to $9.1 \cdot 10^{-5}$ mol_{Si}/g/day whereas the second part of the curve yields $3.83 \cdot 10^{-6}$ mol/g/day for birch litter degradation (5g/L) in 0.01M NaCl at pH = 6.2 (Fig. 12). Another example is horsetail degradation that yields initial short-term (< 30 min) Si release rate in batch reactors is 5-10 times faster than the later long-term or steady-state release (e.g., $8 \cdot 10^{-5}$ mol Si/g/day versus $6 \cdot 10^{-6}$ mol Si/g/day for horsetail in neutral solution, Table 1). When re-normalizing the rates from dry biomass to the weight of phytoliths in the biomass, the “slower” rates of Si release at the second stage of dissolution (in long-term batch reactor) or the “steady-state” rates of plant biomass (in flow-through reactors) are most similar to the steady state dissolution rates of individual phytoliths (see previous chapter, Fraysse et al., 2007). This strongly suggests that the reactivity of biogenic amorphous silica within the organic matrix is close to that of the pure solid, and neither organic matter-silica bonding nor the diffusion through organic template limit the Si release from the solid to the solution. Therefore, we can suggest hypothesis of the presence of two pool of silica in the plants: concentrated pool of phytoliths (amorphous silica aggregates of 1-100 μm size) and individual molecules H₄SiO₄ or small polymers dispersed in the organic matrix or complexed with pectin/proteins in the cell wall. Although peptide and amino acids

interaction with silicic acid via hydrogen bonds and electrostatic force are widely documented (i.e., Coradin and Livage, 2001) and known to produce a $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -protein matrix in the diatom cell walls (Hecky et al., 1973; Gélabert et al., 2004), complexation of silica with pectin constituents has yet to be demonstrated. In any case, this pool of Si in plants is extremely labile and its presence explains high initial Si concentration in the dialysis bag experiments as well as the existence of two slopes for Si release in batch reactors. Unfortunately, quantification of Si pools in plant litter is not possible due to insufficient duration of open system mixed-flow experiments. In fact, in our experiments, we do not achieve the decrease of Si concentration at the steady-state (30-60 days of reaction) corresponding to depletion of phytoliths pool of Si.

4.2. Comparison of Si and Ca release rate between different materials and different species

Comparison of Si release rates from phytoliths (Frayse et al., 2007, in prep.), and plant biomass (this study, section 3.1 – 3.3) normalized to the initial source material – dry plant biomass in the form of stack diagram for all six plant species is presented in Figure 13. It can be seen that the rates of Si release are increased in the order larch ~ pine ~ birch < elm < horsetail and fern, within each species, the native biomass and the phytoliths exhibit similar long-term, steady-state silica release rate. Comparison of Si flux due to dissolution of plant litter ($\text{mol Si/g}_{\text{DW}}/\text{day}$), and common soil minerals is given in Figure 14. It can be seen that Si release rate for pine and birch are comparable with that of clays in acidic conditions whereas the rates of elm, horsetail and larch biomass are 1-2 orders of magnitude higher than those of clay minerals. Bearing in mind essentially abiotic character of litter degradation experiments performed in the present work, one can argue that the Si release rates from plant litter in natural environment under strong enzymatic control of bacteria and fungi should be at least an

order of magnitude higher. Therefore, results of the present study unequivocally demonstrate extremely high aquatic reactivity of plant litter biomass that can act as important source of silica in surface waters.

The rate of long-term Ca release at circum neutral pH normalized to the plant biomass increases in the order larch ~ pine ~ birch < elm < horsetail. The flux of dissolved Ca released from the plant biomass is equal to $4.8 \cdot 10^{-5}$ mol Ca/g/day, a value typical for highly reactive minerals such as dolomite, wollastonite and apatite (assuming $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ of SSA for mineral grains). Note that initial very fast release rate of Ca is most likely related to its mobilization from the cell walls where it is bound to pectin (i.e., Canti et al., 2003). Dijkstra (2003) reported, based on field measurements using the buried polyethylene bag technique, Ca mineralization rates from 5×10^{-8} - 3×10^{-7} mol_{Ca}/g/day for 6 different tree species (maple, beech, white ash, oak and hemlock). Thorough field experiments of pine, spruce, birch and oak leaves degradation over the annual cycle in temperate forest yielded the range of Ca loss from plant biomass equal to $(1-3) \times 10^{-7}$ mol_{Ca}/g/day (Stepanov, 1940). These values are comparable with fluxes measured in the present study ($\sim (4-5) \times 10^{-7}$ mol_{Ca}/g/day for pine, larch and birch (Table 3) which probably reflects the dissolution of cellular minerals (carbonates or oxalates).

4.3. Organic carbon.

In contrast to silica, that is present in monomeric non-colloidal form, as also followed from field experiments on plant litter leaching (Hongve et al., 2000), outlet concentration of small-size organic molecules passed through 1 kDa membrane is almost two orders of magnitude lower than the DOC concentration in batch experiments. Such low DOC concentrations in < 1 kDa fraction compared to < 0.22 μm fraction suggest that the hydrolysis of lingo-cellulose of plant tissue in reactor does not produce small organic molecules (< 1

kDa), typically contributing to more than 50-80% of < 0.22 μm DOC in boreal waters draining forest floor of pine, birch and larix (i.e., Pokrovsky and Schott, 2002; Pokrovsky et al., 2005, 2006). Whether the presence of microbes or the overall duration of litter decomposition in the topsoil horizons is responsible for much smaller molecular size of the organic molecules in natural environments compared to laboratory experiments remains unknown since characterization of DOC speciation in plant litter leachates (i.e., Hongve et al., 2000) was beyond the objectives of the present study.

Both short- and long-term types of batch experiments conducted in the present study demonstrated very fast leaching from plant litter of organic carbon, the rates of carbon release being much higher than those of silicon. This finding is corroborated by observations of natural larch litter of different age collected in soil environment in the Central Siberia. Freshly fallen biomass, last-year needles and 10-15 years old needles from the bottom of soil litter well preserved under a tree canopy have been investigated via SEM with EDS attachment. Results are illustrated in Figure 15. Increase of the relative proportion of Si versus carbon in solid phase can be clearly observed and the traces of leaching and fungi hyphae on the organic surface are also detectable.

4.4. Residence time of plant litter mineral components in soil.

The upper soil profile containing plant litter can be regarded as mixed-flow reactor with rainwater input corresponding to annual precipitation or runoff, the mass of litter fall in soils and the rates of their dissolution define the Si (and Ca) concentration in the outlet river water:

$$C = R * M / D \quad (3)$$

where M is the mass of litter in the ecosystem (g/ha), D is flow rate or annual precipitation (mm/yr or L/ha) and R is the experimental dissolution rate given in $\text{mol}_{\text{Si}}/\text{g litter}/\text{yr}$. To

calculate C, we will assume typical parameters of boreal forest: $M = 20$ t/ha of aboveground biomass in the form of needles and leaves (10% of total biomass, ~200 t/ha in temperate and boreal forest, Schlesinger, 1997; Rodin and Bazilevitch, 1965), $D = 13500$ L/ha/day corresponding to annual precipitation of 500 mm/yr, and $R = 10^{-7}$ mol_{Si}/g biomass/day corresponding to typical plant litter dissolution rate in circumneutral solutions (pH = 5-6) measured in this study, see Table 1. This yields $C = 4.3$ mg_{Si}/L which is comparable with usual Si concentration in surface waters and especially in soil solutions of surficial horizons (i.e., Pokrovsky et al., 2005a, b). Therefore, participation of live plant biomass in Si enrichment of the rainwater allows achieving Si concentrations actually encountered in the river water and interstitial soil solutions. It is known that 30-40% of spruce, birch, and moss biomass degrade completely over the annual cycle (Sloboda, 1975). Taking into account proportion of Si in the biomass, this will provide the fluxes of biogenic Si associated with plant litter degradation, equal to 0.5 -1.0 t/km²/y, comparable with total annual Si fluxes in rivers of boreal and temperate watersheds (Zakharova et al., 2005, 2007). Noteworthy that soil surface of boreal forest contains several times more organic matter in the form of litter than in the form of aboveground biomass (Rodin and Bazilevitch, 1965). Therefore, only partial dissolution of the plant biomass will be sufficient to provide Si concentrations and fluxes encountered in the river water.

Taking into account experimentally measured litter dissolution rates (10^{-6} - 10^{-7} mol_{Si}/g/day), one can calculate the residence time of litter-borne silica in soils assuming permanent 100% water saturation and 0.5-1% of Si in plant biomass. For typical pH of soil solutions 5-6, the residence time of Si in larch, elm and horsetail litter ($R \approx 10^{-6}$ mol_{Si}/g/day) ranges from 1 year to 4 months. For pine and birch litter, containing 2-3 times less silica but also exhibiting lower $R \approx 10^{-7}$ mol_{Si}/g/day, Si residence time is around 1 year. These values are consistent

with estimation of litter residence time in tropical (6-18 months, Alexandre et al., 1994) and temperate forests (0.5 to 2.4 years in plants, 2 to 10 years in litter, Bartoli and Souchier, 1978).

It has been widely argued that large initial leaching losses in litter decomposing experiments may be artifacts caused by using artificially dried leaves (i.e., Hongve, 2000) since air-drying can both accelerate and depress the rates at which litter decomposes (Bärlocher, 1992; Taylor, 1998). However, the artifacts of sample preparations are unlikely to affect the long-term release rates in this study as comparative experiments were performed with fresh plant biomass dried at moderate temperature (50°C) and sterilized (120°C), whole (intact) needles and after grinding during 3 and 30 min. In all cases, similar release rates were observed. In contrast, alternating cycles of freezing and thawing typical in temperate and boreal regions are able to effectively disrupt the cells and release soluble components (Harris and Safford, 1996; Bunnell et al., 1977). These may induce important chemical transformations in the plant tissue and thus deserve further laboratory modeling.

4.5. Effect of forest fires on element fluxes in the watersheds.

Considering the catastrophic character of forest fire events, the rapid dissolution in surficial fluids and washout of the ash products is an important process that, from the mass balance calculation, may provide up to 50% of annual Ca flux in the rivers. Values of Si release rate from ash are 1-2 orders of magnitude higher than the Si release rates from plant biomass (section 3.4).

Extremely fast dissolution rates of plant ash evidenced from this study is illustrated from a comparison of plant ash – soil minerals dissolution. The values on the order $n \cdot 10^{-3}$ mol Si/g ash/day are two orders of magnitude higher than the rates of wollastonite (CaSiO_3) dissolution ($n \cdot 10^{-5}$ mol/g/day), three orders of magnitude higher than the anorthite dissolution,

and five (!) orders of magnitude higher than the typical clay minerals dissolution rates (smectite, kaolinite, illite, 10^{-8} mol/g/day, see chapter 3). Minimal short-term Ca release rate from plant ash at neutral pH (0.3-1.6 mol Ca/g ash/day) is two to three orders of magnitude faster than that of calcite, one of the most reactive Ca mineral. Clearly, significant proportion of both Ca and Si may originate from plant ash formed during forest fire event and quantification of the contribution of this pool in natural setting requires a special study.

4.6. Element leaching from the plant litter in natural environments.

The flux of carbon related to terrestrial primary production and respiration is around 60 Gt/y (IPCC, 2001). With only 0.5% of Si in the plant biomass, this yields 0.6 Gt/y of Si involved in plant uptake and litter degradation. This value is 3-10 times higher than the flux of dissolved Si transported by world rivers due to silicate chemical weathering (around 0.07 Gt/y, Viers or 0.18 Gt/y, Berner & Berner, 1987) and even comparable with the flux of particulate riverine Si (1.5 Gt/y, Viers et al., 2007 in preparation). This evaluation demonstrates the importance of plant litter reactivity in overall geochemical transport of silicon on the Earth surface. Since the degradation of plant litter occurs in the upper soil horizon and the roots uptake the Si (non-limiting element for plant) from soil solutions in deeper soil horizons, where the silicic acid is close to equilibrium with soil minerals, it is possible that the main part of the litter-borne Si flux can be transferred to the river via surficial flow. Therefore, from the mass balance consideration, the amount of Si present in the biomass is largely enough to provide the annual flux of Si from the land to the ocean.

Results obtained in the present study help to quantify the kinetic aspect of plant litter degradation and better constrain the factors controlling Si release to solution from the biomass. The main issue related to the modification of natural cycles due to global warming is

coupling carbon – major element fluxes. It is known that the primary production of land vegetation will increase as the concentration of atmospheric CO₂ rises (Amthor, 1995); the theoretical growth increase should be about 40% when atmospheric CO₂ is double the ambient value (Woodward et al., 1991). This will proportionally increase the flux of Si from the soil to the river related to plant biomass degradation. At the same time, rise of annual temperature to 0.6-4 degrees over the next 100 years (IPCC, 2007) will increase the rates of inorganic soil mineral dissolution by no more than 5-10% as follows from the Arrhenius equation with corresponding activation energy (40-60 kJ/mol). Therefore, the plant litter degradation process-controlled element fluxes are able to respond in a much faster way to the environmental change compared to inorganic mineral dissolution.

5. CONCLUDING REMARKS

Short-term and long-term laboratory experiments of plant litter degradation revealed similar behaviour for six plants species (elm, larch, pine, birch, fern and horsetail) suggesting similar mechanisms responsible for release of Si and Ca from the organic matrix. Organic matter-free weight-normalized Si release rate for horsetail and larch litter is similar to that of phytoliths of this plant. This strongly suggests that the Si present in the form of individual solid phases is mainly not connected with organic matrix and thus its reactivity is fully controlled by aqueous solution chemistry.

The residence time of litter-borne silica in soil environment is similar to that of phytoliths and whole plant litter. The dissolution (lixiviation) of plant biomass located in the aboveground vegetation pool or the soil litter horizon by rainwater is capable: i) yielding concentrations of dissolved Si encountered in interstitial soil solutions and ii) producing the annual fluxes of Si measured in forested watersheds.

Overall, results of the present study will help, in the perspective, to estimate, on the basis of primary production and rates of litter degradation measured in the present study, the Si and Ca release rate from the soil to the river in the watershed and the residence time of litter in soil.

REFERENCES

- Alexandre A., Colin F., and Meunier J.-D (1994) Phytoliths as indicators of the biogeochemical turnover of silicon in equatorial rainforest. *C. R. Acad. Sci.* **319 II**, 453-458.
- Amthor J.S. (1995) Terrestrial higher-plant response to increasing atmospheric [CO₂] in relation to the global carbon cycle. *Global Change Biology* **1**, 243-274.
- Attiwill P.M. (1968) The loss of elements from decomposing litter. *Ecology* **49**, 142-145.
- Baldy V., Gessner M.O., Chauvet E. (1995) Bacteria, fungi and the breakdown of leaf litter in a large river. *Oikos* **74**, 93-102.
- Bärclocher F. and Kendrick B. (1974) Dynamics of fungal population on leaves in a stream. *J. Ecology* **62**, 761-791.
- Bärclocher F. (1992) Effects of drying and freezing autumn leaves on leaching and colonization by aquatic hyphomycetes. *Freshwater Biol.* **28**, 1-7.
- Bartoli F. (1981) Le cycle biogéochimique du silicium sur roches acides. Application à deux systèmes forestiers tempérés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 187p.
- Bartoli F. (1983) The biogeochemical cycle of silicon in two temperate forest ecosystems. *Environ. Biogeochem. Ecol. Bull.* **35**, 469-476.
- Bartoli F. (1985) Crystallochemistry and surface properties of biogenic opal. *Journal of Soil Science* **36**, 335-350.
- Berner R.A., Lasaga A.C. and Garrels R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *Am. J. Sci.* **284**, 641-683.
- Bunnell F.L., Tait D.E.N. and Flanagan P.W. (1977) Microbial respiration and substrate weight loss. II. A model of the influences of chemical composition. *Soil Biol. Biochem.* **9**, 41-47.
- Canti M.G. (2003) Aspects of the chemical and microscopic characteristics of plant ashes found in archaeological soils. *Catena* **54**, 339-361.
- Chauvet E. (1988) Influence of the environment on willow leaf litter decomposition in the alluvial corridor of the Garonne River. *Arch. Hydrobiol.* **112**, 371-386.
- Coradin Th. And Livage J. (2001) Effect of some amino acids and peptides on silicic acid polymerization. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **21**, 329-336.
- Derry L.A., Kurtz A.C., Ziegler K. and Chadwick O.A. (2005) Biological control of terrestrial

- silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature* **433**, 728-731.
- Dijkstra F.A. (2003) Calcium mineralization in the forest floor and surface soil beneath different tree species in the northeastern US. *Forest Ecol. Management* **175**, 185-194.
- Dijkstra F.A. and Fitzhugh R.D. (2003) Aluminum solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States. *Geoderma* **114**, 33-47.
- Epstein E. (1994) The anomaly of silicon in plant biology. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **91**, 11-17.
- Etiégni L. and Campbell A.G. (1991) Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technol.* **37**, 173-178.
- Fang C., Smith P., Smith J.U., Moncrieff J.B. (2005) Incorporating microorganisms as decomposers into models to simulate soil organic matter decomposition. *Geoderma* **129**, 139-146.
- Frayse F., Pokrovsky O.S., Schott J., and Meunier J.-D. (2006) Surface properties, solubility and dissolution kinetics of bamboo phytoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1939-1951.
- Frayse F., Cantais F., Pokrovsky O.S., Schott J., Meunier J.D. (2006) Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon. *J. Explorat. Geochem.* **88**, 202-205. (Extended Abstracts of the 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7), Aix-en-Provence, France, 23-27 August 2005).
- Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., Mielczarski, J., Mielczarski, E., Mesmer-Dudons, N., Spalla, O. (2004) Study of diatoms/aqueous solution interface. I. Acid-base equilibria, surface charge and spectroscopic observation of two freshwater periphytic and two marine planktonic diatoms. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4039-4058.
- Gessner M.O., Chauvet E., Dobson M. (1999) A perspective of leaf litter breakdown in streams. *Oikos* **85**, 377-384.
- Golubev S.V., Bauer A., Pokrovsky O.S. (2006) Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4436-4451.
- Gosz J.R., Likens G.E., Bormann F.H. (1973) Nutrient release from decomposing leaf and branch litter in the Hubbard Brook Forest, New Hampshire. *Ecol. Monogr.* **43**, 173-191.

- Harris M.M. and Safford L.O. (1996) Effects of season and four tree species on soluble carbon content in fresh and decomposing litter of temperate forests. *Soil Sci.* **161**, 130-135.
- Hart D.M., Humphreys G.S. (1996) The mobility of phytoliths in soils; pedological considerations. First European meeting on phytolith research. Centro de Clensias Medioambientales, Madrid, Spain, pp. 93.
- Hecky R.E., Mopper K., Kilham P., and Degens E.T. (1973) The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Marine Biol.* **19**, 323-331.
- Hongve D., Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S. (2000) Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter. *Eur. J. Soil Sci.* **51**, 667-677.
- IPCC (2007) Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Geneva, Switzerland, 21 pp.
- Köhler S.J., Bosbach D., Oelkers E.H. (2005) Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1997-2006.
- Likens G.E., Driscoll C.T., Buso D.C., Siccama T.G., Johnson C.E., Lovett G.M., Fahey T.J., Reiners W.A., Ryan D.F., Martin C.W., Bailey S.W. (1998) The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. *Biogeochemistry* **41**, 89-173.
- Lodish H., Baltimore D., Berk A., Zipursky S.L., Matsudiar P., Darnell J. (1995) Molecular Cell Biology. Freeman, New York.
- Lorieri D. and Elsenbeer H. (1997) Aluminium, iron and manganese in near-surface waters of a tropical rainforest ecosystem. *Sci. Total Environ.* **205**, 13-23.
- Millot R., Gaillardet J., Dupre B., Allegre C.J. (2002) The global control of silica weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Letters* **196**, 83-98.
- Olivié-Lauquet, G., Gruau, G., Dia, A., Riou, C., Jaffrezic, A. and Henin, O. (2001) Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. *Water Res.* **35**, 943-952.
- Pokrovsky O.S. and Schott J. (2002) Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* **190**, 141-179.
- Pokrovsky O.S., Dupré B. and Schott J. (2005) Fe-Al-organic colloids control the speciation of trace elements in peat soil solutions: results of ultrafiltration and dialysis. *Aquatic Geochemistry* **11**, 241-278.

- Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B., Kudryavtzev D.I. (2005) Basalts weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5659-5680.
- Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B. (2006) Trace elements fractionation and transport in boreal streams and soil solutions of basaltic terrain, Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 3239-3260.
- Prokushkin A.S. (2005) Climatic factors influencing fluxes of dissolved organic carbon from the forest floor in a continuous-permafrost Siberian watershed. *Can. J. Forest Res.* **35**, 2130-2140.
- Rember R.D. and Trefry J.H. (2004) Increased concentrations of dissolved trace metals and organic carbon during snowmelt in rivers of the Alaskan Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 477-489.
- Remezov, N.P., Bykova, L.N., Smirnova, K.M. (1959) Utilization and turnover of nitrogen and ash elements in forests of the European part of the USSR. Publ. House of Moscow State University, 284 pp. (in Russian).
- Rodin, L.E., Bazilevich, N.I. (1965) Dynamics of the organic matter and biological turnover of ash elements and nitrogen in the main types of the world vegetation. Nauka Publ. House, Moscow-Leningrad, 251 pp.
- Reynolds B.C., Pokrovsky O.S., Schott J. (2006) Si isotopes for tracing basalt weathering in Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* Doi:10.1016/j.gca.2006.06.973.
- Ross, J.M. and Sherrell, R.M. (1999) The role of colloids in trace metal transport and adsorption behavior in New Jersey Pinelands streams. *Limnol. Oceanogr.* **44**, 1019-1034.
- Sloboda A.V. (1975) Biological cycle of chemical elements in middle taiga fir-forest. *Sov. Soil Science (Pochvovedenie)* **10**, 34-44.
- Stepanov N.N. (1940) Mineralization of the falling-off leaves and needles of trees and bushes. *Pochvovedenie (Soviet Soil Science)* No 9, 15-34.
- Taylor B.R. (1998) Air-drying depresses rates of leaf litter decomposition. *Soil Biol. Biochem.* **30**, 403-412.
- Ulery A.L., Graham R.C., Amrhein C. (1993) Wood ash composition and soil pH following intense burning. *Soil Sci.* **156**, 358-364.
- Viers J., Dupré B., Braun J.-J., Deberdt S., Angeletti B., Ngoupayou J.N. and Michard A. (2000) Major and trace element abundances; and strontium isotopes in the Nyong basin

- rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chem. Geol.* **169**, 211-241.
- Watteau F., Villemin G., Burtin G., Ghanbaja J., Toutain F. (2001) Relation between silica and organic matter: An ultrastructural study. In: *Phytoliths: Application in Earth Science and Human History*, ed. J.D. Meunier, F. Colin. Rotterdam Neth.: Balkema.
- Woodward F.I., Thompson G.B., McKee I.F. (1991) The effects of elevated concentrations of carbon dioxide on individual plants, populations, communities, and ecosystems. *Annals Botany* 67 (Suppl.) 23-38.
- Zakharova E.A., Pokrovsky O.S., Dupré B., Zaslavskaya M.B. (2005) Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chem. Geol.* 214, 223-248
- Zakharova E.A., Pokrovsky O.S., Dupré B., Gaillardet J., Efimova L.E. (2007) Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chem. Geol.* In press.

Table 1. Dissolution rates determined in short and long-term batch experiments of plant litter degradation

Litter	T, °C	Time, hrs	V _{susp.} , g/L	pH	Si fluxes, mol _{Si} /g/day	Ca fluxes, mol _{Ca} /g/day
Pine	25	7	5	6,2	0 to 0,25 hrs: 1,15E-05 0,25 to 7 hrs: 1,44E-06	ND
Birch	25	8	5	6,2	0 to 0,25 hrs: 9,10E-05 0,25 to 8 hrs: 3,83E-06	ND
Horsetail	25	8	5	6,2	8,04E-05	ND
Elm	25	4	5	6,9	0 to 10 min.: 1,08E-03 10 min. to 4 hrs: 1,50E-04	ND
Larch	25	4	5	4,8	0 to 0,5 hrs: 6,42E-05	ND
	25	7	8	2,0	0 to 0,25 hrs: 7,65E-05 0,25 to 7 hrs: 3,46E-06	ND
	25	7	8	11,8	0 to 0,5 hrs: 3,44E-03 0,5 to 7 hrs: 5,4E-06	0 to 7 hrs: 4,77E-05
Larch (sterilized)	5	38	8	4,7	3,74E-07	1,85E-03 (first min.)
	25	38	8	4,7	1,42E-06	1,73E-03 (first min.)
	40	38	8	4,7	4,89E-06	1,78E-03 (first min.)
Elm (sterilized)	5	46	8	6,8	3,59E-06	ND
	25	46	8	6,8	1,15E-05	ND
	40	46	8	6,8	3,50E-05	ND
Fern (sterilized)	5	70	8	5,6	3,43E-06	ND
	25	70	8	5,6	1,14E-05	ND
	40	70	8	5,6	3,97E-05	ND
Litter	T, °C	Time, days	V _{susp.} , g/L	pH	Si fluxes, mol _{Si} /g/day	Ca fluxes, mol _{Ca} /g/day
Horsetail	25	122	8	2,5	0 to 35 days: 7,49E-07 35 to 122 days: 4,48 E-07	ND
		122	8	6,3	0 to 35 days: 6,6E-06	ND
		122	8	8,4	0 to 12 days: 4,81E-06	ND
	40	122	8	2,4	0 to 35 days: 2,11E-06 35 to 122 days: 1,33E-06	ND
		122	8	6,4	0 to 35 days: 6,83E-06	ND
		122	8	8,3	ND	ND
Pine	25	87	8	2,0	1,81E-08	ND
		87	8	4,5	1,45E-08	ND
		87	8	8,0	4,48E-08	ND
	40	87	8	1,9	4,56E-08	ND
		87	8	4,6	6,81E-08	ND
		87	8	7,4	3,91E-08	ND
Birch	25	104	8	3,0	2,44E-08	1,50E-06
		104	8	6,4	2,98E-08	ND
		104	8	8,0	2,69E-08	ND
	40	104	8	3,3	4,74E-08	1,82E-06
		104	8	6,3	4,49E-08	ND
		104	8	7,5	4,54E-08	ND

Table 2. Activation energy (E_a) of Si release from plant litter, I = 0.01 M.

	Horsetail	Pine		Birch		Larch	Elm	Fern
pH	2.5	2.0	4.6	3.1	6.4	4.7	6.8	5.6
E_a , kJ/mol	53.4	47.8	80	34.4	21.2	52.6	46.6	49.9

Table 3. Si and Ca release rates for long-term dissolution in mixed-flow reactor, at 25°C and I = 0.01M.

Litter	Exp. N°	Time, days	Treatment	pH	Si fluxes, mol _{Si} /g/day	Ca fluxes, mol _{Ca} /g/day
Pine	8-1	55	ground 3 min.	5,8	1,62E-07	5,31E-07
	8-2	41	ground 3 min.	8,3	4,21E-07	ND
Birch	9-1	55	ground 3 min.	5,8	1,71E-07	4,77E-07
	11-1	48	ground 3 min.	3,0	1,31E-07	8,99E-07
	11-2	41	ground 3 min.	10,7	9,72E-07	4,77E-07
	9-2	41	ground 3 min.	8,3	3,25E-07	4,77E-07
Horsetail	7-1	55	ground 3 min.	5,8	3,36E-06	1,72E-06
	7-2	41	ground 3 min.	8,4	ND	ND
	10-2	41	ground 3 min.	10,8	ND	ND
	10-1	48	ground 3 min.	3,0	7,88E-07	7,38E-07
Larch	1-1	50	ground 3 min.	6,2	1,10E-06	5,06E-07
	2-2	69	ground 30 min.	6,2	1,29E-06	4,50E-07
	3-2	69	Intact	5,8	9,26E-06	6,05E-08
	1-4	54	ground 3 min. + sterilization	5,6	5,91E-07	3,97E-08
	2-3	36	ground 30 min.	3,0	9,39E-07	4,23E-07
	3-5	33	ground 3 min. + sterilization	5,8	1,53E-06	ND
Elm	3-3	38	ground 3 min.	5,8	1,54E-06	1,08E-06
	3-4	39	ground 3 min.	2,0	ND	ND
	2-4	40	ground 3 min. + sterilization	5,7	5,24E-07	1,73E-06
	1-5	33	ground 3 min. + sterilization	6,5	2,24E-06	ND
Fern	2-5	33	ground 3 min. + sterilization	5,9	9,49E-06	ND

Table 4. Si release rates for litter ash dissolution at 25°C and I = 0.01M.

Litter ash	Time, hrs	V _{ash susp.} , g/L	pH	Si fluxes, mol _{Si} /g/day for first 15-20 min.	Si fluxes, mol _{Si} /g/day
Horsetail	11,2	1,148	9,5	1,84E-02	2,52E-03
	7,7	1,16	8,0	7,50E-03	3,08E-03
Birch	7,1	0,968	11,0	8,50E-04	ND
	7,0		9,3	3,07E-04	ND
Elm	6,7	0,968	9,2	3,41E-02	6,83E-04
Fern	6,25	0,968	7,5	1,48E-02	5,27E-03

Appendix 1.

Chemical composition of plant litter samples used in the present study.

	Unit	Birch	Larch	Horsetail	Pine
Residual humidity at 103°C	%	7.62	7.36	8.67	7.21
Ashes at 480°C	%	6.36	6.58	25.2	1.38
Organic matter	%	93.6	93.4	74.8	98.6
[Si]	g/kg	0.5	16.3	64.2	0.46
[P]	g/kg	1.97	0.469	1.27	0.593
[K]	g/kg	10.6	1.04	1.54	1.06
[Ca]	g/kg	14.8	6.78	23.3	2.8
[Mg]	g/kg	2.78	2.75	1.17	0.446
[Na]	g/kg	0.132	0.036	0.122	0.0628
[Fe]	mg/kg	313	276	327	165
[Zn]	mg/kg	189	20.5	49.7	26.3
[Al]	mg/kg	385	237	433	495

Electronic Annex A1

Results of short-term batch experiments of plant litter at 25°C:

Birch, 5 g/L in 0,01M NaCl, pH = 6,2 ± 0,1			
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm
B1	1	7,87E-06	98,23
B2	2	8,85E-06	95,41
B3	3	1,03E-05	96,54
B4	5	1,08E-05	74,57
B5	7	1,13E-05	ND
B6	10	1,20E-05	149,10
B7	15	1,27E-05	122,53
B8	20	1,42E-05	ND
B9	30	1,35E-05	136,55
B11	90	1,52E-05	144,53
B13	150	1,62E-05	145,70
B15	240	1,71E-05	208,04
B16	300	1,76E-05	181,63
B17	360	1,81E-05	ND
B18	420	1,91E-05	190,69
B19	480	1,96E-05	201,18

Horsetail, 5 g/L in 0,01M NaCl, pH = 6,2 ± 0,1			
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm
P1	1	4,72E-06	35,36
P2	2	5,45E-06	57,37
P3	3	6,19E-06	45,29
P4	5	7,66E-06	47,39
P5	7	9,38E-06	42,4
P6	10	1,16E-05	46,17
P7	15	1,43E-05	52,3
P8	20	1,62E-05	79,65
P9	30	2,09E-05	57,28
P10	60	3,32E-05	55,02
P11	90	4,25E-05	61,36
P12	120	5,16E-05	59,29
P13	150	5,94E-05	67,15
P14	180	6,73E-05	82,59
P15	240	8,27E-05	63,07
P16	300	9,43E-05	88,6
P17	360	1,12E-04	71,35
P18	420	1,24E-04	92,4
P19	480	1,37E-04	97,5

Elm, 5g/L in 0,01M NaCl, pH = 6,9 ± 0,1			
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm
O1	0,5	6,86E-06	226,91
O2	1	2,30E-05	259,77
O3	1,5	1,95E-05	274,6
O4	2,5	2,06E-05	286,04
O5	3	3,76E-05	283,74
O6	4	3,92E-05	291,23
O7	5	3,48E-05	293,47
O8	6	4,68E-05	296,71
O9	7	3,87E-05	297,26
O10	8	5,69E-05	296,31
O11	10	4,06E-05	299,75
O12	15	2,44E-05	304,34
O13	30	5,41E-05	314,69
O14	45	5,71E-05	325,74
O15	60	3,93E-05	332,33
O16	90	8,51E-05	343,08
O17	120	1,13E-04	350,05
O18	180	1,33E-04	298,22
O19	240	1,42E-04	321,19

Pine, 5 g/L in 0,01M NaCl, pH = 6,2 ± 0,1			
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm
A1	1	1,85E-06	61,87
A2	2	1,95E-06	65,75
A3	3	2,05E-06	68,29
A4	5	2,20E-06	77,11
A5	7	2,30E-06	79,14
A6	10	2,39E-06	81,59
A7	15	2,49E-06	85,23
A8	20	2,54E-06	91,92
A9	30	2,69E-06	97,52
A10	60	2,93E-06	101,04
A11	90	3,13E-06	101,11
A12	150	3,52E-06	102,77
A13	180	3,72E-06	108,68
A14	240	3,97E-06	106,04
A15	300	4,11E-06	108,67
A16	360	4,26E-06	109,48
A17	420	4,46E-06	113,45

Larch, 5 g/L in 0,01M NaCl, pH = 4,8 ± 0,2				
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
M1	0,5	1,20E-05	161,72	2,83E-04
M2	1	1,49E-05	184,9	3,11E-04
M3	2	1,66E-05	207,89	3,53E-04
M4	3	1,75E-05	249,37	3,50E-04
M5	5	1,52E-05	231,7	3,59E-04
M6	10	1,88E-05	192,02	3,89E-04
M7	15	1,47E-05	246,69	3,58E-04
M8	20	1,94E-05	287,32	3,74E-04
M9	30	2,20E-05	198,15	4,08E-04
M10	45	2,01E-05	215,71	3,08E-04
M11	60	2,03E-05	234,92	3,72E-04
M12	90	2,11E-05	249,62	4,11E-04
M13	120	2,14E-05	255,26	2,45E-04
M14	180	1,93E-05	208,95	3,36E-04
M15	240	1,98E-05	ND	3,78E-04

Larch, 8g/L in 0,01M HCl, pH = 2,0 ± 0,1				
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
M1	0,5	2,05E-05	233,05	6,53E-04
M2	1	2,58E-05	288,46	8,12E-04
M3	2	2,81E-05	337,76	8,76E-04
M4	3	2,89E-05	354,18	9,08E-04
M5	5	2,94E-05	347,27	9,23E-04
M6	10	2,99E-05	379,71	9,53E-04
M7	15	3,04E-05	383,86	9,54E-04
M8	20	3,09E-05	407,38	9,69E-04
M9	30	3,09E-05	398,18	9,73E-04
M10	45	3,21E-05	403,54	1,01E-03
M11	60	3,21E-05	401,21	1,03E-03
M12	90	3,35E-05	429,29	1,03E-03
M13	120	3,38E-05	409,46	1,05E-03
M14	180	3,47E-05	428,91	1,06E-03
M15	240	3,59E-05	446,19	1,09E-03
M16	300	3,65E-05	441,74	1,09E-03
M17	360	3,78E-05	433,44	1,11E-03
M18	420	3,90E-05	469,83	1,12E-03

Larch, 8g/L in 0,01M NaOH, pH = 11,8 ± 0,1				
Exp.	Time, min.	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
M1	0,5	1,43E-05	274,82	1,18E-04
M2	1	4,05E-05	481,63	1,33E-04
M3	2	7,16E-05	544,49	1,33E-04
M4	3	8,89E-05	578,14	1,34E-04
M5	5	1,22E-04	575,5	1,24E-04
M6	10	2,39E-04	755,12	1,32E-04
M7	15	3,25E-04	762,93	1,31E-04
M8	20	4,08E-04	763,85	1,37E-04
M9	30	4,65E-04	766,24	1,52E-04
M10	45	4,82E-04	789,19	1,39E-04
M11	60	4,94E-04	782,94	1,58E-04
M12	90	4,80E-04	801,64	1,66E-04
M13	120	4,90E-04	833,09	1,83E-04
M14	180	5,05E-04	815,18	1,91E-04
M15	240	4,81E-04	845,67	2,12E-04
M16	300	4,97E-04	854,28	2,17E-04
M17	360	5,10E-04	830,95	2,27E-04
M18	420	4,74E-04	854,11	2,25E-04

Electronic Annex A2

Results of long-term batch experiments of plant litter, 8 g/L, I = 0,01M:

Horsetail						
25°C						
	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
pH = 2,5	P1-25-HCl	3	3,15	1,12E-04	205	2,85E-03
	P2-25-HCl	7	3,94	1,41E-04	208	2,58E-03
	P3-25-HCl	12	5,31	1,90E-04	182	2,69E-03
	P4-25-HCl	35	8,63	3,08E-04	232	2,55E-03
	P5-25-HCl	60	11,75	4,20E-04	138	
	P6-25-HCl	69	12,36	4,41E-04	133	
	P7-25-HCl	122	17,51	6,25E-04	111	
pH = 6,3	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	P1-25-NaCl	3	12,77	4,56E-04	99	
	P2-25-NaCl	7	23,73	8,47E-04	110	
	P3-25-NaCl	12	28,38	1,01E-03	104	
	P4-25-NaCl	35	62,11	2,22E-03	100	
	P5-25-NaCl	60	67,98	2,43E-03	88	
	P6-25-NaCl	69	68,33	2,44E-03	100	
P7-25-NaCl	122	68,41	2,44E-03	92		
pH = 8,4	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	P1-25-NaOH	3	65,41	2,34E-03	170	
	P2-25-NaOH	7	71,48	2,55E-03	202	
	P3-25-NaOH	12	75,24	2,69E-03	235	
	P4-25-NaOH	35	68,19	2,44E-03	202	
	P5-25-NaOH	60	68,32	2,44E-03	286	
	P6-25-NaOH	69	63,95	2,28E-03	265	
P7-25-NaOH	122	64,96	2,32E-03	126		
40°C						
pH =2,4	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
	P1-40-HCl	3	5,25	1,87E-04	186	2,64E-03
	P2-40-HCl	7	8,42	3,01E-04	192	2,43E-03
	P3-40-HCl	12	16,89	6,03E-04	211	2,59E-03
	P4-40-HCl	35	21,62	7,72E-04	180	2,58E-03
	P5-40-HCl	60	31,80	1,14E-03	ND	
	P6-40-HCl	69	34,63	1,24E-03	180	
P7-40-HCl	122	48,31	1,73E-03	160		
pH =6,4	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	P1-40-NaCl	3	26,09	9,32E-04	105	
	P2-40-NaCl	7	37,54	1,34E-03	123	
	P3-40-NaCl	12	51,45	1,84E-03	107	
	P4-40-NaCl	35	78,14	2,79E-03	122	
	P5-40-NaCl	60	86,01	3,07E-03	118	
	P6-40-NaCl	69	89,24	3,19E-03	160	
P7-40-NaCl	122	82,60	2,95E-03	109		
pH = 8,3	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	P1-40-NaOH	3	77,17	2,76E-03	178	
	P2-40-NaOH	7	70,15	2,51E-03	218	
	P3-40-NaOH	12	72,17	2,58E-03	196	
	P4-40-NaOH	35	77,19	2,76E-03	308	
	P5-40-NaOH	60	81,13	2,90E-03	197	
	P6-40-NaOH	69	80,83	2,89E-03	287	
P7-40-NaOH	122	76,65	2,74E-03	176		

Pine						
25°C						
pH = 2,0	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
	A1-25-HCl	3	0,20	7,15E-06	192	3,47E-04
	A2-25-HCl	7	0,24	8,40E-06	162	3,66E-04
	A3-25-HCl	14	0,28	9,82E-06	183	3,75E-04
	A4-25-HCl	35	0,39	1,38E-05	145	3,93E-04
	A5-25-HCl	52	0,45	1,60E-05	205	
A6-25-HCl	87	0,54	1,93E-05	201		
pH = 4,5	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	A1-25-NaCl	3	0,18	6,40E-06	139	
	A2-25-NaCl	7	0,20	7,15E-06	134	
	A3-25-NaCl	14	0,22	7,83E-06	136	
	A4-25-NaCl	35	0,30	1,08E-05	122	
	A5-25-NaCl	52	0,36	1,28E-05	116	
A6-25-NaCl	87	0,45	1,61E-05	115		
pH = 8,0	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	A1-25-NaOH	3	1,85	6,60E-05	253	
	A2-25-NaOH	7	2,18	7,79E-05	353	
	A3-25-NaOH	14	2,76	9,87E-05	386	
	A4-25-NaOH	35	2,51	8,98E-05	313	
	A5-25-NaOH	52	2,45	8,76E-05	289	
A6-25-NaOH	87	3,06	1,09E-04	281		
40°C						
pH = 1,9	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
	A1-40-HCl	3	0,31	1,09E-05	261	3,62E-04
	A2-40-HCl	7	0,39	1,38E-05	193	3,84E-04
	A3-40-HCl	14	0,52	1,85E-05	284	3,88E-04
	A4-40-HCl	35	0,76	2,73E-05	289	3,53E-04
	A5-40-HCl	52	0,94	3,37E-05	335	
A6-40-HCl	87	1,17	4,16E-05	312		
pH = 4,6	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	A1-40-NaCl	3	0,25	8,90E-06	191	
	A2-40-NaCl	7	0,30	1,08E-05	184	
	A3-40-NaCl	14	0,41	1,48E-05	195	
	A4-40-NaCl	35	0,81	2,90E-05	172	
	A5-40-NaCl	52	1,10	3,91E-05	192	
A6-40-NaCl	87	1,49	5,32E-05	177		
pH = 7,4	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	A1-40-NaOH	3	2,23	7,96E-05	446	
	A2-40-NaOH	7	2,34	8,37E-05	379	
	A3-40-NaOH	14	2,45	8,75E-05	416	
	A4-40-NaOH	35	2,69	9,59E-05	366	
	A5-40-NaOH	52	2,74	9,78E-05	386	
A6-40-NaOH	87	3,01	1,08E-04	384		

Birch						
25°C						
pH = 3,0	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
	B1-25-HCl	3	0,54	1,93E-05	157	1,26E-03
	B2-25-HCl	10	0,61	2,19E-05	154	1,51E-03
	B3-25-HCl	24	0,73	2,61E-05	156	1,54E-03
	B4-25-HCl	38	0,82	2,92E-05	135	1,61E-03
	B5-25-HCl	58	0,94	3,37E-05	144	
	B6-25-HCl	104	1,10	3,93E-05	140	
pH = 6,4	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	B1-25-NaCl	3	0,92	3,28E-05	261	
	B2-25-NaCl	10	1,10	3,93E-05	293	
	B3-25-NaCl	24	1,34	4,77E-05	283	
	B4-25-NaCl	38	1,46	5,20E-05	310	
	B5-25-NaCl	58	1,53	5,45E-05	243	
	B6-25-NaCl	104	1,66	5,93E-05	228	
pH = 8,0	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	B1-25-NaOH	3	1,80	6,43E-05	365	
	B2-25-NaOH	10	1,96	7,01E-05	445	
	B3-25-NaOH	24	2,10	7,52E-05	412	
	B4-25-NaOH	38	2,07	7,38E-05	428	
	B5-25-NaOH	58	2,29	8,18E-05	367	
	B6-25-NaOH	104	2,46	8,79E-05	291	
40°C						
pH = 3,3	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
	B1-40-HCl	3	0,67	2,40E-05	152	1,38E-03
	B2-40-HCl	10	0,94	3,37E-05	176	1,30E-03
	B3-40-HCl	24	1,23	4,38E-05	182	1,71E-03
	B4-40-HCl	38	1,41	5,03E-05	168	1,80E-03
	B5-40-HCl	58	1,51	5,39E-05	202	
	B6-40-HCl	104	1,85	6,61E-05	176	
pH = 6,3	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	B1-40-NaCl	3	1,27	4,54E-05	307	
	B2-40-NaCl	10	1,56	5,57E-05	355	
	B3-40-NaCl	24	1,64	5,86E-05	370	
	B4-40-NaCl	38	1,88	6,72E-05	374	
	B5-40-NaCl	58	2,10	7,50E-05	308	
	B6-40-NaCl	104	2,35	8,39E-05	291	
pH = 7,5	Exp.	Time, days	[Si] , ppm	[Si], mol/L	DOC, ppm	
	B1-40-NaOH	3	2,09	7,47E-05	498	
	B2-40-NaOH	10	2,41	8,61E-05	586	
	B3-40-NaOH	24	2,41	8,61E-05	535	
	B4-40-NaOH	38	2,50	8,94E-05	545	
	B5-40-NaOH	58	2,67	9,54E-05	505	
	B6-40-NaOH	104	3,25	1,16E-04	541	

Electronic Annex A3

Results of long-term experiments for larch sterilized litter, 8 g/L in 0,01M NaCl, pH_{25°C}

= 4.7 ± 0.1:

5°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
M1a	1	0,760	2,71E-05	6,24E-04	489
M2a	2	0,761	2,72E-05		
M3a	3	0,776	2,77E-05	6,39E-04	517
M4a	4	0,780	2,79E-05	6,49E-04	
M5a	5	0,797	2,85E-05	6,35E-04	519
M6a	6	0,803	2,87E-05		
M7a	7	0,810	2,89E-05	6,61E-04	521
M8a	8	0,817	2,92E-05		512
M9a	10	0,827	2,95E-05	6,56E-04	
M10a	14	0,831	2,97E-05		507
M11a	23,25	0,856	3,06E-05		
M12a	25	0,875	3,13E-05	6,60E-04	517
M13a	28,67	0,882	3,15E-05		
M14a	32	0,882	3,15E-05		508
M15a	33,67	0,887	3,17E-05	5,93E-04	
M16a	38	0,891	3,18E-05		503
M17a	49	0,882	3,15E-05		
M18a	56				518
M19a	71,33	0,942	3,36E-05	6,36E-04	
25°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
M1b	1	0,682	2,44E-05	5,81E-04	
M2b	2	0,803	2,87E-05		526
M3b	3	0,827	2,95E-05	5,97E-04	
M4b	4	0,837	2,99E-05	5,84E-04	534
M5b	5	0,841	3,00E-05	5,85E-04	
M6b	6	0,853	3,05E-05		540
M7b	7	0,879	3,14E-05	6,02E-04	
M8b	8	0,899	3,21E-05		549
M9b	10	0,919	3,28E-05	5,95E-04	
M10b	14	0,943	3,37E-05		
M11b	23,25	1,095	3,91E-05		570
M12b	25	1,125	4,02E-05	5,97E-04	566
M13b	28,67	1,173	4,19E-05		571
M14b	32	1,196	4,27E-05		563
M15b	33,67	1,215	4,34E-05	5,97E-04	
M16b	38	1,216	4,34E-05		561
M17b	49	1,365	4,88E-05		
M18b	56				576
M19b	71,33			5,97E-04	572
40°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
M1c	1	0,807	2,88E-05	5,94E-04	
M2c	2	0,870	3,11E-05		
M3c	3	0,957	3,42E-05	6,10E-04	584
M4c	4	0,982	3,51E-05	5,99E-04	591
M5c	5	1,035	3,70E-05	5,99E-04	599
M6c	6	1,109	3,96E-05		594
M7c	7	1,142	4,08E-05	6,11E-04	598
M8c	8	1,175	4,20E-05		607
M9c	10	1,338	4,78E-05	6,12E-04	627
M10c	14	1,407	5,03E-05		
M11c	23,25	1,909	6,82E-05		614
M12c	25	2,016	7,20E-05	6,20E-04	
M13c	28,67	2,182	7,79E-05		626
M14c	32	2,290	8,18E-05		631
M15c	33,67	2,401	8,58E-05	6,09E-04	632
M16c	38	2,379	8,50E-05		
M17c	49				627
M18c	56				629
M19c	71,33	3,933	1,40E-04	6,30E-04	648

Results of long-term experiments for elm sterilized litter, 8 g/L in 0,01M NaCl, pH_{25°C} = 6.8 ± 0.1:

5°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
O1a	1	1,266	4,52E-05		
O2a	2	1,338	4,78E-05	4,14E-04	
O3a	3	1,414	5,05E-05		
O4a	4	1,354	4,84E-05		
O5a	5	1,454	5,19E-05		437
O6a	6	1,473	5,26E-05		
O7a	8	1,526	5,45E-05		
O8a	12	1,667	5,95E-05	4,37E-04	
O9a	14	1,729	6,18E-05		
O10a	22	1,986	7,09E-05		456
O11a	24	1,945	6,95E-05		
O12a	29	2,450	8,75E-05		
O13a	31	2,503	8,94E-05		
O14a	33	2,313	8,26E-05		
O15a	35,5	2,546	9,09E-05	4,39E-04	
O16a	46	2,628	9,39E-05		460
25°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
O1b	1	1,369	4,89E-05		
O2b	2	1,487	5,31E-05	3,92E-04	
O3b	3	1,704	6,09E-05		
O4b	4	1,777	6,35E-05		
O5b	5	1,799	6,43E-05		430
O6b	6	2,038	7,28E-05		
O7b	8	2,251	8,04E-05		
O8b	12	2,876	1,03E-04	4,32E-04	
O9b	14	3,158	1,13E-04		
O10b	22	4,036	1,44E-04		478
O11b	24	4,119	1,47E-04		
O12b	29	4,876	1,74E-04		
O13b	31	4,79	1,71E-04		
O14b	33	4,976	1,78E-04		
O15b	35,5	5,318	1,90E-04	4,87E-04	
O16b	46	5,826	2,08E-04		372
40°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
O1c	1	1,493	5,33E-05		
O2c	2	1,729	6,18E-05	3,79E-04	
O3c	3	2,340	8,36E-05		
O4c	4	2,791	9,97E-05		
O5c	5	3,042	1,09E-04		453
O6c	6	3,678	1,31E-04		
O7c	8	4,536	1,62E-04		
O8c	12	5,916	2,11E-04	4,50E-04	
O9c	14	7,116	2,54E-04		
O10c	22	10,446	3,73E-04		444
O11c	24	8,565	3,06E-04		
O12c	29	11,916	4,26E-04		
O13c	31	11,832	4,23E-04		
O14c	33	13,902	4,97E-04		
O15c	35,5	13,779	4,92E-04	4,71E-05	
O16c	46	14,463	5,17E-04		416

Results of long-term experiments for fern sterilized litter, 8 g/L in 0,01M NaCl, pH_{25°C} = 5.6 ± 0.1:

5°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
F1a	1	0,601	2,15E-05	8,65E-05	
F2a	2,5	0,700	2,50E-05		
F3a	3	0,765	2,73E-05		
F4a	4	0,731	2,61E-05		
F5a	5	0,768	2,74E-05		71
F6a	6,5	0,958	3,42E-05		
F7a	8,5	0,965	3,45E-05		
F8a	11,5	1,184	4,23E-05		
F9a	13,5	1,181	4,22E-05		
F10a	21,5	1,377	4,92E-05	8,80E-05	78
F11a	23,5	1,439	5,14E-05		
F12a	28,5	1,564	5,59E-05		
F13a	30,5	1,516	5,41E-05		
F14a	32,5	1,629	5,82E-05		
F15a	35	1,669	5,96E-05		
F16a	37	1,910	6,82E-05		
F17a	45,5	1,966	7,02E-05		
F18a	48,5	2,420	8,64E-05		
F19a	51,5	2,063	7,37E-05		
F20a	62,5	2,969	1,06E-04		83
F21a	70,5	2,800	1,00E-04	9,33E-05	
25°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
F1b	1	0,656	2,34E-05	8,48E-05	
F2b	2,5	0,946	3,38E-05		
F3b	3	1,042	3,72E-05		
F4b	4	1,2	4,29E-05		
F5b	5	1,335	4,77E-05		78
F6b	6,5	1,585	5,66E-05		
F7b	8,5	1,798	6,42E-05		
F8b	11,5	2,204	7,87E-05		
F9b	13,5	2,586	9,24E-05		
F10b	21,5	3,633	1,30E-04	9,82E-05	88
F11b	23,5	3,728	1,33E-04		
F12b	28,5	4,172	1,49E-04		
F13b	30,5	4,65	1,66E-04		
F14b	32,5	4,464	1,59E-04		
F15b	35	4,178	1,49E-04		
F16b	37	6,105	2,18E-04		
F17b	45,5	5,096	1,82E-04		
F18b	48,5	6,98	2,49E-04		
F19b	51,5	6,418	2,29E-04		
F20b	62,5	7,228	2,58E-04		85
F21b	70,5	7,728	2,76E-04	9,60E-05	
40°C					
Exp.	Time, hrs	[Si], ppm	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	DOC, ppm
F1c	1	0,781	2,79E-05	8,48E-05	
F2c	2,5	1,477	5,28E-05		
F3c	3	1,774	6,34E-05		
F4c	4	1,920	6,86E-05		
F5c	5	3,216	1,15E-04		88
F6c	6,5	3,861	1,38E-04		
F7c	8,5	6,144	2,19E-04		
F8c	11,5	5,571	1,99E-04		
F9c	13,5	7,056	2,52E-04		
F10c	21,5	9,531	3,40E-04	1,07E-04	94
F11c	23,5	10,302	3,68E-04		
F12c	28,5	11,364	4,06E-04		
F13c	30,5	12,087	4,32E-04		
F14c	32,5	12,936	4,62E-04		
F15c	35	13,782	4,92E-04		
F16c	37	16,764	5,99E-04		
F17c	45,5	19,240	6,87E-04		
F18c	48,5	18,540	6,62E-04		
F19c	51,5	17,500	6,25E-04		
F20c	62,5	25,640	9,16E-04		115
F21c	70,5	27,240	9,73E-04	1,06E-04	

Electronic Annex A4

Results of long-term dissolution in mixed-flow (open) reactors with dialysis bag (1 kD) of 10 mL, plant litter ground 3 min. unless indicated:

Pine				
Exp 8-1: 8 g/L, V = 10 mL (9,1g), 0,01M NaCl, pH = 5,8 ± 0,1				
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L
8-1-1	1	0,0576	8,09E-07	2,47E-05
8-1-2	2	0,0557	8,09E-07	
8-1-3	6	0,0508	4,14E-07	
8-1-4	7	0,0502	4,14E-07	6,38E-06
8-1-5	8		4,14E-07	
8-1-6	13	0,0472	2,66E-07	
8-1-7	14		2,66E-07	
8-1-8	15	0,0467	2,66E-07	2,10E-06
8-1-9	17		2,66E-07	
8-1-10	21	0,0438	3,16E-07	
8-1-11	22		2,17E-07	
8-1-12	28	0,0481	2,17E-07	9,50E-07
8-1-13	30	0,0481	3,16E-07	
8-1-14	35	0,0482	2,66E-07	
8-1-15	36		2,66E-07	
8-1-16	38		2,17E-07	8,75E-07
8-1-17	42	0,0484	2,17E-07	
8-1-18	49		1,68E-07	
8-1-19	52		1,68E-07	
8-1-20	55	0,0488	1,68E-07	5,50E-07
Exp 8-2: 8 g/L, V = 10 mL (9,1g), 0,01M NaCl + 0,002M NaHCO₃ + 0,0002M Na₂CO₃, pH = 8,3 ± 0,1				
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L
8-2-1	3	0,0493	1,23E-06	3,75E-07
8-2-2	4		8,29E-07	
8-2-3	5		1,03E-06	
8-2-4	10	0,049	8,85E-07	1,25E-07
8-2-5	13		7,84E-07	
8-2-6	17	0,0484	7,84E-07	
8-2-7	18	0,0485	7,84E-07	
8-2-8	19		7,33E-07	
8-2-9	25		6,83E-07	3,25E-07
8-2-10	28	0,0495	5,81E-07	2,25E-07
8-2-11	31		5,81E-07	1,00E-07
8-2-12	33		5,45E-07	
8-2-13	35	0,0478	4,94E-07	
8-2-14	39		4,43E-07	
8-2-15	41		4,43E-07	

Birch				
Exp 9-1: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl, pH = 5,8 ± 0,1				
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L
9-1-1	1	0,0556	1,41E-06	2,68E-06
9-1-2	2	0,0562	1,61E-06	
9-1-3	6	0,0535	1,02E-06	
9-1-4	7	0,0547	8,19E-07	2,32E-05
9-1-5	8		8,19E-07	
9-1-6	13	0,0539	4,25E-07	
9-1-7	14		4,74E-07	9,83E-06
9-1-8	15	0,0542	4,25E-07	
9-1-9	17		3,26E-07	
9-1-10	21	0,0474	3,76E-07	5,05E-06
9-1-11	22		3,26E-07	
9-1-12	28	0,054	2,77E-07	
9-1-13	30	0,0543	3,76E-07	2,65E-06
9-1-14	35	0,0531	2,28E-07	
9-1-15	36		2,77E-07	1,75E-06
9-1-16	38		1,79E-07	
9-1-17	42	0,0534	1,79E-07	1,13E-06
9-1-18	49		1,29E-07	
9-1-19	52		1,79E-07	
9-1-20	55	0,053	1,79E-07	4,75E-07
Exp 11-1: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl + 0,001M HCl, pH = 3,0 ± 0,1				
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L
11-1-1	1	0,0564	7,72E-07	6,26E-05
11-1-2	6	0,0485	4,25E-07	
11-1-3	7		3,75E-07	
11-1-4	8	0,0517	3,25E-07	1,92E-05
11-1-5	10		2,76E-07	
11-1-6	14	0,0497	1,76E-07	
11-1-7	15		1,27E-07	2,45E-06
11-1-8	21	0,0579	1,27E-07	
11-1-9	23	0,0579	1,27E-07	
11-1-10	28	0,0576	1,27E-07	6,75E-07
11-1-11	29		1,27E-07	
11-1-12	31		1,27E-07	
11-1-13	35	0,0576	1,76E-07	4,75E-07
11-1-14	42		1,27E-07	
11-1-15	45		1,27E-07	
11-1-16	48	0,0571	1,27E-07	8,75E-07
Exp 9-2: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl + 0,002M NaHCO3 + 0,0002M Na2CO3, pH = 8,3 ± 0,1				
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L
9-2-1	3	0,054	1,33E-06	4,25E-07
9-2-2	4		9,29E-07	
9-2-3	5		1,03E-06	
9-2-4	10	0,0535	8,24E-07	3,00E-07
9-2-5	13		7,23E-07	
9-2-6	17	0,0532	6,22E-07	
9-2-7	18	0,0528	6,22E-07	4,75E-07
9-2-8	19		5,72E-07	
9-2-9	25		5,21E-07	
9-2-10	28	0,0533	5,21E-07	4,75E-07
9-2-11	31		5,21E-07	
9-2-12	33		3,41E-07	
9-2-13	35	0,0529	3,41E-07	5,50E-07
9-2-14	39		3,41E-07	4,25E-07
9-2-15	41		3,41E-07	3,75E-07
Exp 11-2: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl + 0,004M Na2CO3, pH = 10,7 ± 0,1				
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L
11-2-1	3	0,0556	2,84E-06	2,50E-08
11-2-2	4		2,44E-06	
11-2-3	5		2,54E-06	
11-2-4	10	0,0559	2,03E-06	0,00E+00
11-2-5	13		1,78E-06	
11-2-6	17	0,0557	1,58E-06	
11-2-7	18	0,0561	1,43E-06	5,25E-07
11-2-8	19		1,38E-06	
11-2-9	25		1,28E-06	3,75E-07
11-2-10	28	0,0572	1,23E-06	
11-2-11	31		1,23E-06	4,75E-07
11-2-12	33		1,21E-06	
11-2-13	35	0,0554	1,06E-06	
11-2-14	39		9,64E-07	
11-2-15	41		9,54E-07	4,25E-07

Horsetail					
Exp 7-1: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl, pH = 5,8 ± 0,1					
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	
7-1-1	1	0,0556	1,74E-05		
7-1-2	2	0,0536	2,38E-05	5,14E-05	
7-1-3	6	0,0488	1,23E-05		
7-1-4	7	0,0483	1,12E-05		
7-1-5	8		1,04E-05	2,01E-05	
7-1-6	13	0,0473	7,16E-06		
7-1-7	14		6,77E-06		
7-1-8	15	0,0485	6,48E-06		
7-1-9	17		5,89E-06	8,98E-06	
7-1-10	21	0,043	5,60E-06		
7-1-11	22		5,41E-06		
7-1-12	28	0,0479	5,11E-06		
7-1-13	30	0,0482	5,21E-06	5,00E-06	
7-1-14	35	0,0479	4,72E-06		
7-1-15	36		4,63E-06		
7-1-16	38		4,14E-06		
7-1-17	42	0,0477	4,21E-06	2,90E-06	
7-1-18	49		3,90E-06		
7-1-19	52		3,90E-06		
7-1-20	55	0,0478	3,60E-06	1,90E-06	
Exp 10-1: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl + 0,001M HCl, pH = 3,0 ± 0,1					
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
10-1-1	1	0,0634	2,15E-06	4,435	
10-1-2	6	0,0497	1,56E-06	3,653	
10-1-3	7		1,46E-06		2,82E-05
10-1-4	8	0,0575	1,36E-06	3,001	
10-1-5	10		1,26E-06	3,015	1,03E-05
10-1-6	14	0,0505	1,16E-06		3,83E-06
10-1-7	15		1,16E-06	2,811	
10-1-8	21	0,056	1,06E-06		1,23E-06
10-1-9	23	0,0562	9,66E-07	2,889	
10-1-10	28	0,0557	9,66E-07		1,28E-06
10-1-11	29		9,66E-07	3,5	
10-1-12	31		9,66E-07		1,05E-06
10-1-13	35	0,0556	9,66E-07	3,845	
10-1-14	42		8,00E-07	2,862	
10-1-15	45		8,00E-07	3,513	7,25E-07
10-1-16	48	0,0547	8,00E-07		
Exp 7-2: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl + NaHCO₃ 0,002M + Na₂CO₃ 0,0002M, pH = 8,4 ± 0,1					
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L		
7-2-1	3	0,0483	4,95E-05		
7-2-2	4		7,20E-05		
7-2-3	5		9,16E-05		
7-2-4	10	0,0478	1,59E-04		
7-2-5	13		1,58E-04		
7-2-6	17	0,0473	1,30E-04		
7-2-7	18	0,0474	1,14E-04		
7-2-8	19		1,01E-04		
7-2-9	25		4,20E-05		
7-2-10	28	0,0471	2,91E-05		
7-2-11	31		2,01E-05		
7-2-12	33		1,48E-05		
7-2-13	35	0,047	1,07E-05		
7-2-14	39		5,96E-06		
7-2-15	41		4,63E-06		
Exp10-2: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl + Na₂CO₃ 0,004M, pH = 10,5 ± 0,1					
# Exp	Time, days	Flow rate Q, mL/min	[Si], mol/L		
10-2-1	3	0,0552	3,35E-04		
10-2-2	4		4,04E-04		
10-2-3	5		3,92E-04		
10-2-4	10	0,0547	1,18E-04		
10-2-5	13		4,16E-05		
10-2-6	17	0,054	1,15E-05		
10-2-7	18	0,0543	8,98E-06		
10-2-8	19		6,95E-06		
10-2-9	25		2,37E-06		
10-2-10	28	0,0543	1,61E-06		
10-2-11	31		1,36E-06		
10-2-12	33		1,77E-06		
10-2-13	35	0,054	1,36E-06		
10-2-14	39		1,21E-06		
10-2-15	41		1,16E-06		

Larch				
Exp 1-1: 8 g/L, V = 10 mL, 0,01M NaCl, pH = 6,2 ± 0,1, Q = 0,045 mL/min				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	[Ca], mol/L	
1-1-1	3	2,57E-06	2,30E-05	
1-1-2	4	2,57E-06	1,92E-05	
1-1-3	5	2,50E-06		
1-1-4	6	2,64E-06	1,45E-05	
1-1-5	8	2,64E-06		
1-1-6	12	2,18E-06		
1-1-7	13	1,93E-06	4,85E-06	
1-1-8	14	1,75E-06		
1-1-9	18	1,50E-06		
1-1-10	21	1,50E-06	1,58E-06	
1-1-11	26	1,36E-06		
1-1-12	33	1,32E-06	6,25E-07	
1-1-13	50	1,36E-06		
Exp 2-2: 8 g/L, V = 10 mL, ground 30 min., 0,01M NaCl, pH = 6,2 ± 0,1, Q = 0,050 mL/min				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
2-2-1	7	4,11E-06	1,633	
2-2-2	8	3,61E-06		
2-2-3	10	3,29E-06		
2-2-4	11	2,64E-06	1,111	7,08E-06
2-2-5	12	2,64E-06	0,901	
2-2-6	13	2,32E-06		
2-2-7	15	2,14E-06	0,746	2,95E-06
2-2-8	16	2,25E-06		
2-2-9	17	2,39E-06		
2-2-10	18	1,86E-06	0,678	
2-2-11	19	2,39E-06		
2-2-12	20	2,11E-06		
2-2-13	21	2,00E-06	0,632	
2-2-14	23	1,89E-06		2,95E-06
2-2-15	24	1,93E-06		
2-2-16	25	1,96E-06	0,573	
2-2-17	27	1,71E-06		1,08E-06
2-2-18	33	1,64E-06	0,558	
2-2-19	35	1,57E-06		
2-2-20	40	1,21E-06		
2-2-21	42	1,32E-06		
2-2-22	46	1,32E-06		
2-2-23	48	1,18E-06	0,554	5,00E-07
2-2-24	50	1,25E-06		
2-2-25	55	1,50E-06		4,00E-07
2-2-26	61	1,36E-06	0,485	
2-2-27	69	1,43E-06		4,00E-07
Exp 3-2: 8 g/L, V = 10 mL, unground, 0,01M NaCl, pH = 5,8 ± 0,1, Q = 0,060 mL/min				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
3-2-1	5	1,11E-06	1,194	8,58E-06
3-2-2	7	1,25E-06		
3-2-3	8	1,21E-06	0,957	
3-2-4	10	1,14E-06		3,43E-06
3-2-5	11	6,79E-07		
3-2-6	12	7,14E-07	0,734	
3-2-7	13	9,64E-07		2,53E-06
3-2-8	14	1,32E-06		
3-2-9	15	1,32E-06	0,676	
3-2-10	16	7,86E-07		1,73E-06
3-2-11	17	7,14E-07		
3-2-12	18	1,21E-06	0,647	
3-2-13	19	1,25E-06		
3-2-14	20	1,07E-06		
3-2-15	21	1,11E-06	0,577	
3-2-16	23	1,00E-06		
3-2-17	24	9,29E-07		1,25E-06
3-2-18	25	9,64E-07	0,619	
3-2-19	27	9,64E-07		
3-2-20	33	9,29E-07	0,555	
3-2-21	35	1,07E-06		
3-2-22	40	6,07E-07		
3-2-23	42	5,36E-07		
3-2-24	46	7,50E-07		7,00E-07
3-2-25	48	8,21E-07		
3-2-26	50	8,57E-07	0,537	
3-2-27	55	8,21E-07		
3-2-28	61	7,86E-07		
3-2-29	69	5,11E-06	0,556	3,50E-07

Larch				
Exp 2-3: 8 g/L, V = 10 mL, ground 30 min., 0,01M NaCl + 0,001M HCl, pH = 3,0 ± 0,1, Q = 0,047 mL/min				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
2-3-1	2	1,46E-06	0,863	
2-3-2	3	9,64E-07	0,822	
2-3-3	7	1,11E-06		7,25E-07
2-3-4	8	1,04E-06		
2-3-5	9	9,29E-07		5,50E-07
2-3-6	16	8,57E-07		
2-3-7	27	7,50E-07	1,322	
2-3-8	31	8,93E-07		
2-3-9	32	9,29E-07		
2-3-10	34	8,93E-07	2,239	
2-3-11	35	1,00E-06		3,50E-07
2-3-12	38	9,64E-07		
2-3-13	42	1,04E-06	2,019	
2-3-14	52	9,64E-07		2,50E-07
2-3-15	53	1,11E-06	2,069	
2-3-16	54	1,11E-06	2,194	4,25E-07
Exp 1-4: 8 g/L, V = 10 mL, Sterilization 115°C (30 min.), 0,01M NaCl, pH = 5,6 ± 0,1, Q = 0,046 mL/min				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
1-4-1	1	1,93E-06		4,54E-05
1-4-2	3	2,86E-06	4,894	
1-4-3	7	3,11E-06		
1-4-4	9	2,89E-06		8,35E-06
1-4-5	10	2,71E-06	1,748	
1-4-6	13	1,46E-06		4,10E-06
1-4-7	16	2,00E-06	1,165	
1-4-8	21	7,14E-07		1,38E-06
1-4-9	23	9,64E-07		
1-4-10	29	6,43E-07		6,00E-07
1-4-11	32	7,86E-07		
1-4-12	36	6,43E-07		6,00E-07
Exp 3-5: 74 g/L, V= 10mL, Sterilization 115°C (30 m in.), 0,01M NaCl, pH = 5.8 ± 0,1, Q = 0,140 mL/min				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
3-5-1	3	8,61E-06		3,44E-05
3-5-2	4	8,96E-06	12,450	2,31E-05
3-5-3	5	8,64E-06	8,284	1,74E-05
3-5-4	6	8,36E-06		
3-5-5	7	7,54E-06	4,754	1,16E-05
3-5-6	10	7,82E-06		
3-5-7	11	7,96E-06	2,352	
3-5-8	14	8,57E-06		6,05E-06
3-5-9	18	8,89E-06		
3-5-10	19	9,00E-06	1,299	
3-5-11	21	8,14E-06		4,52E-06
3-5-12	24	7,50E-06	1,128	
3-5-13	27	6,61E-06		
3-5-14	31	5,89E-06		2,65E-06
3-5-15	33	5,43E-06		

Elm				
Exp 3-3: 8 g/L, V= 10 mL, Q = 0,060 mL/min., 0,01 M NaCl, pH = 5,8 ± 0,1				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
3-3-1	1	8,93E-06	2,509	
3-3-2	2	7,75E-06	2,223	2,71E-05
3-3-3	9	2,57E-06		
3-3-4	20	1,79E-06	0,601	
3-3-5	23	1,64E-06	0,532	4,90E-06
3-3-6	27	1,21E-06	0,521	3,40E-06
3-3-7	28	1,39E-06		
3-3-8	30	1,43E-06	0,517	
3-3-9	31	1,39E-06	0,492	
3-3-10	34	1,11E-06	0,454	2,68E-06
3-3-11	38	1,43E-06	0,468	1,00E-06
Exp 3-4: 8 g/L, V= 10mL, Q = 0,057 mL/min., 0,01 M HCl, pH = 2,0 ± 0,1				
# Exp	Time (days)	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
3-4-1	3	1,79E-06	0,771	
3-4-2	4	1,64E-06	0,812	
3-4-3	5	1,57E-06	0,855	
3-4-4	6	1,43E-06	0,854	
3-4-5	7	1,39E-06		1,58E-06
3-4-6	10	1,43E-06	0,811	
3-4-7	12	1,32E-06		3,50E-07
3-4-8	14	3,57E-07		
3-4-9	17	3,57E-07	0,781	
3-4-10	19	2,50E-07		2,75E-07
3-4-11	21	2,50E-07	0,686	
3-4-12	25	4,29E-07		2,75E-07
3-4-13	27	4,29E-07	0,692	
3-4-14	28	3,57E-07	0,697	
3-4-15	31	5,71E-07		1,50E-07
3-4-16	34	4,64E-07	0,712	
3-4-17	39	0,00E+00		1,25E-07
Exp 2-4: 8 g/L, Sterilization 115°C (30 min.), V= 1 0mL, Q = 0,048 mL/min., 0,01 M NaCl, pH = 5,7± 0,1				
# Exp	Time (days)	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
2-4-1	1	9,61E-06		2,39E-05
2-4-2	3	8,36E-06	3,226	
2-4-3	7	4,46E-06		
2-4-4	9	3,54E-06		1,50E-05
2-4-5	10	3,14E-06	1,412	
2-4-6	13	2,75E-06		
2-4-7	16	2,25E-06	0,982	
2-4-8	21	1,00E-06		6,48E-06
2-4-9	23	9,29E-07		
2-4-10	29	5,71E-07		3,90E-06
2-4-11	32	5,36E-07		
2-4-12	36	5,00E-07		2,60E-06
2-4-13	39	6,07E-07		
2-4-14	40	5,71E-07		2,00E-06
Exp 1-5: 80 g/L, Sterilization 115°C (30 min.), V= 10mL, Q = 0,147 mL/min., 0,01 M NaCl, pH = 6.5 ± 0,1				
# Exp	Time (days)	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
1-5-1	3	3,69E-05		3,83E-05
1-5-2	4	3,43E-05	5,99	3,29E-05
1-5-3	5	3,27E-05	4,857	3,05E-05
1-5-4	6	2,98E-05		
1-5-5	7	2,65E-05	3,734	2,74E-05
1-5-6	10	1,76E-05		
1-5-7	11	1,52E-05	2,365	
1-5-8	14	1,33E-05		1,84E-05
1-5-9	18	1,11E-05		
1-5-10	19	1,09E-05	1,405	
1-5-11	21	1,10E-05		1,45E-05
1-5-12	24	1,01E-05	1,241	
1-5-13	27	8,29E-06		
1-5-14	31	8,32E-06		1,12E-05
1-5-15	33	8,46E-06		

Fern				
Exp 2-5: 68 g/L, Sterilization 115°C (30 min.), V= 10mL, Q =0,145 mL/min., 0,01 M NaCl, pH = 5.9 ± 0,1				
# Exp	Time, days	[Si], mol/L	DOC, ppm	[Ca], mol/L
2-5-1	3	7,00E-05		1,06E-05
2-5-2	4	6,72E-05	3,632	9,02E-05
2-5-3	5	6,58E-05	2,935	7,57E-06
2-5-4	6	6,20E-05		
2-5-5	7	5,88E-05	2,423	6,30E-06
2-5-6	10	5,19E-05		
2-5-7	11	5,06E-05	1,816	
2-5-8	14	4,98E-05		4,15E-06
2-5-9	18	4,64E-05		
2-5-10	19	4,54E-05	1,105	
2-5-11	21	4,39E-05		3,15E-06
2-5-12	24	3,94E-05	0,94	
2-5-13	27	3,33E-05		
2-5-14	31	3,07E-05		2,15E-06
2-5-15	33	3,09E-05		

Electronic Annex A5

Results of plant litter ash short-term degradation experiments at 25°C

Birch ashes: 0,968 g _{ash} /L; 0,01 M NaCl; pH = 11,0 ± 0,1				Horsetail ashes: 1,148 g _{ash} /L; 0,01 M NaCl, pH = 9,5 ± 0,1				Horsetail ashes: 1,16 g _{ash} /L; 0,01 M NaCl + 0,005 M HEPES, pH = 8,0 ± 0,1			
Sample	Time, min	[Ca], mol/L	[Si], mol/L	Sample	Time, min	[Ca], mol/L	[Si], mol/L	Sample	Time, min	[Ca], mol/L	[Si], mol/L
B-1	0,5	9,62E-04	1,29E-06	P-1	0,5	2,48E-04	2,52E-05	P1-1	0,5	1,33E-03	4,98E-05
B-2	1,25	9,75E-04	2,89E-06	P-2	1,2	3,19E-04	5,85E-05	P1-2	1	1,56E-03	5,96E-05
B-3	2		3,93E-06	P-3	2	3,49E-04	9,00E-05	P1-3	1,8	1,70E-03	6,87E-05
B-4	3	9,58E-04	4,79E-06	P-4	3,5		1,23E-04	P1-4	2,8	1,86E-03	7,97E-05
B-5	4		5,64E-06	P-5	6,2	3,66E-04	1,60E-04	P1-5	4	1,94E-03	9,35E-05
B-6	6		6,82E-06	P-6	10	3,99E-04	2,16E-04	P1-6	5	1,95E-03	1,04E-04
B-7	8	8,63E-04	7,93E-06	P-7	18		2,97E-04	P1-7	7,3	1,96E-03	1,11E-04
B-8	14		1,16E-05	P-8	27	4,10E-04	3,72E-04	P1-8	10	2,06E-03	1,35E-04
B-9	23	5,44E-04	1,48E-05	P-9	42	4,32E-04	4,93E-04	P1-9	16	2,07E-03	1,79E-04
B-10	63	4,42E-04	2,25E-05	P-10	85		7,63E-04	P1-10	25,5	2,10E-03	2,45E-04
B-11	120		3,00E-05	P-11	140	4,72E-04	1,06E-03	P1-11	38	2,07E-03	3,06E-04
B-12	180	4,20E-04	3,39E-05	P-12	198		1,31E-03	P1-12	57	2,13E-03	4,30E-04
B-13	260		3,75E-05	P-13	280	5,29E-04	1,56E-03	P1-13	70	2,11E-03	5,03E-04
B-14	323	4,09E-04	3,93E-05	P-14	344		1,73E-03	P1-14	95	2,14E-03	6,13E-04
B-15	428		3,99E-05	P-15	450	5,58E-04	1,91E-03	P1-15	172	2,13E-03	8,91E-04
B-16	540	4,07E-04	4,03E-05	P-16	556		2,04E-03	P1-16	281	2,11E-03	1,13E-03
B-17	650		3,96E-05	P-17	672	5,83E-04	2,17E-03	P1-17	366	2,13E-03	1,26E-03
B-18	1224		3,42E-05	P-18	1245		2,28E-03	P1-18	462	2,11E-03	1,37E-03
B-19	1355	3,77E-04	3,38E-05	P-19	1376	7,05E-04	2,29E-03				
Birch ashes: 0,968 g _{ash} /L ; 0,01 M NaCl + 0,005 M HEPES, pH = 9,3 ± 0,1				Elm ashes: 0,968 g _{ash} /L; 0,01 M NaCl + 0,005 M HEPES, pH = 9,2 ± 0,1				Fern ashes: 0,968 g _{ash} /L; 0,01 M NaCl + 0,005 M HEPES, pH = 7,5 ± 0,1			
Sample	Time, min	[Ca], mol/L	[Si], mol/L	Sample	Time, min	[Ca], mol/L	[Si], mol/L	Sample	Time, min	[Ca], mol/L	[Si], mol/L
B1-1	0,5	1,40E-03	1,34E-05	O-1	0,5	7,05E-04	1,40E-04	F-1	0,5	2,64E-04	1,24E-04
B1-2	1,3	1,49E-03	1,59E-05	O-2	1	9,43E-04	1,92E-04	F-2	1,25	3,34E-04	1,76E-04
B1-3	2		1,74E-05	O-3	1,6	1,01E-03	2,34E-04	F-3	2	3,97E-04	1,68E-04
B1-4	3,5	1,51E-03	1,89E-05	O-4	3	1,17E-03	2,67E-04	F-4	3	4,08E-04	2,27E-04
B1-5	4,5		1,98E-05	O-5	4,3	1,12E-03	3,09E-04	F-5	4	4,25E-04	
B1-6	7	1,50E-03	1,97E-05	O-6	6,5	1,11E-03	3,27E-04	F-6	5	4,44E-04	2,15E-04
B1-7	11		2,08E-05	O-7	9,3	1,20E-03	3,87E-04	F-7	6	4,40E-04	2,29E-04
B1-8	14,5	1,48E-03	2,17E-05	O-8	11,5	1,13E-03	4,24E-04	F-8	7,75	4,72E-04	2,53E-04
B1-9	24,3		2,26E-05	O-9	15	1,13E-03	4,51E-04	F-9	9,5	4,83E-04	2,69E-04
B1-10	49	1,46E-03	2,46E-05	O-10	20,5	1,35E-03	4,62E-04	F-10	12	4,55E-04	2,72E-04
B1-11	130		2,79E-05	O-11	25	1,13E-03	4,33E-04	F-11	15,3	4,82E-04	2,93E-04
B1-12	238	1,50E-03	3,13E-05	O-12	36,3	1,09E-03	4,73E-04	F-12	19	4,85E-04	3,13E-04
B1-13	320		3,26E-05	O-13	42,8	1,36E-03	4,48E-04	F-13	22	4,69E-04	3,39E-04
B1-14	420	1,45E-03	3,39E-05	O-14	73	1,10E-03	4,63E-04	F-14	42,3	4,93E-04	4,01E-04
				O-15	89	1,09E-03	4,62E-04	F-15	59	4,92E-04	4,63E-04
				O-16	120	1,03E-03	4,89E-04	F-16	94		
				O-17	182	1,02E-03	5,40E-04	F-17	150	6,15E-04	6,89E-04
				O-18	250	1,03E-03	5,48E-04	F-18	224	4,95E-04	ND
				O-19	325	1,02E-03	5,38E-04	F-19	300	4,93E-04	1,32E-03
				O-20	400	1,03E-03	5,54E-04	F-20	375	4,78E-04	

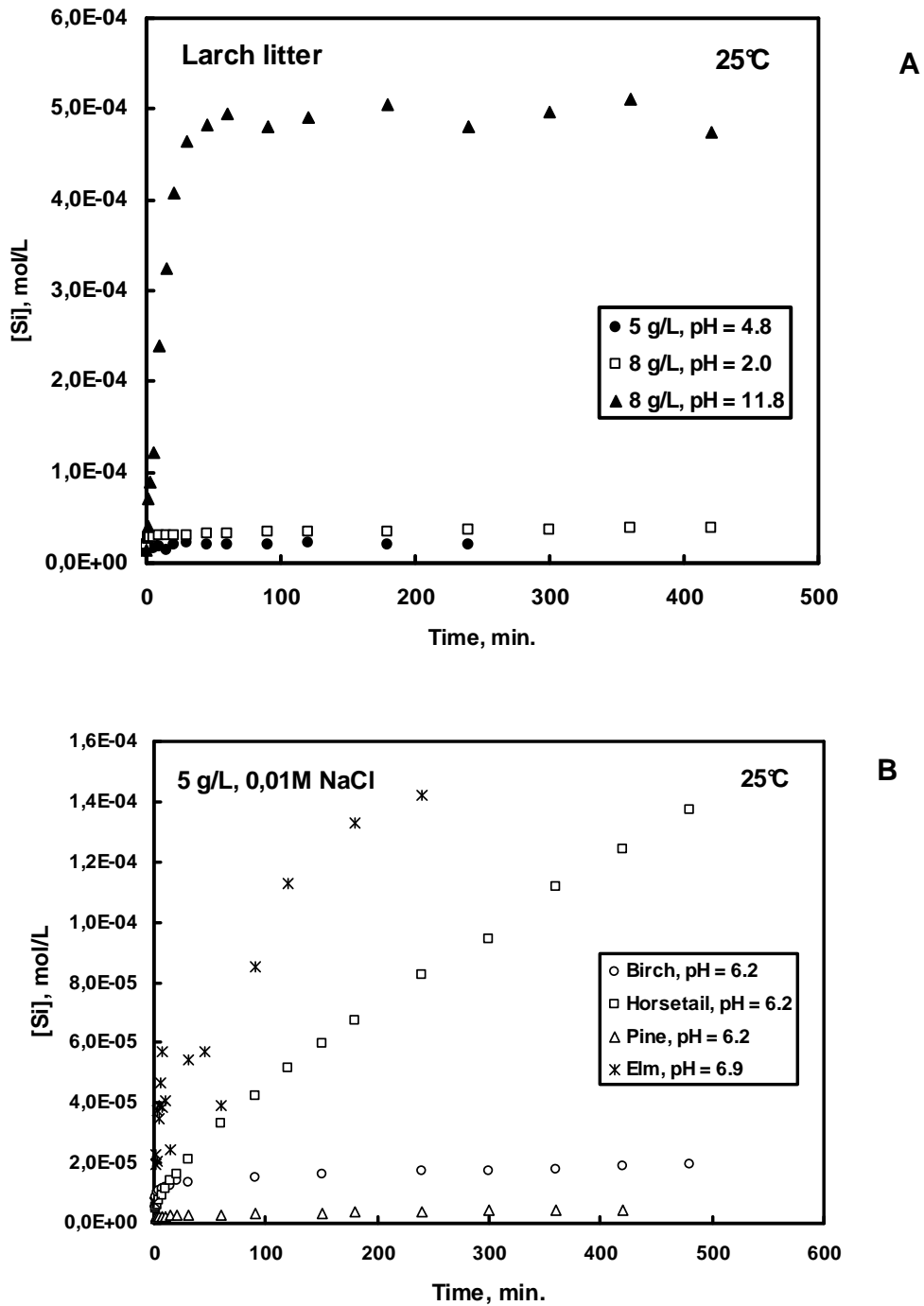


Figure 1. Short-term silica (A, B), calcium (C) and DOC (D) release rate from plant litter dissolving in batch reactors.

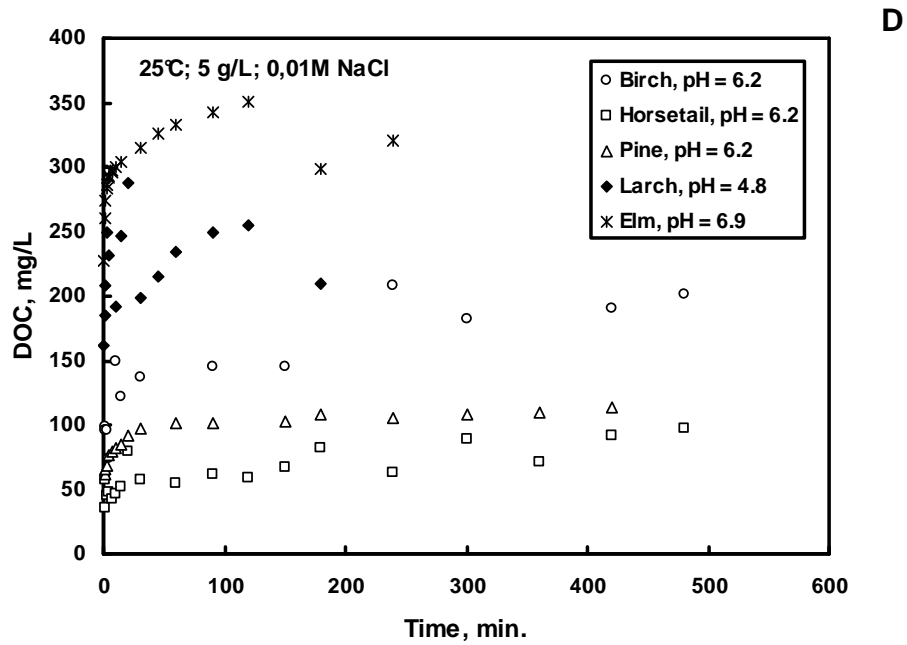
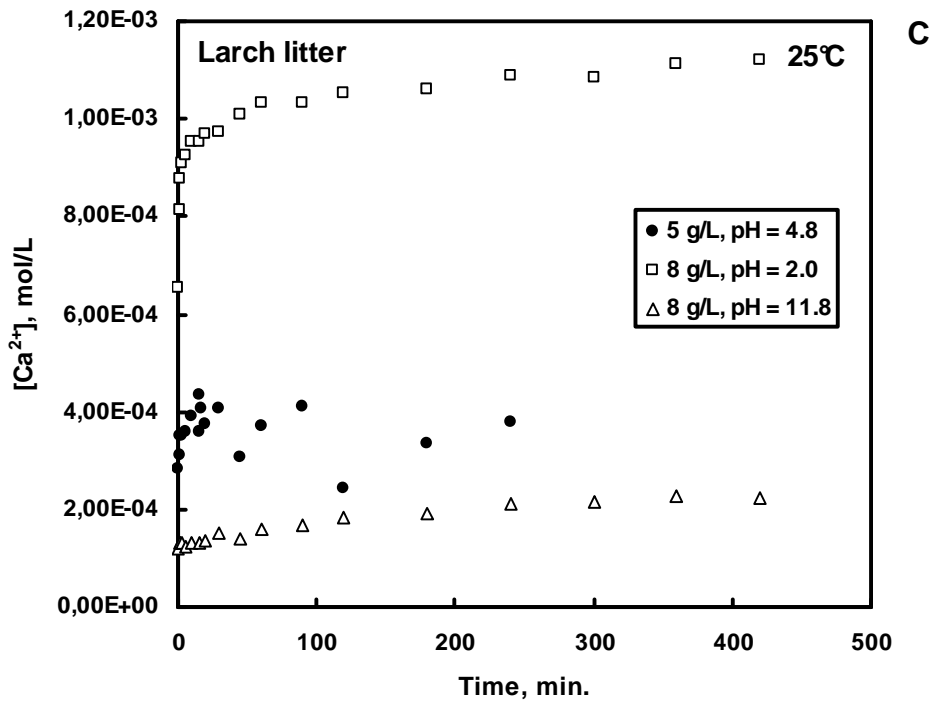


Figure 1, continued.

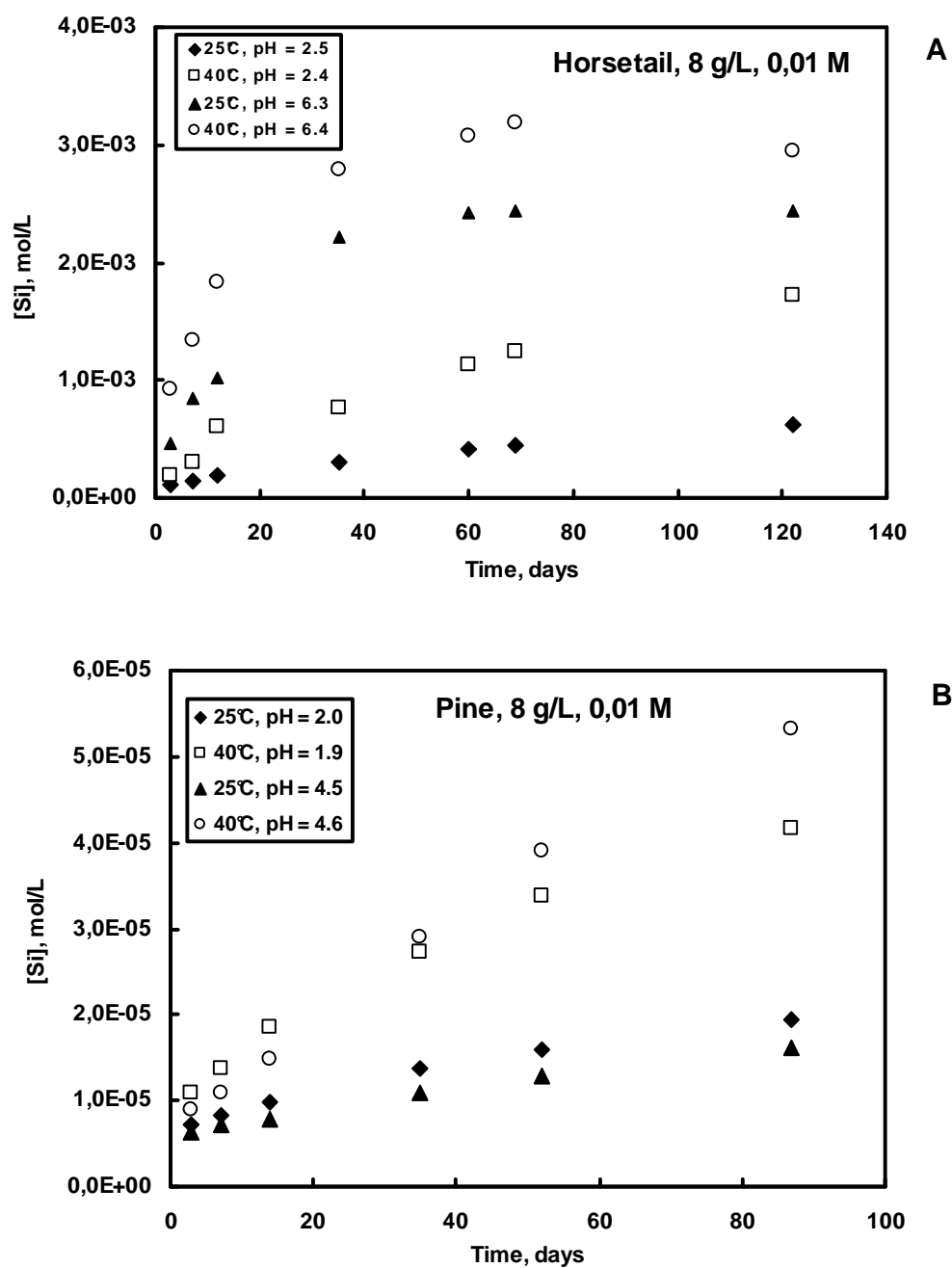


Figure 2. Long-term Si release rates from horsetail (A), pine (B) and birch (C) biomass at 25 and 40°C, in acidic and neutral solutions. (D): $\ln R$ (mol/g_{Si}/day) as a function of $1/T$ (°K) for litter dissolution experiments.

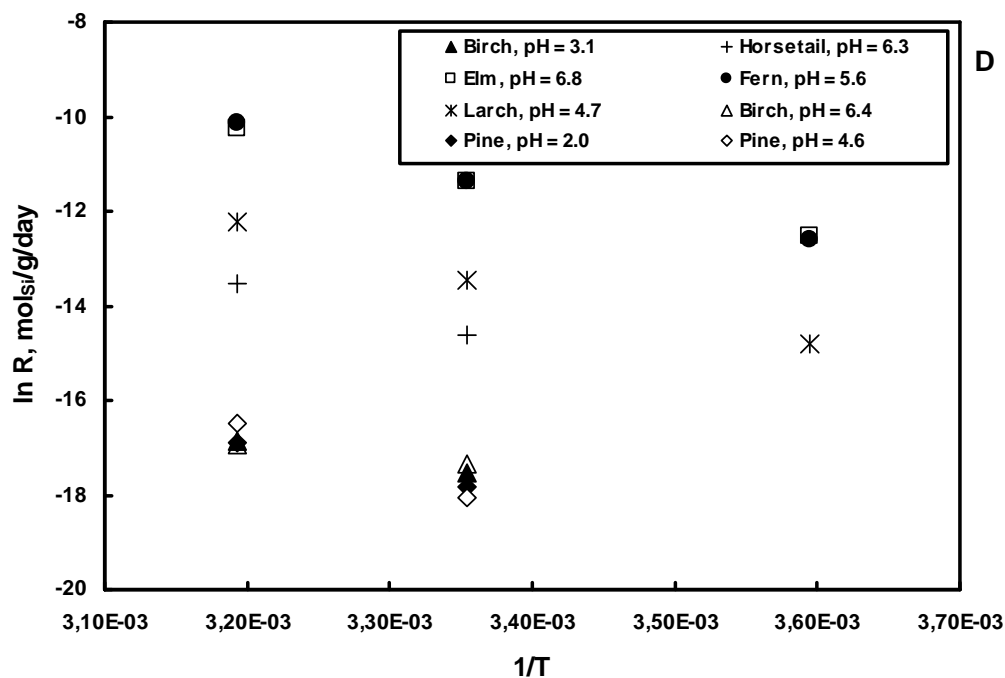
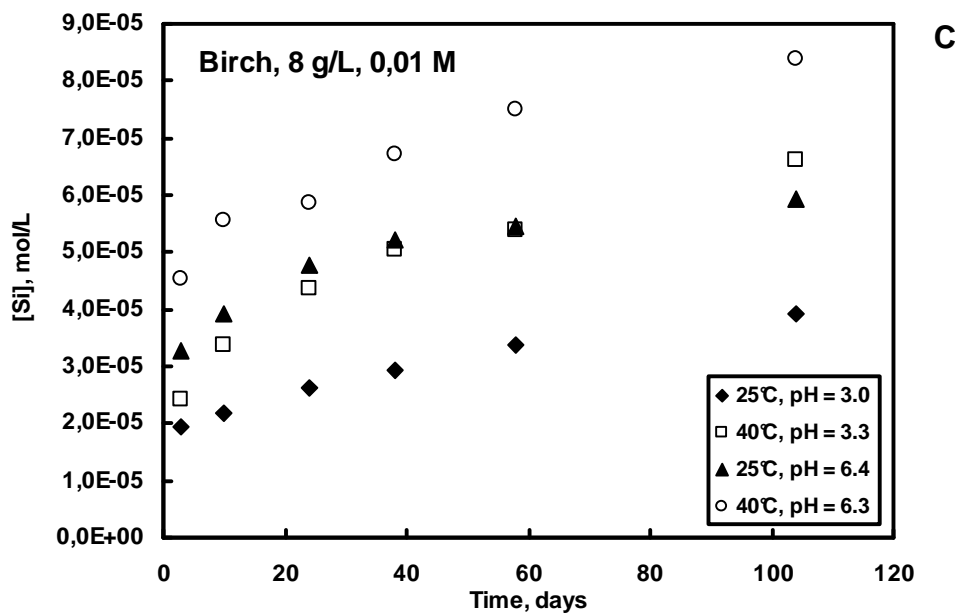


Figure 2, continued.

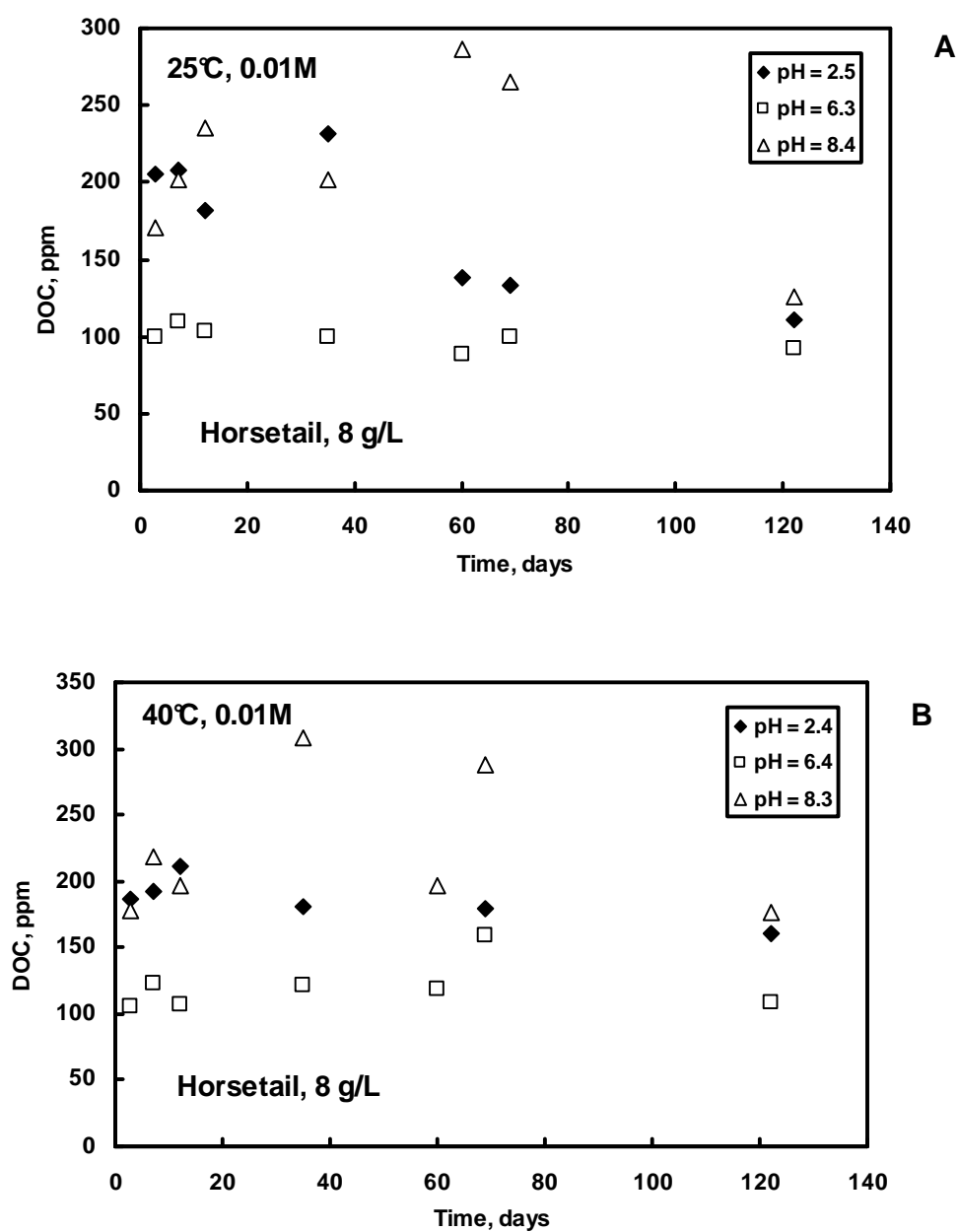


Figure 3. Concentration of DOC in long-term horsetail dissolution experiments at 25 (A) and 40°C (B). Note the independence of concentration on time suggesting fast mobilization of organic carbon from the most “labile” pool and almost no effect of temperature on [DOC].

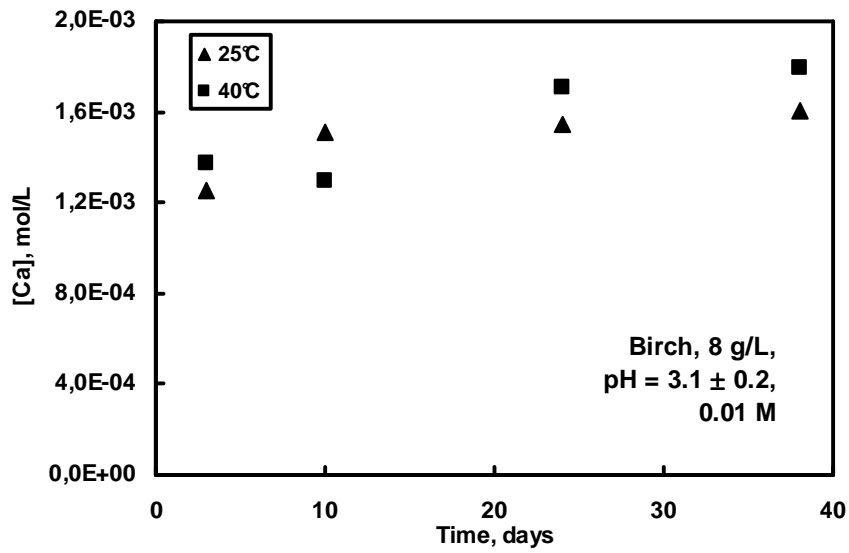


Figure 4. Ca concentration change as a function of reaction time for birch litter degradation at 25 and 40°C and pH = 3.1 ± 0.2.

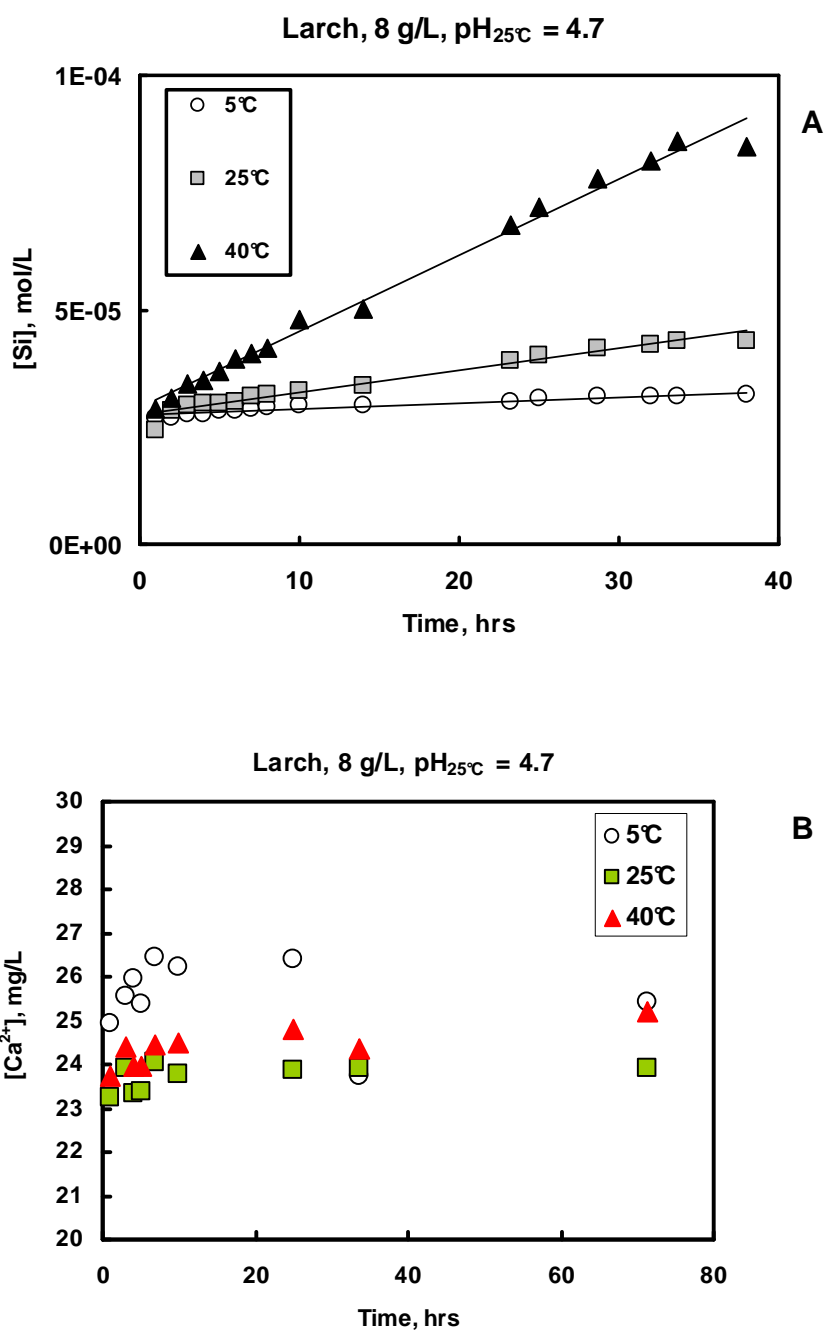


Figure 5. Silica (A) and calcium (B) concentration change as a function of reaction time for larch litter degradation at 5, 25 and 40°C and pH = 4.7. The solid line corresponds to linear regression fit and the symbols represent the experimental data.

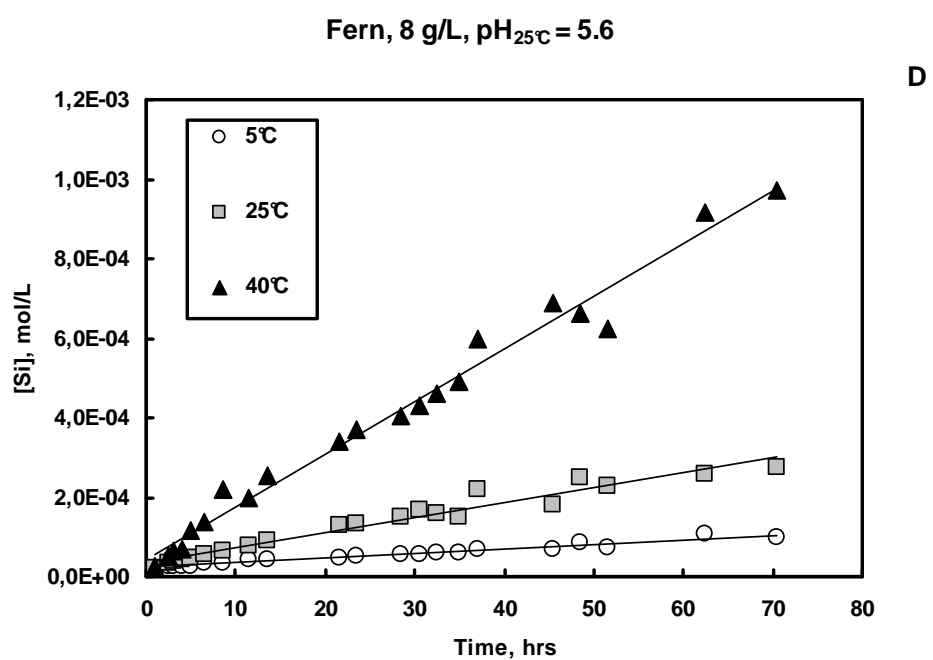
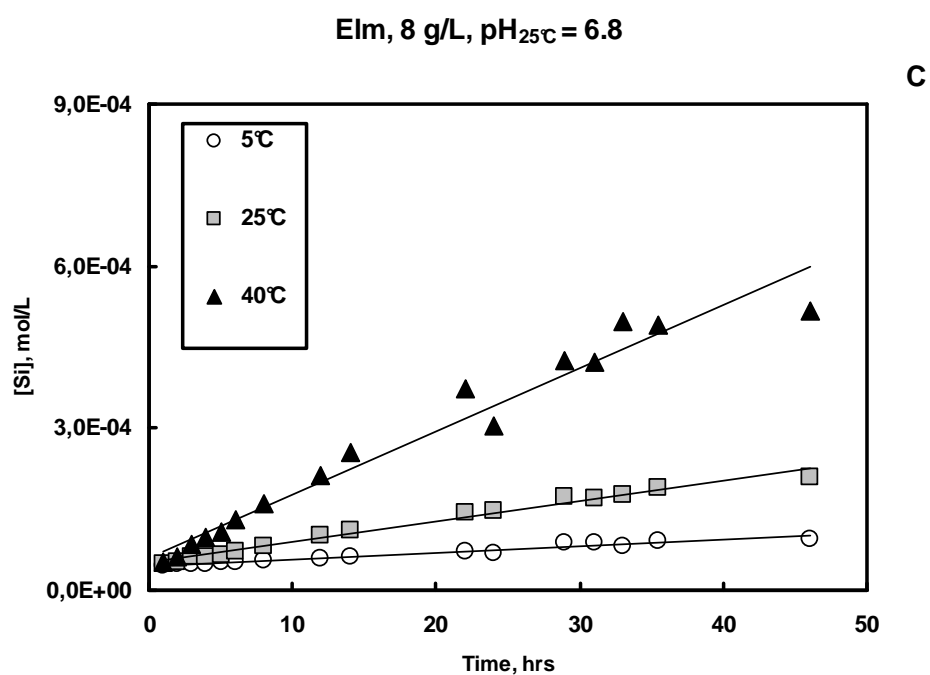


Figure 5. Silica concentration change as a function of reaction time for elm (C) and fern (D) litter degradation at 5, 25 and 40°C and pH = 6.8 and 5.6 respectively. The solid line corresponds to linear regression fit and the symbols represent the experimental data.

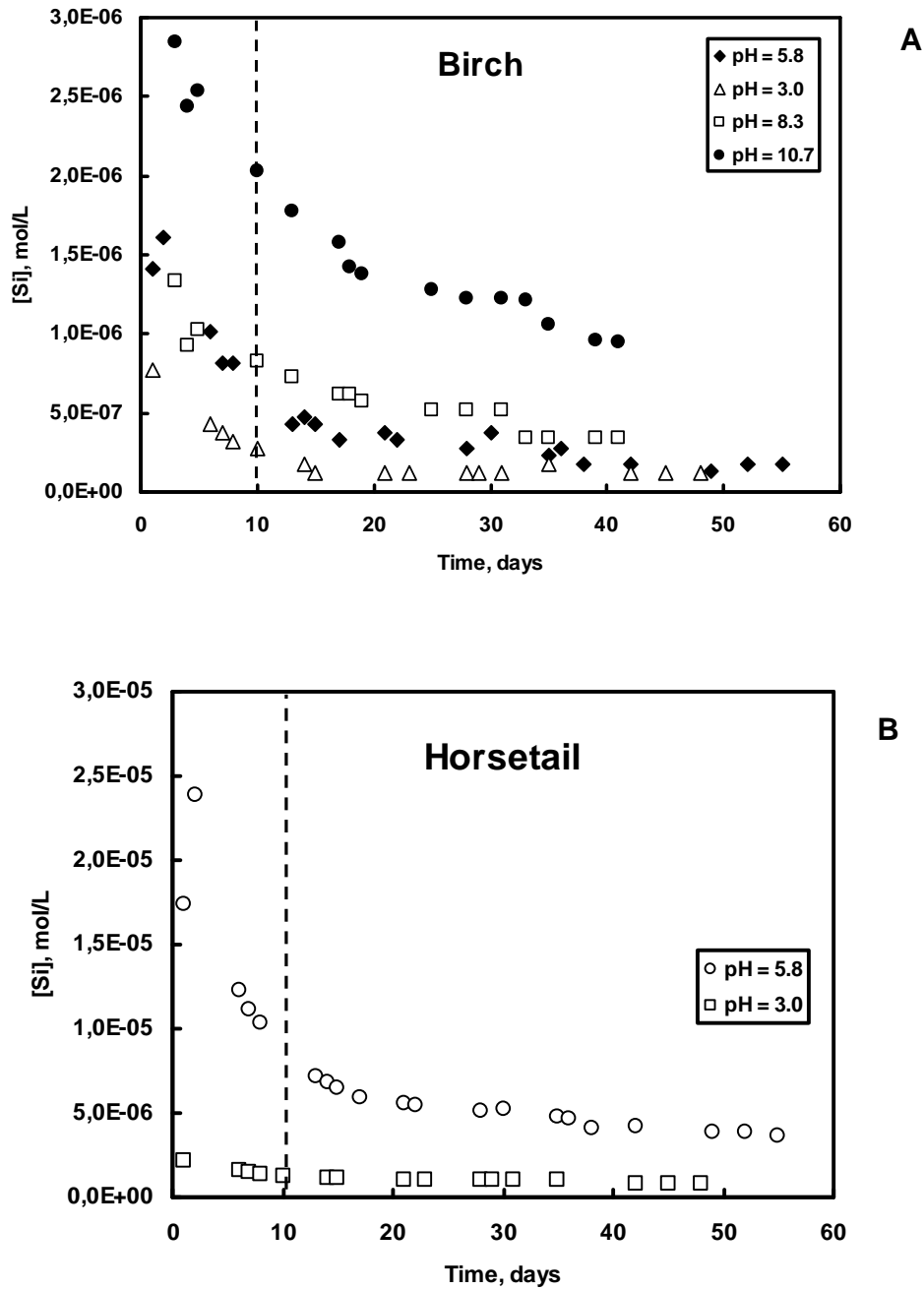


Figure 6. Si concentration as a function of time in mixed-flow reactor equipped with 1 kDa dialysis bag. (A): birch biomass at pH = 3-10.7; (B): Horsetail biomass at pH = 3.0 – 5.8.

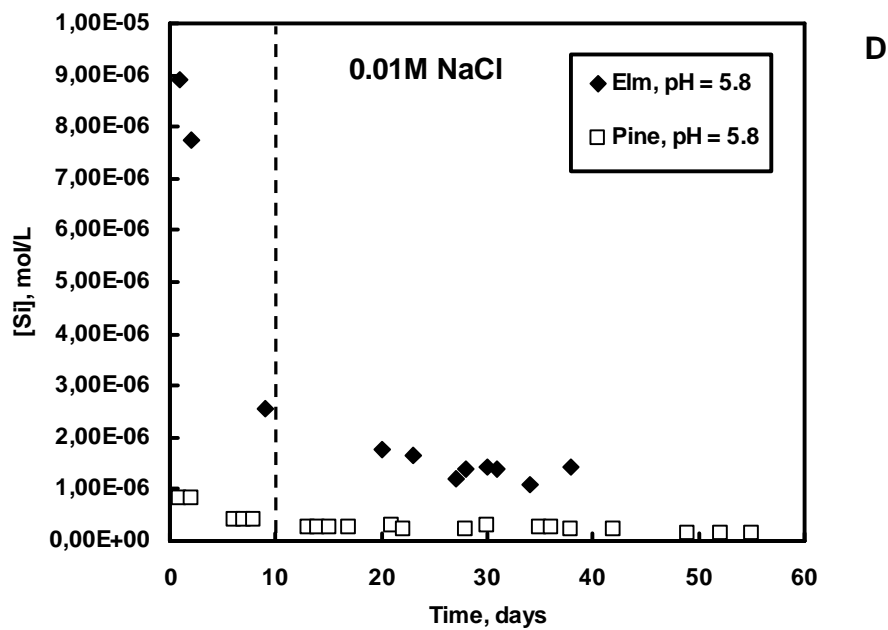
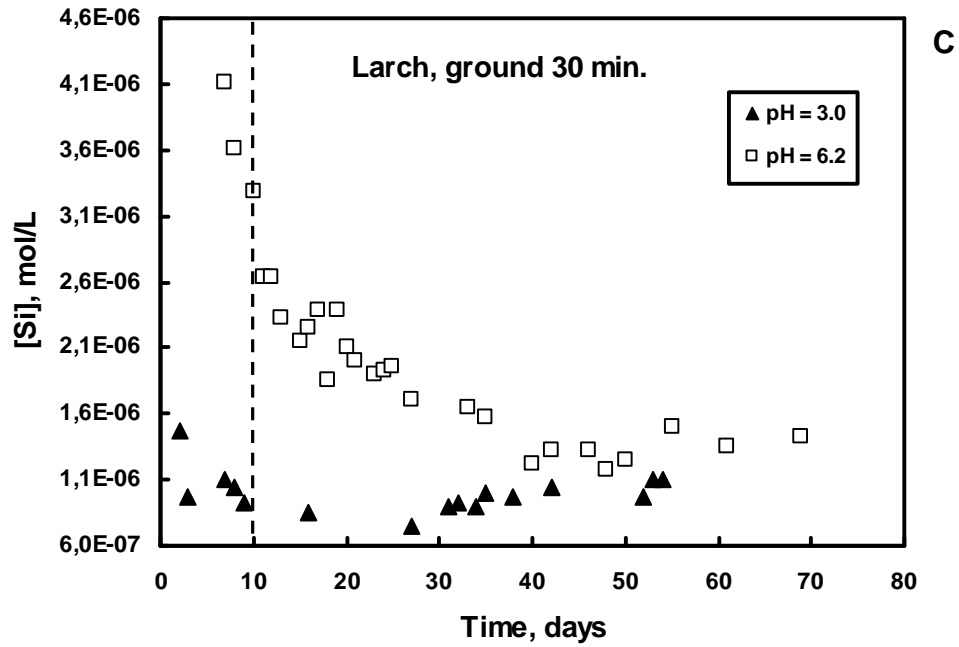


Figure 6, continued. (C): larch biomass at pH = 3-6; (D): Pine and elm biomass in neutral solutions.

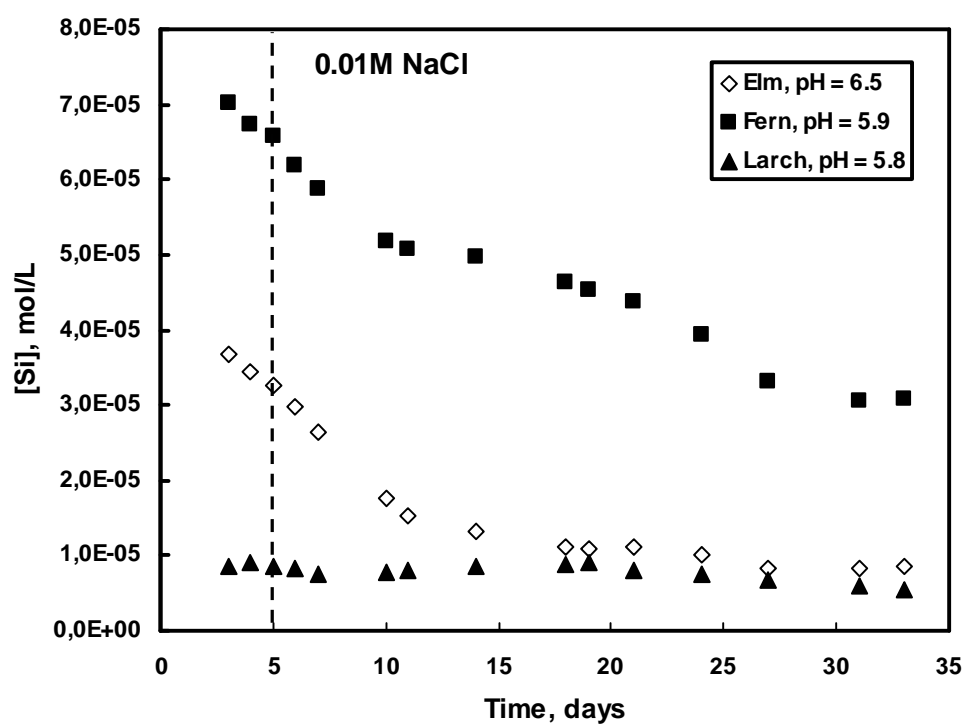


Figure 6, continued. (E): Elm, fern and larch sterilized biomass dissolution at pH = 6 ± 0.5.

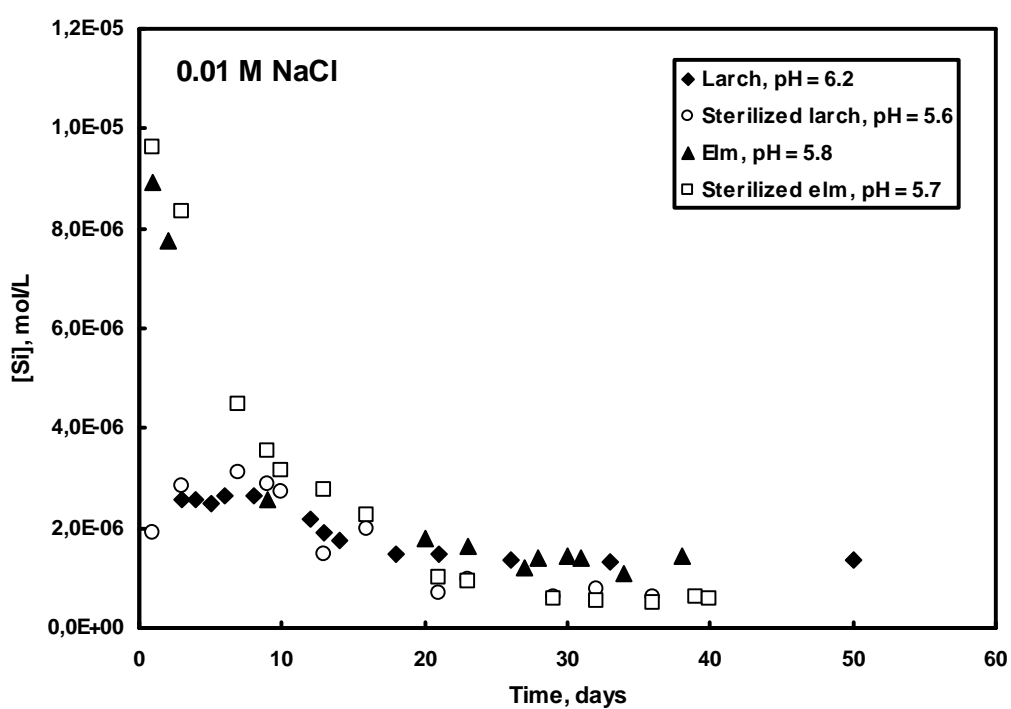


Figure 7. Comparison of Si release from larch and elm litter samples sterilized (circles and squares for larch and elm, respectively) and non-sterilized (diamonds and triangles for larch and elm, respectively).

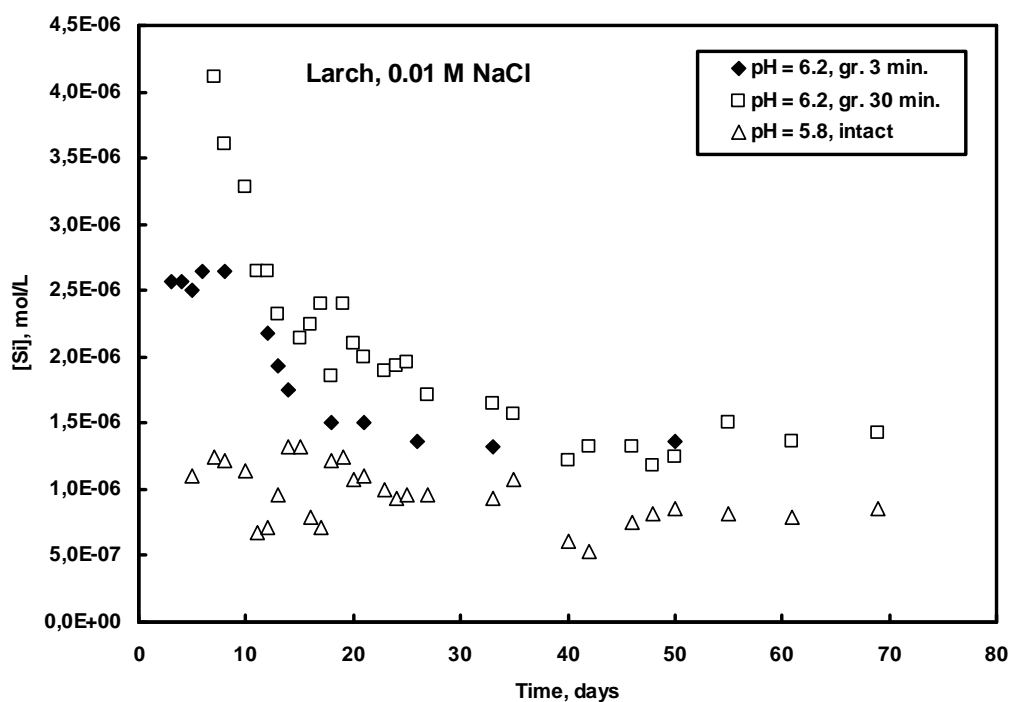


Figure 8. Effect of the morphology and surface area of starting material on Si concentration in mixed-flow, dialysis-bag reactor, at 25°C.

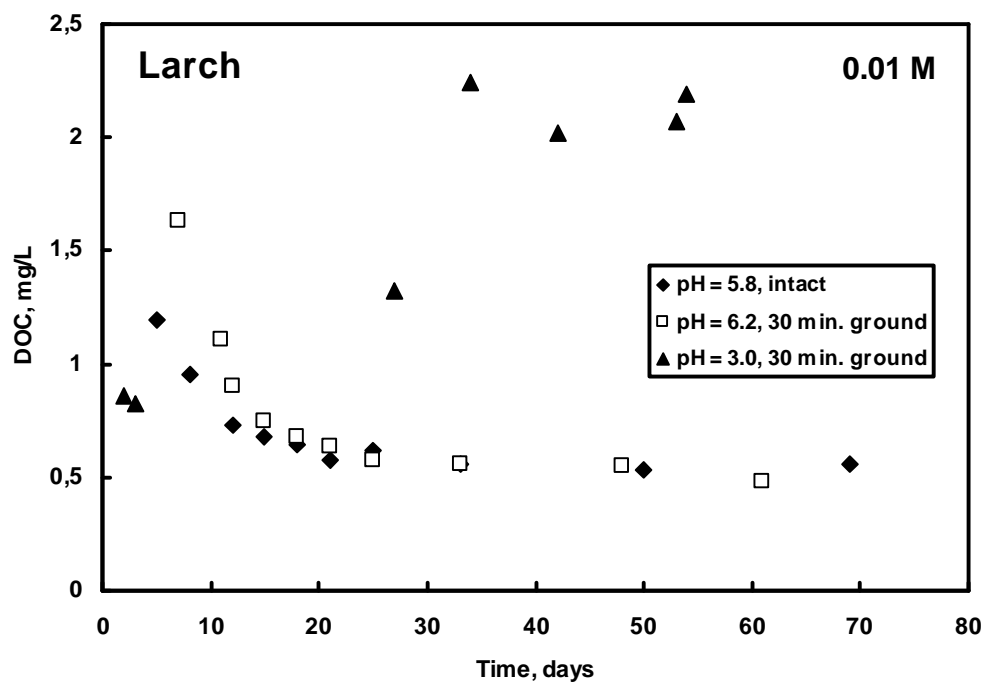


Figure 9. DOC concentration in the outlet solution during larch litter dissolution in mixed-flow reactor equipped with a dialysis compartment at 25°C.

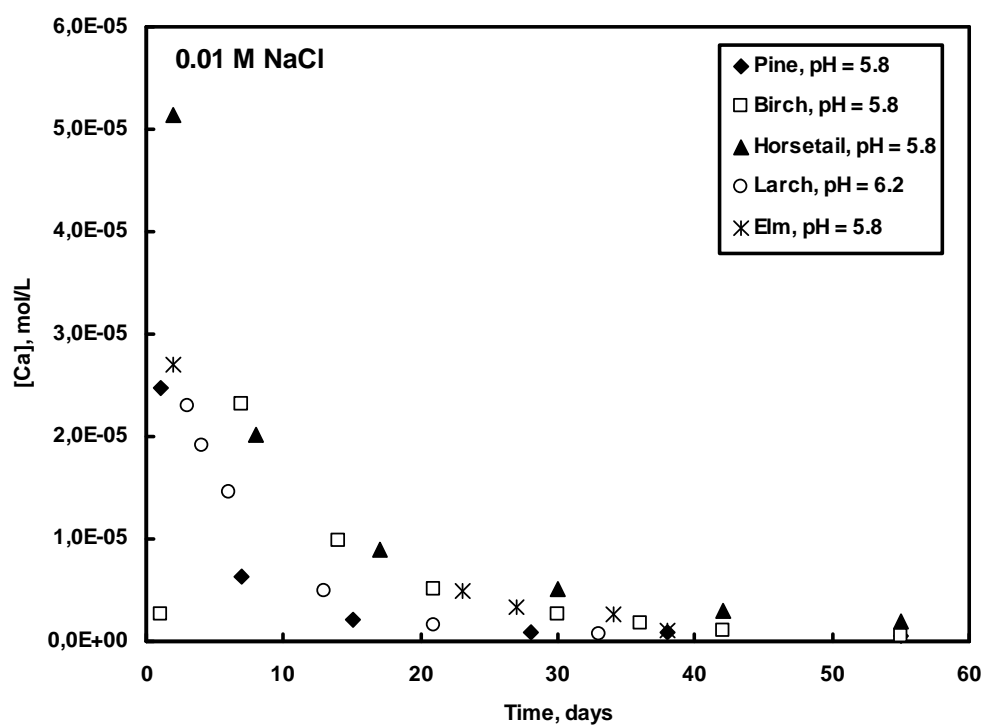


Figure 10. Ca concentration as a function of time in mixed-flow reactor for litter dissolution experiments at 25°C.

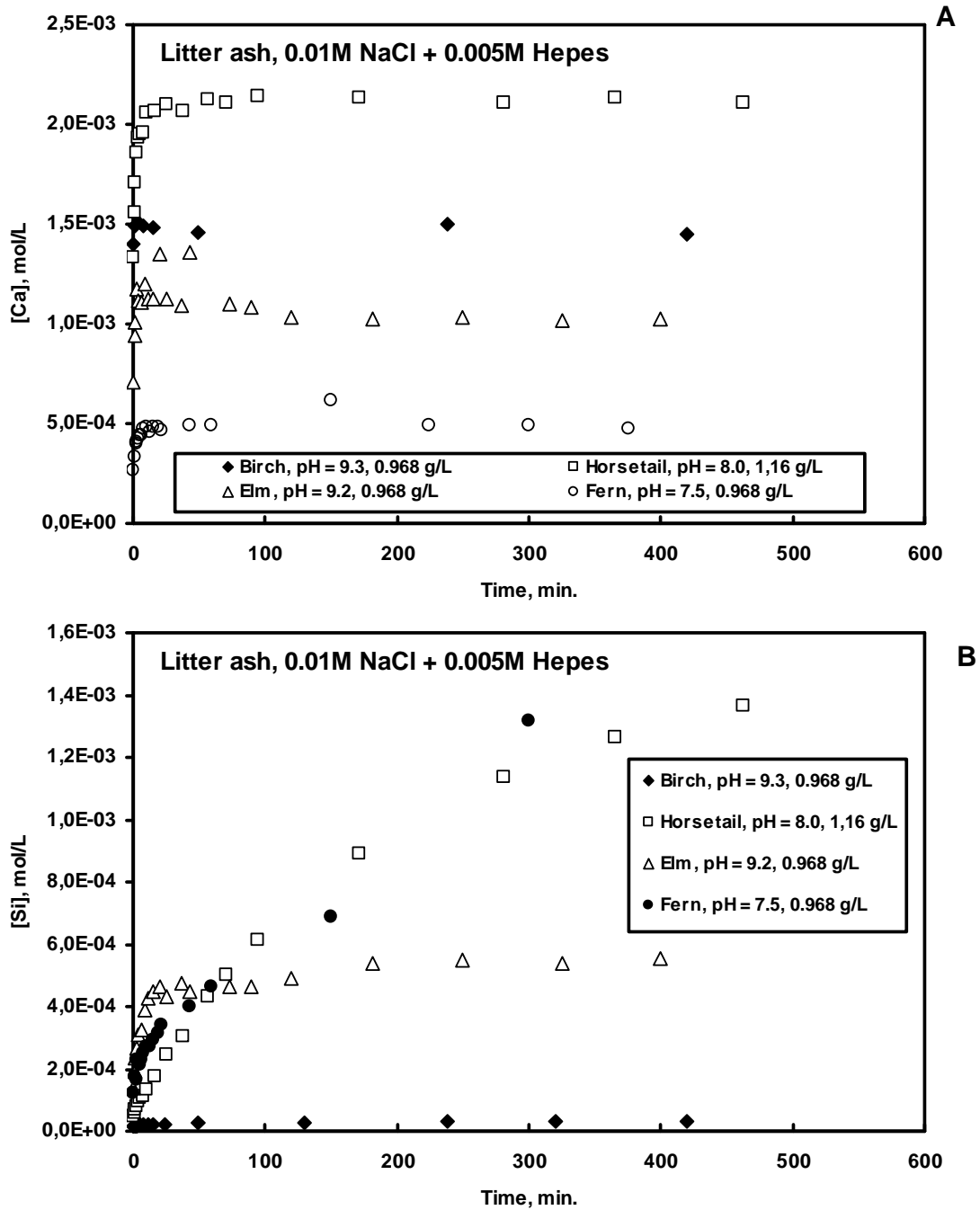


Figure 11. Ca (A) and Si (B) concentrations plotted in as a function of time for birch, horsetail, elm and fern ash dissolution at pH = 7-9.

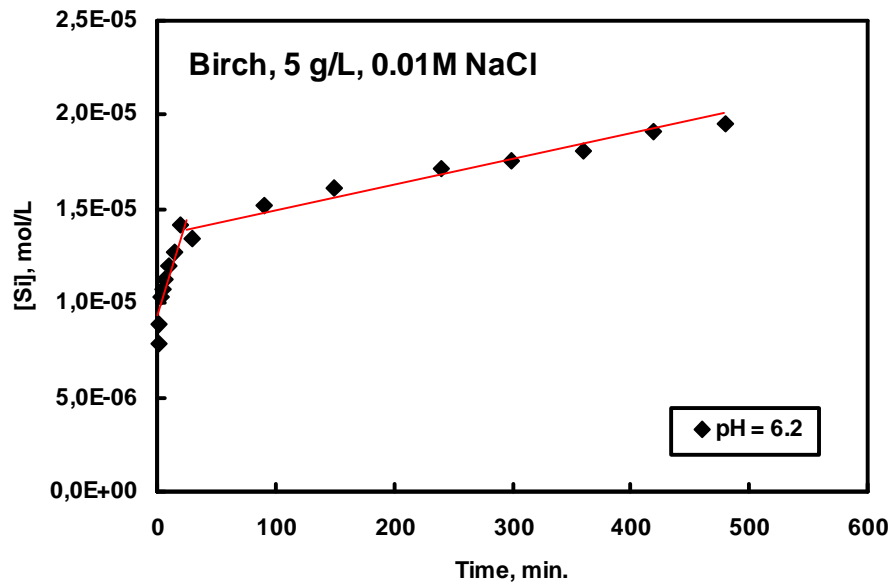


Figure 12. Two stages of Si release from birch biomass suggesting the presence of two pools of Si in solid phase. Solid lines represent linear fit to the data.

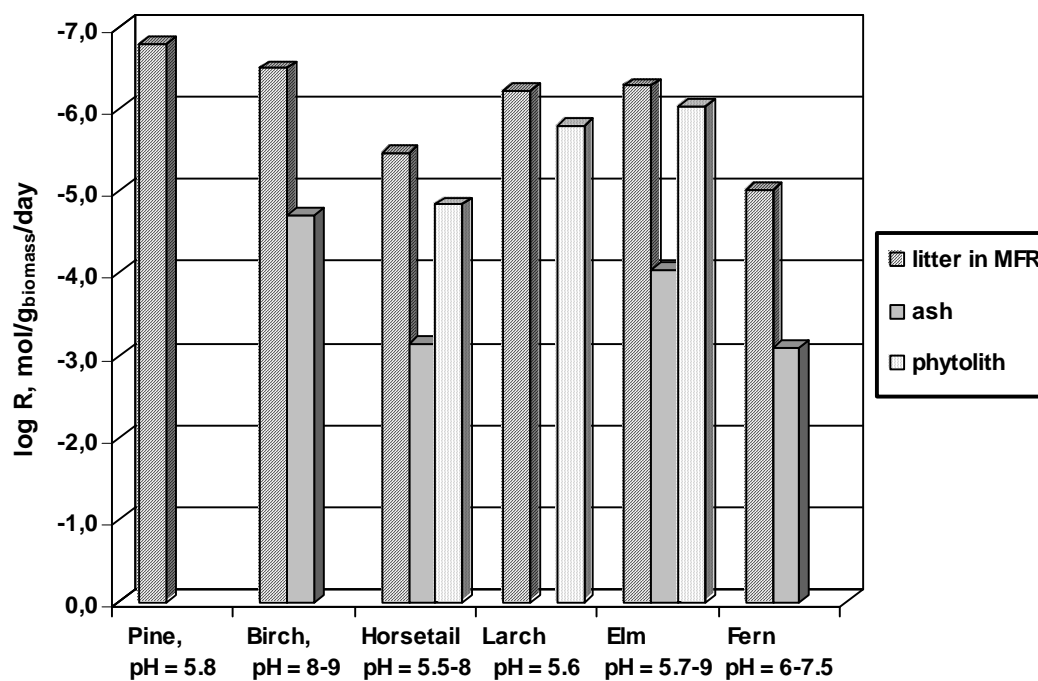


Figure 13. Comparison of Si release rates (mol/g phytoliths/day) from phytoliths at pH = 5-9 (Frayse et al., 2007, in preparation, chapter 3), plant biomass (this study, section 3.1 – 3.3) in the form of stack diagram for all six plant species at 25°C.

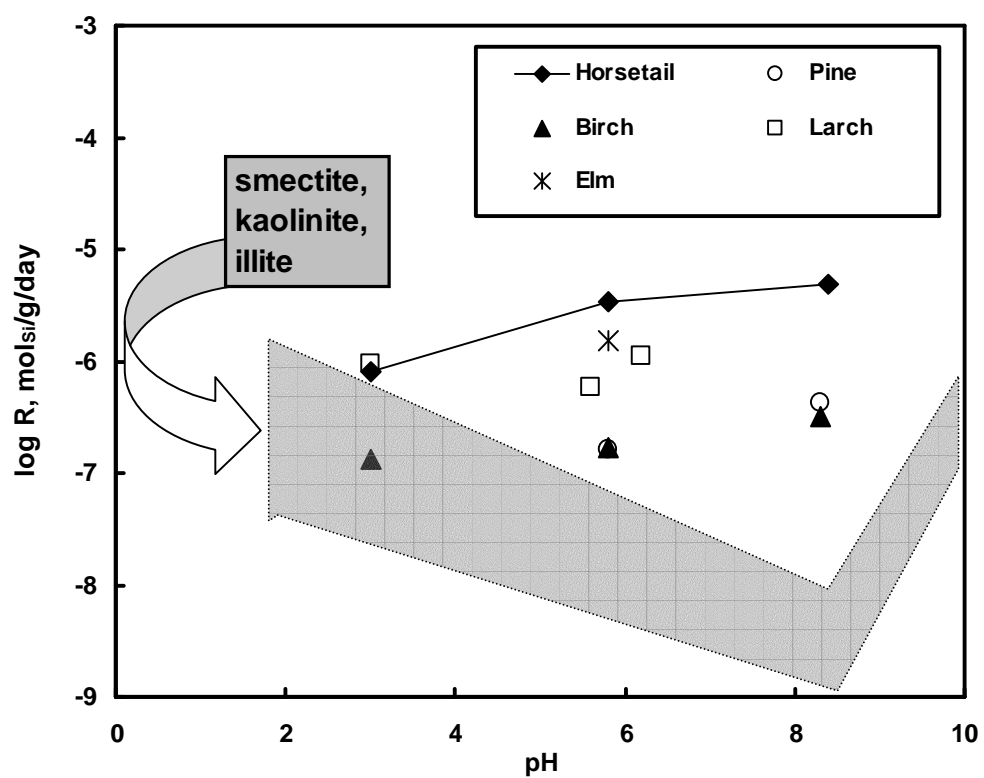


Figure 14. Si release rates for typical soil clay minerals and plant litter as a function of pH at 25°C.

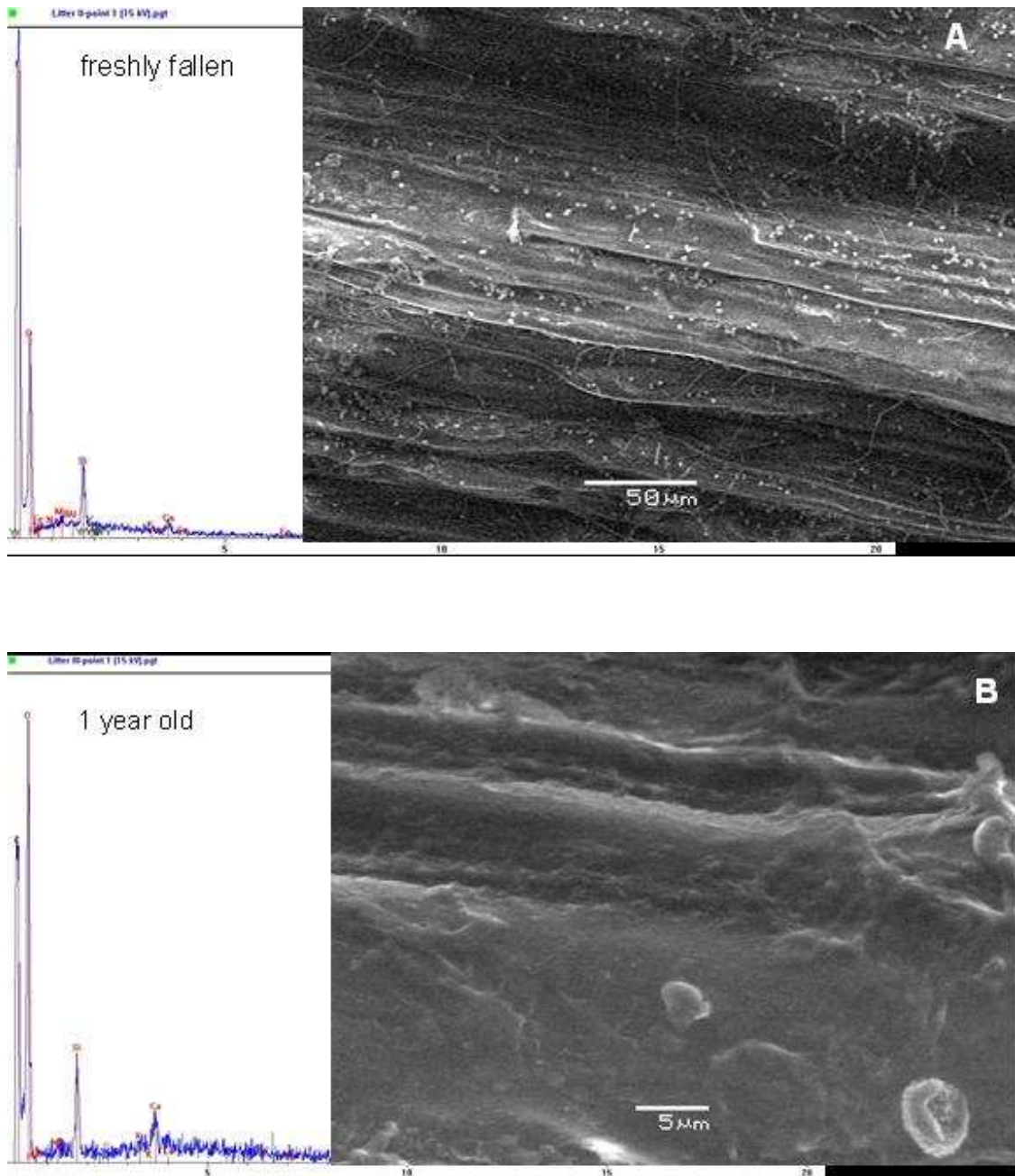


Figure 15. SEM and EDS analysis of *Larix gmelinii* needles of different age collected from the forest floor: A, freshly fallen; B, 1-year old; C, 10-years old. Increase of the relative proportion of Si versus carbon can be seen.

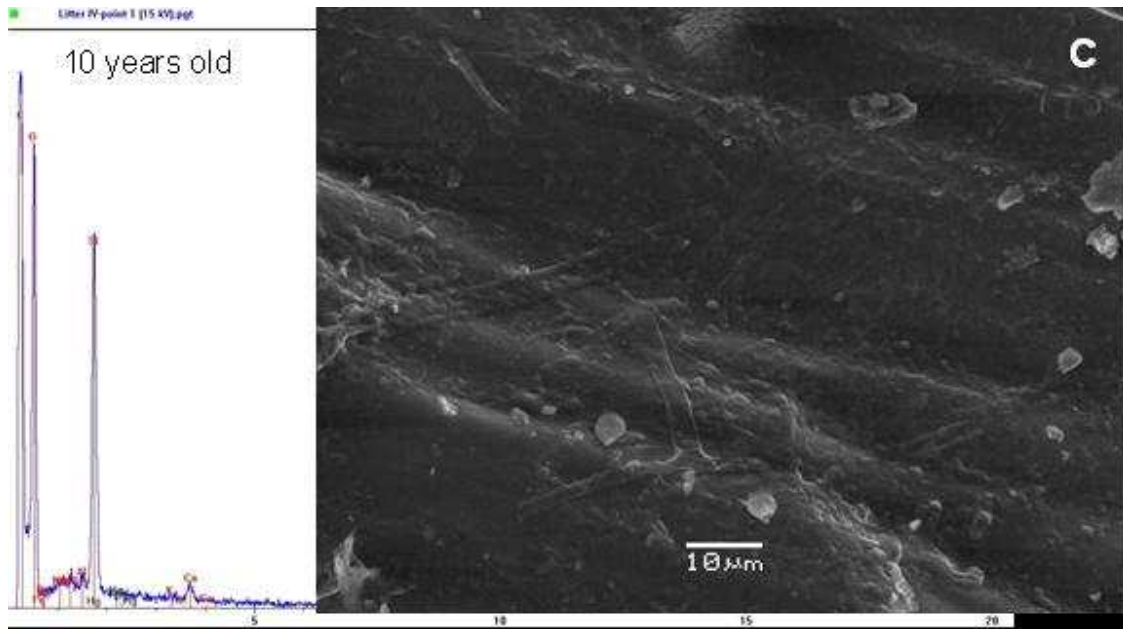


Figure 15, continued.

CONCLUSIONS GENERALES
ET
PERSPECTIVES

I. CONCLUSIONS GENERALES

Le but de ce travail était d'apporter de nouvelles données expérimentales sur les propriétés physico-chimiques de la silice biogène précipitée au sein des plantes terrestres (appelée phytolithe) afin de quantifier plus précisément le cycle biogéochimique du silicium dans les environnements superficiels continentaux, car comme cela a été dit précédemment le rôle des plantes dans le recyclage de l'acide silicique dissous provenant de l'altération des roches silicatées ne doit pas être négligé. L'étude expérimentale de la dégradation des litières de plantes terrestre devrait aussi apporter de nouvelles données quantitatives sur ce cycle biogéochimique. Le silicium d'origine biogénique pouvant contribuer jusqu'à 30%, dans certaines régions tropicales, des apports globaux en silicium dans les eaux de surface, alors les données acquises devraient permettre d'autre part de mieux contraindre le cycle global du silicium.

L'étude des propriétés physico-chimiques de phytolithes de bambou (*Nastus borbonicus*), par l'intermédiaire de techniques complémentaires, a permis de caractériser leurs propriétés de surface, leur produit de solubilité ainsi que leurs cinétiques de dissolution. Les résultats obtenus montrent que la solubilité de ces phytolithes est proche de celle de la silice amorphe tandis que leurs vitesses de dissolution se placent entre celles du quartz et de la silice vitreuse et montrent une dépendance au pH similaire. A partir des données acquises par les mesures électrophorétiques et les titrages acido-basiques, un modèle de complexation de surface a été développé, suggérant l'existence des espèces de surface $>\text{SiOH}_2^+$, $>\text{SiOH}^0$ et $>\text{SiO}^-$. Ce modèle a été développé en accord avec les données sur le quartz (Dove, 1992 ; Duval et al., 2002) et la silice amorphe (Stumm, 1992 ; Dixit and Van Cappellen, 2002). Pour les pH supérieurs à 6, la vitesse de dissolution est proportionnelle à $\{>\text{SiO}^-\}^2$ ce qui suggère que le mécanisme de dissolution requiert est précédé de 2 étapes de déprotonation. De plus, les résultats montrent que la vitesse de dissolution des phytolithes de bambou atteint un minimum à $\text{pH} \approx 3$. Cette valeur est proche de celle mesurée dans les solutions interstitielles de l'horizon de sol acide de l'île de La Réunion dans lequel ont été collectés les phytolithes. Cela explique donc leur bonne préservation dans les sols de subsurface de cette région. Les phytolithes représentent par conséquent un important réservoir potentiel de silice dans les sols acides de régions tropicales et subtropicales.

Cette conclusion préliminaire amène donc à l'étude comparative sur la réactivité en solution aqueuse de phytolithes de plantes ayant des origines diverses mais étant tout de même représentatives des régions du globe.

L'application des mêmes techniques utilisées sur les phytolithes de bambou, mais sur des phytolithes extraits d'aiguilles d'arbres typiques des taïgas boréales (mélèze : *Larix gmelinii*), de feuilles d'orme de région tempérée (*Ulmus Laevis* Pall.), de fougères d'Océanie (*Dicksonia squarrosa*), de prêles (*Equisetum arvense*) caractéristiques des zones humides et bio-accumulatrices de silicium et enfin de quatre espèces d'herbes (*Agropyron fragile*, *Agropyron desertorum*, *Elytrigia repens* et *Festuca valesiaca*), a permis de constater qu'ils avaient tous des potentiels de surface, des solubilités et des réactivités en solutions aqueuses similaires. De plus, les vitesses de dissolutions de ces phytolithes, une fois normalisées à la masse, se révèlent toutes les mêmes dans toute la gamme de pH investiguée. Selon la production primaire ou le dépôt de litière (20 à 60 kg Si/ha/an, Blecker et al., 2006) et le rapport molaire Si :C dans la biomasse végétale (0.012 to 0.04, Conley, 2002), le flux de Si associé à la dissolution des phytolithes moins l'incorporation par les plantes va de 1.3 t/km²/an, pour les zones herbeuses, jusqu'à 6.5 t/km²/an pour les forêts. Ces valeurs sont comparables et même supérieures aux flux d'exportation de Si dans les bassins versants tempérés et tropicaux (0.5-2.0 t/km²/an, Oliva et al., 2003 ; Zakharova et al., 2005, 2007).

Même si Si est généralement précipité sous forme de phytolithes, de nombreuses plantes n'ont pas de phytolithes et contiennent pourtant de grandes quantités de silice diffuse dont l'importance jusqu'à présent a été considérée comme mineure par rapport à la silice sous forme d'opale (phytolithes).

Les résultats préliminaires obtenus suggèrent l'existence de 2 « pools » de Si dans la litière de plante (Frayse et al., 2006b) ce qui a amené à l'étude expérimentale de dégradation de litières de plantes pour mieux contraindre le cycle biogéochimique de Si dans les environnements terrestres.

Les résultats obtenus pour les dégradations à court et long terme en laboratoire de litières de plantes, révèlent des comportements similaires pour l'ensemble des litières de plantes étudiées (orme, mélèze, pin, bouleau, fougère et prêle) suggérant des mécanismes similaires responsables du relargage de Si et de Ca à partir de la matrice organique. Les vitesses de relargage de Si normalisées à la masse pour les litières de prêles sont similaires à celles des phytolithes de cette plante ce qui suggèrent fortement que Si, présent sous la forme

de phases solides individuelles, n'est pas lié à la matière organique et par conséquent sa réactivité est entièrement contrôlée par la chimie des solutions aqueuses.

Le temps de résidence de la silice apportée par la litière dans les sols est similaire à celui des phytolithes et de l'ensemble des litières de plantes. La dissolution de la biomasse végétale, stockée dans les horizons de surface, par l'eau de pluie est capable de donner des concentrations en silice dissoute rencontrées dans les solutions interstitielles de sols et de produire les flux de Si mesurés dans des bassins versants boisés.

II. PERSPECTIVES

En perspectives, les résultats de ce travail permettront d'estimer, sur la base de la production primaire et des dégradations de litières mesurées dans cette étude, les vitesses de relargage de Si et de Ca des sols jusqu'aux rivières dans les bassins versants et le temps de résidence des litières dans les sols. Ces travaux à venir permettront de pouvoir modéliser rigoureusement le cycle biogéochimique du Si et par conséquent le cycle global de Si dans les environnements terrestres.

L'analyse d'autres éléments chimiques majeurs (Mg, K, Na, S), mais aussi les métaux en traces (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Ni) présents dans les solutions provenant de la dégradation des litières sera certainement intéressante à mener car cette étude nous permettra de définir le flux de tout les éléments chimiques issus de la dégradation des litières dans les premiers horizons des sols.

Afin d'apporter une meilleure application de la réactivité de litières étudiées en laboratoire, aux conditions naturelles, notamment en zone tempérée et boréale, il serait judicieux de regarder l'effet des cycles de congélation/décongélation sur la dégradation des litières, car par exemple, les litières d'épicéa, déposées majoritairement dans des zones enneigées et gelées à l'hiver, vont subir des cycles répétitifs de congélation/décongélation pouvant ainsi jouer un rôle important sur la dégradation de ces litières et par conséquent sur la libération des éléments chimiques par ces litières dans les solutions de sol.

Pour arriver à une meilleure pertinence des expériences « stériles » abiotiques menées dans le cadre de cette étude, aux conditions « microbiologiques » naturelles, une modélisation

de l'effet enzymatique sur les propriétés physico-chimiques des litières serait également intéressante à réaliser par l'ajout en l'occurrence de cellulase qui est une enzyme pouvant décomposer/digérer la cellulose qui est un glucide, polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux et en particulier de la paroi de leurs cellules.

Enfin, l'étude et la caractérisation des mécanismes de précipitation des phytolithes au sein des végétaux paraissent également nécessaires afin de mieux contraindre le recyclage du silicium par les plantes. Des essais préliminaires de précipitation de silice amorphe à 25°C en présence ou non de ligands organiques à pH fixé (pH = 7.5), que nous avons réalisés à l'université de géosciences d'Utrecht (Pays-Bas) en collaboration avec Dr. Thilo Behrends, démontrent une différence de vitesse de précipitation de silice en présence des ligands organiques qui sont capables de complexer la silice en solution (dulcitol, xylitol, mannitol), ce qui apparaît intéressant à approfondir.

Il est également possible qu'une étude des sèves des plantes contenant la silice pourra apporter des informations indispensables à la compréhension des mécanismes physico-chimiques responsables de la formation des phytolithes. Par exemple, nous avons prélevés au stade précoce de leur croissance des prêles sur les bordures de la rivière Garonne en amont de Toulouse et récupéré leur sève contenant après analyse près de 100-160 ppm de Si. Après quelques temps de stockage (~ 1 mois) de cette sève à 4°C, nous avons observé la formation d'un précipité que nous avons par la suite observé au Microscope Electronique à Balayage couplé à une analyse EDS et dont les résultats sont représentés sur la figure 35 suivante.

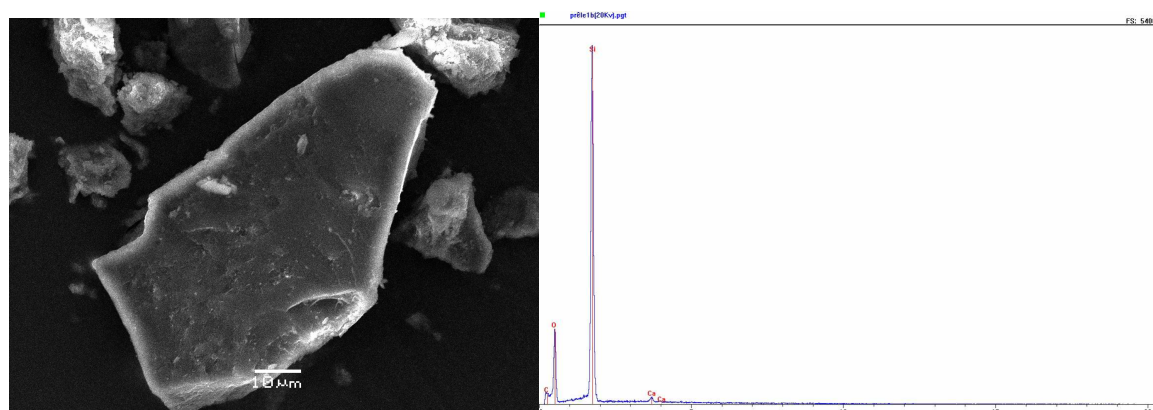


Figure 35. Microphotographie et spectre EDS du précipité de sève de prêle

Ce précipité ayant une morphologie similaire à celle des phytolithes de cette même plante (Figure 22, section I-B-7 du chapitre 1, représentée à nouveau sur la Figure 36 suivante) avec un spectre EDS révélant essentiellement la présence de silice, alors il paraît intéressant d'étudier cette sève pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation des phytolithes.

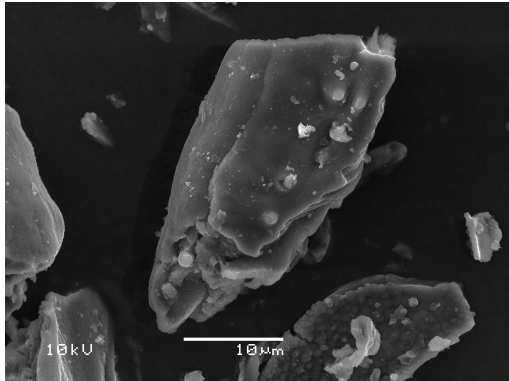


Figure 36. Microphotographie d'un phytolithe de prêle

Table des figures

Figure 1. <i>Equisetum arvense</i>	7
Figure 2. <i>Larix gmelinii</i>	7
Figure 3. <i>Nastus borbonicus</i>	7
Figure 4. <i>Ulmus Laevis</i> Pall	7
Figure 5. <i>Pinus laricio</i>	8
Figure 6. <i>Betula pubescens</i>	8
Figure 7. Cycle biogéochimique du silicium en milieu terrestre (Meunier et al., 2001)	9
Figure 8. Site d'échantillonnage des phytolithes de bambous (d'après Meunier et al., 1999)	12
Figure 9 A et B. Microphotographies des phytolithes de "sol"	13
Figure 10. Analyse thermique pondérale (DTG) des phytolithes de "sol"	15
Figure 11. Analyse thermique pondérale (DTG) de la silice amorphe Baker	15
Figure 12. Figure 12. Analyse infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT) des phytolithes de « sol » (spectre rose), des phytolithes « chauffés » (spectre vert) et des phytolithes attaqués à l'eau oxygénée H ₂ O ₂ (spectre bleu).....	16
Figure 13. Prêle au stade mature	18
Figure 14. Prêle au stade précoce	18
Figure 15. Géographie de la région sibérienne. Le site d'étude est le Poutorana, qui est repéré sur la carte par un cercle	19
Figure 16. Les mélèzes (<i>Larix Gmelinii</i>) dominant la végétation sur les pentes du mont Poutorana	20
Figure 17. Photographie représentant le feuillage du mélèze avant la chute des aiguilles en automne	20
Figure 18. Feuille d'orme blanc (<i>Ulmus laevis</i> Pall)	21
Figure 19. Localisation de la réserve naturelle d'Askania-Nova en Ukraine	21
Figure 20. Photographies des plantes étudiées, A/ <i>Agropyron fragile</i> ; B/ <i>Elytrigia repens</i> ; C/ <i>Agropyron desertorum</i> ; D/ <i>Festuca valesiaca</i>	22
Figure 21. Photographies de l'espèce <i>Dicksonia squarrosa</i> de Nouvelle-Zélande	23
Figure 22. <i>Equisetum arvense</i>	25
Figure 23. <i>Larix gmelinii</i>	25
Figure 24. <i>Ulmus laevis</i> Pall	25
Figure 25. <i>Agropyron fragile</i>	25
Figure 26. <i>Elytrigia repens</i>	25
Figure 27. <i>Agropyron desertorum</i>	25
Figure 28. <i>Festuca valesiaca</i>	25
Figure 29. <i>Betula pubescens</i>	26
Figure 30. <i>Pinus laricio</i>	26
Figure 31. Photographie du "zêtaphoremètre IV" Z4000 de CAD instrumentation	34
Figure 32. Photographie du titrateur automatique DL70ES de Mettler Toledo	36
Figure 33. Schéma du réacteur "mixed flow" utilisé dans cette étude	39
Figure 34. Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de vitesses de dissolution des phytolithes	40
Figure 35. Microphotographie et spectre EDS du précipité de sève de prêle.....	180
Figure 36. Microphotographie d'un phytolithe de prêle.....	181

Table des tableaux

Tableau 1. Pourcentage de Silicium en poids sec pour différentes espèces de plantes en fonction de leur taille (d'après Blecker et al., 2006)	9
Tableau 2. Types de phytolithes de bambous étudiés	14
Tableau 3. Récapitulatif des caractéristiques des phytolithes extraits dans ce travail	26
Tableau 4. Surfaces spécifiques de litières déterminées par adsorption de N ₂ (méthode BET)	28

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- Alexandre A., Meunier J.-D., Colin F., and Koud J. M. (1997) Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 677-682.
- Allison J.D., Brown D.S., and Novo-Gradac K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. U.S. EPA, Athens, GA, 106 p.
- Bartoli F. (1981) Le cycle biogéochimique du silicium sur roches acides. Application à deux systèmes forestiers tempérés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 187p.
- Bartoli F. (1983) The biogeochemical cycle of silicon in two temperate forest ecosystems. *Environ. Biogeochem. Ecol. Bull.* **35**, 469-476.
- Bartoli F. (1986) Les cycles biogéochimiques dans les écosystèmes forestiers tempérés. *Sci. Geol. Bull.* **39 (2)**, 195-209.
- Bartoli F., Souchier B. (1978) Cycle et rôle du silicium d'origine végétale dans les écosystèmes forestiers tempères. *Ann. Sci. For.* **78**, 187-202.
- Berner R.A., Lasaga A.C. and Garrels R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *Am. J. Sci.* **284**, 641-683.
- Blecker S.W., McCulley R.L., Chadwick O.A., Kelly E.F. (2006) Biological cycling of silica across a grassland bioclimesequence. *Global Biogeochem. Cycles* **20**, GB 3023, doi: 10.1029/2006GB002690.
- Conley D.J. (2002) Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochem. Cycles* **16 (4)**, 1121, doi: 10.1029/2002GB001894.

- Conley D.J., Schelske C.L. and Stoermer E.F. (1993) Modification of silica biogeochemistry with eutrophication in aquatic systems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **101**, 179-192.
- Datnoff L. E., Snyder G. H. and Korndörfer G. H. (2001) *Silicon in Agriculture, Stud. Plant Sci.* **8**, Elsevier Sci., New York.
- Derry L.A., Kurtz A.C. and Chadwick O.A. (2002) Ge/Si ratios as indicators of minerals and biogenic sources of silica in Hawaiian watersheds
- Derry L.A., Kurtz A.C., Ziegler K. and Chadwick O.A. (2005) Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature* **433**, 728-731.
- Dixit S. Van Cappellen P. and van Bennekom A.J. (2001) Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Mar. Chem.* **73**, 333-352.
- Dixit S. and Van Cappellen P. (2002) Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2559-2568.
- Dove P.-M. (1996) Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. *In: A.-F. White & S.L. Brantley, Eds., Chemical weathering rates of silica minerals. Rev. Mineral.* **31**, 235-290.
- Dove P.-M. and Crerar D. A. (1990) Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 955-970.
- Dove P.-M. and Elston S.-F. (1992) Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4147-4156.
- Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E., and Ehrhardt J.J. (2002) Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution

- interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2937-2945.
- Epstein E. (1994) The anomaly of silicon in plant biology. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **91**, 11-17.
- Epstein E. (1999) Silicon. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Molec. Biol.* **50**, 641-644.
- Frayse F., Cantais F., Pokrovsky O.S., Schott J., Meunier J.D. (2006) Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon. *J. Geochem. Explorat.* **88**, 202-205. (Extended Abstracts of the 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7), Aix-en-Provence, France, 23-27 August 2005).
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C.J. (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **159**, 3-30.
- Goyne K.W., Zimmerman A.R., Newalkar B.L., Komarneni S., Brantley S.L., Chorover J. (2002) Surface charge of variable porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents. *J. Porous Mat.* **9**, 243-256.
- Gun'ko V.M., I.F. Mironyuk, V.I. Zarko, E.F. Voronin, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, Y.M. Nychiporuk, N.N. Vlasova, P.P. Gorbik, O.A. Mishchuk, A.A. Chuiko, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya, S.V. Pakhovchishin, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janusz, A.V. Turov, R. Leboda (2005) Morphology and surface properties of fumed silicas. *J. Coll. Int. Sci.* **289**, 427-445.
- Jones J.B. and Segnit E.R. (1971) The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of Geological Society of Australia* **18**, 57-68.
- Kelly E.F. (1990) Methods for extracting opal phytoliths from soil and plant material: Fort Collins, Colorado State University Department of Agronomy, Internal Document, 10p.

- Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Salisbury J.W., and D'Aria D.M. (1997) Detection of surface hydroxyl species on quartz and feldspars using reflectance infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2193-2210.
- Kosmulski M., Maczka E., Janusz W. and Rosenholm J.B. (2002) Multiinstrument study of the electrophoretic mobility of quartz. *J. Coll. Interface Sci.* **250**, 99-103.
- Langer K. and Flörke O.W. (1974) Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm^{-1}) of opals and the role of "water" in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. *Fortschr. Miner.* **52**, 17-51.
- Li H.C. and De Bruyn P.L. (1966) Electrokinetic and adsorption studies on quartz. *Surface Sci.* **5**, 203-220.
- 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.
- Lucas Y., Luizao F.J., Chauvel A., Rouiller J. and Nahon D. (1993) The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of soils. *Science* **260**, 521-523.
- Mackenzie F.T. and Garrels R.M. (1966a) Chemical mass balance between rivers and oceans. *Am. J. Sci.* **264**, 507-525.
- Mackenzie F.T. and Garrels R.M. (1966b) Silica-bicarbonate balance in the ocean and early diagenesis. *J. Sed. Petrol.* **36**, 1075-1084.
- Markewitz D. and Richter D.D. (1998) The bio in aluminum and silicon geochemistry. *Biogeochemistry* **42**, 235-252.
- Meunier J.-D., Alexandre A., Colin F. et Braun J.-J. (2001) Intérêt de l'étude du cycle du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux. *Bull. Soc. géol. Fr.* **172**, 533-538.
- Meunier J.-D., Colin F. et Alarcon C. (1999) Biogenic silica storage in soils. *Geology* **27**, 835-838.

- Mulholland S.C. and Rapp G.Jr. (1992) A morphological classification of grass silica-bodies, in Rapp G.Jr. and Mulholland S.C. (eds.), *Phytolith Systematics: Emerging Issues: Advances in Archaeological and Museum Science I*, Plenum Press, New York, 65-89.
- Oelkers E.H., Golubev S.V., Charait C., Pokrovsky O.S., Schott J. (2007) The surface chemistry of multi-oxide silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B. (2003) Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.* **202**, 225-256.
- Parr J.F., Lentfer C.J. and Boyd W.E. (2001) A comparative analysis of wet and dry ashing techniques for the extraction of phytoliths from plant material. *Journal of Archaeological Science* **28**, 875-886.
- Parr J.F., Dolic V., Lancaster G. and Boyd W.E. (2001) A microwave digestion for the extraction of phytoliths from herbarium specimens. *Review of Palaeobotany and Palynologie* **116**, 203-212.
- Piperno D.R. (1988) *Phytolith. An archaeological and geological perspective*. Academic Press, London, 280 pp.
- Pokrovsky O.S., Savenko V.S. (1992) Experimental determination of magnesium activity coefficient in seawater. *Oceanology* **32**, N6, 724-730.
- Pokrovsky O.S., Savenko V.S. (1996) The total activity coefficient of calcium in seawater. *Oceanology* **36**, N1, 50-53.
- Pokrovsky O.S., Schott J., and Thomas F. (1999) Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. I. A surface speciation model of magnesite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 863-880.
- Raven J.A. (1983) The transport and function of silicon in plants. *Biol. Rev.* **58**, 179-207.
- Rimstidt J.D. and Dove P.M. (1986) Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2509-2516.

- Robert D., Laroche J., Guervin C., Lecoq C. and Sauvanet A. (1973) Mise en place de la silice dans les cellules épidermiques de la feuille d'une Ptéridophyte : *Selaginella kraussiana*. II. Etude ultrastructurale. *Bull. Museum Hist. Nat.* **201**, 210-233.
- Sangster A.G. (1970) Intracellular silica deposition in mature and senescent leaves of *Sieglingia decumbens*. *L. Ann. Bot.* **34**, 557-570.
- Sillén L.G. (1961) The physical chemistry of sea water. *In*: M. Sears, Ed., *Oceanography*, Am. Assoc. Adv. Pub. **67**, 549-581.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons, New York, 428p.
- Van Cappellen P. and Qiu L. (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean, I, Solubility. *Deep Sea Res., part II* **44**, 1109-1128.
- Van Cappellen P. and Qiu L. (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean, II, Kinetics. *Deep Sea Res., part II* **44**, 1129-1149.
- Van Cappellen P., Dixit S. and van Beusekom J. (2002) Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochem. Cycles* **16**, 1075, doi: 10.1029/2001GB001431.
- Van der Wal A., Norde W., Zehnder A.J.B., and Lyklema J. (1997) Electrokinetic potential of bacterial cells. *Langmuir* **13**, 165-171.
- Walker J.C.G., Hays P.B., and Kasting J.F. (1981) A negative feed-back mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* **86**, 9776-9782.
- Watteau F., Villemin G., Burtin G., Ghanbaja J., Toutain F. (2001) Relation between silica and organic matter: An ultrastructural study. *In*: *Phytoliths: Application in Earth Science and Human History*, ed. J.D. Meunier, F. Colin. Rotterdam Neth.: Balkema.
- Wilson W.W., Wade M.M., Holman S.C., Champlin F.R. (2001) Status of methods for

- assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. *J. Microbiol. Methods* **43**, 153-164.
- Wollast R. and Mackensie F.T. (1983) The global cycle of silica. *In*: S.R. Aston, Ed., *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*, Academic press, San Diego, 39-76.
- Xu G., Zhang J., and Song G. (2003) Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. *Powder Technol.* **134**, 218– 222.
- Zakharova E.A., Pokrovsky O.S., Dupré B., Zaslavskaya M.B. (2005) Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chem. Geol.* **214**, 223-248.
- Zakharova E.A., Pokrovsky O.S., Dupré B., Gaillardet J., Efimova L.E. (2007) Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chem. Geol.* In press.

ANNEXE 1

Résultats préliminaires
sur la réactivité en phase aqueuse
de phytolithes et de litières de plantes



Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: Physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon

F. Fraysse^{a,*}, F. Cantais^a, O.S. Pokrovsky^a, J. Schott^a, J.D. Meunier^b

^a *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), UMR 5563, UR 154, CNRS-OMP-Université Paul Sabatier, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

^b *CEREGE, Europôle méditerranéen de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France*

Received 5 April 2005; accepted 19 August 2005
Available online 2 November 2005

Abstract

Quantification of silicon recycling by plants is hampered by the lack of physico-chemical data on reactivity of natural phytoliths and plant litter. In this study, we used an experimental approach for determining the silica release rates of phytoliths from tropical and temperate plants (bamboos, horsetails). Results are compared with litter degradation of horsetails and pine needles. Silica release rates suggest that the reactivity of phytolith surface does not depend on topology and geometry of local structures, and does not support the existence of preferential dissolution sites on surface. Litter degradation results suggest that the silica release rate is independent of cellulose hydrolysis that implies the presence of phytoliths in an “inorganic” pool not complexed with organic matter.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Phytoliths; Silica; Surface properties; Dissolution; Litter degradation

1. Introduction

Silicic acid is involved in many inorganic reactions on the earth's surface, but it is only recently that the importance of the biogenic cycle of silicon in terrestrial environments has been recognized (Meunier et al., 1999; Conley, 2002; Derry et al., 2005). Indeed, dissolved silicic acid in soil solutions, trapped by plant roots, precipitates in aerial tissues cells as micrometric opal particles called phytoliths. Afterwards these phytoliths are released during organic matter degradation in the litter horizon and finally can be transferred to deeper horizons or evacuated by aerial or hydrographi-

cal ways (Bartoli, 1981; Piperno, 1988). Alexandre et al. (1997) have shown that in Dimonika latosoils (Congo) the contribution of phytoliths to the flux of dissolved silica exported out of the weathering profile is 3 times higher than that of non-biogenic silicate minerals dissolution. An illustration of the important reservoir of silicon represented by phytoliths is given in Meunier et al. (1999, 2001) who described in the Reunion Island andosols, a 15 cm thick layer of biogenic silica formed after bamboo forest fires. Their results strongly suggest that the silicon recycling by plants should not be ignored during analysis of weathering processes. At the present time, however, quantification of this recycling is difficult due to the lack of physico-chemical data on the reactivity of natural phytoliths and plant litter. The aim of this work is to acquire this necessary information by performing laboratory

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 33 26 07; fax: +33 5 61 33 25 60.

E-mail address: fraysse@lmtg.obs-mip.fr (F. Fraysse).

experiment techniques using phytoliths and litter of various origins.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Four types of phytoliths have been investigated. Phytoliths from bamboo leaves (*Nastus borbonicus*), some from fresh bamboo leaves and other collected at a depth of 20 cm in M horizon of andosols developed on the tropical La Réunion Island around 745 years ago after intense forest fires (Meunier et al., 1999). The two other phytolith types are from fresh plants located in a temperate climate: horsetails (*Equisetum arvense*) collected along the Garonne banks near Toulouse (SW of France) and pine needles (*Pinus laricio*) collected from Breuil (north of France).

Soil bamboo phytoliths were sieved to separate the particles smaller than 50 μm from large plant debris. Horsetails phytoliths were extracted from plant material by dry ashing (Parr et al., 2000) to removed organic matter. The specific surface areas of soil bamboo and horsetail phytoliths were respectively 5.2 and 92.8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ as determined by N_2 multipoint adsorption using the B.E.T. method.

Fresh litters of horsetails (whole plant without roots) and pine needles were washed with Milli-Q ultrapure water, dried in a drying oven at 50 $^\circ\text{C}$ and ground during 3 min in an agate mill.

2.2. Phytoliths dissolution kinetics

Dissolution rates of phytoliths were measured in continuously stirred mixed flow reactors having a ~ 30 mL volume plunged in a thermostated water-bath at 25 $^\circ\text{C}$. In each reactor, from 0.2 to 0.5 g of phytoliths was agitated using magnetic stir plate and Teflon coated suspended stirbar. The solution left the reactor through a 2.5 μm pore size polypropylene filter (Millipore) mounted on a 47 mm diameter polypropylene filter holder. Solutions were injected in the reactor by a peristaltic pump allowing adjusting the flow rate between 0.1 and 1 mL/min. The ionic strength in solution was kept constant at 0.01 M (NaCl, NaOH and HCl) and pH ranged from 2 and 12.

The rate of phytoliths dissolution (R , $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$) was calculated as:

$$R = \frac{(C_{\text{out}} - C_{\text{in}}) \times Q}{m \times S} \quad (1)$$

where C_{out} and C_{in} represent silica concentrations in output and input fluids (mol/L), respectively, Q is the flow rate (L/s), m is the weight of phytoliths in the reactor (g) and S is the initial specific area of phytoliths (cm^2/g). A steady-state dissolution rate as indicated by a constant output Si concentration was obtained after 8 h to 3 days depending on the flow rate. Examples of steady-state attainment are presented in Fig. 1 A and B, for bamboo and horsetails phytoliths, respectively, where the outlet Si concentration is plotted as a function of elapsed time. It can be seen that, after 3–10 days of reaction time, outlet Si concentration remains constant within $\pm 10\%$ which is considered as the final steady-state condition used to calculate the rates.

2.3. Litter degradation experiments

Experiments of litter degradation were performed in 0.01M HCl, NaCl and NaOH solutions with dry material. Litter suspensions of 8 g/L were prepared in sterile polypropylene vials and kept in air thermostat chamber at 25 ± 0.5 $^\circ\text{C}$ and 40 ± 0.5 $^\circ\text{C}$. The reaction progress was monitored by measuring dissolved silica concentration and dissolved organic carbon (DOC) as a function of time. In each sample, pH was measured;

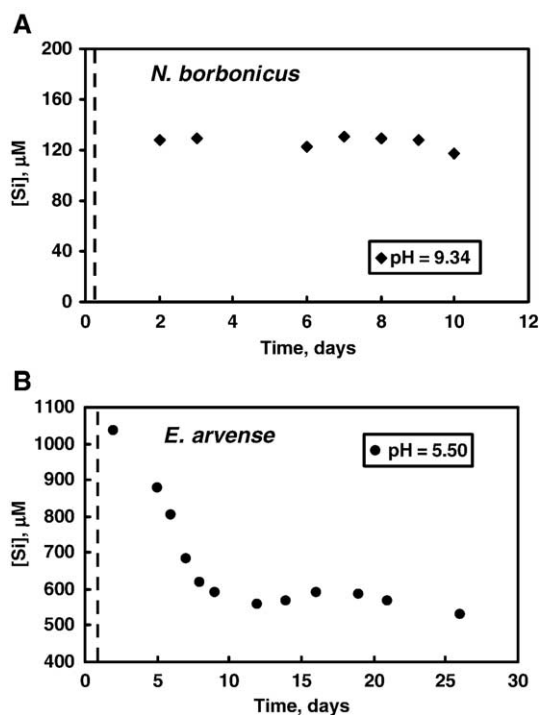


Fig. 1. Examples of steady state attainment for outlet Si concentration in the mixed-flow reactor as a function of time and pH of 9.34 for bamboo phytoliths (A) and 5.50 for horsetails phytoliths (B).

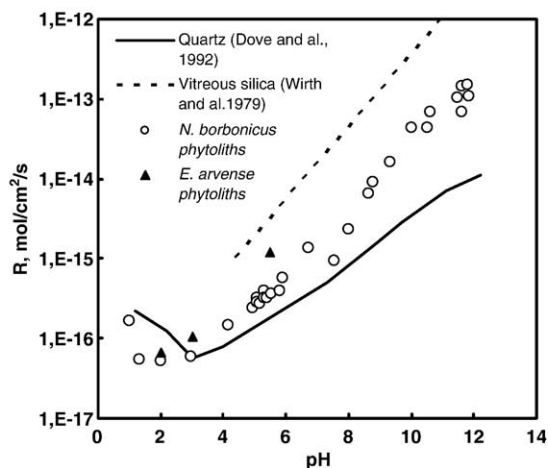


Fig. 2. Dissolution rates of bamboo (*N. borbonicus*) and horsetails (*E. arvense*) phytoliths as a function of pH measured in mixed-flow reactor at 25 °C, $I=0.01$ M for $2 \leq \text{pH} \leq 12$ and $I=0.1$ M for $\text{pH} < 2$. Symbols, experimental data: straight line, rates of quartz (Dove and Elston, 1992); dashed line, rates of vitreous silica (Wirth and Gieskes, 1979).

suspension was centrifuged during 10 min at $1500 \times g$ and filtered through a $0.22 \mu\text{m}$ cellulose ester membrane before analysis. The dissolution rate was calculated from the slope of $[\text{Si}]$ -time dependence using the equation

$$R = \left(\frac{d[\text{Si}]}{dt} \right) / m \quad (2)$$

where m is mass of dry material in g/L.

The reaction time used to calculate R varied from 2 to 4 weeks.

2.4. Analytical methods

Solution pH was measured using a combination glass electrode (Mettler Toledo) calibrated with NIST buffers (pH 4.01, 6.865, 9.18 at 25 °C). Precision of pH measurements was ± 0.005 units. Aqueous silica concentration was determined using the molybdate blue method with an uncertainty of 2% and a detection limit of $7 \cdot 10^{-7}$ M with a Technicon Autoanalyser II. The dissolved organic carbon (DOC) was determined using SHIMADZU ASI 5000A-TOC 5000 auto-analyser with an uncertainty of 3% and a detection limit of 0.1 mg/L.

3. Results and discussion

3.1. Phytolith dissolution kinetics

Results for fresh bamboo phytoliths silica release rates (not presented here) are similar to that of soil

bamboo phytoliths. Silica release rates for bamboo and horsetails phytoliths as a function of pH are illustrated in Fig. 2. For comparison, rates for quartz and vitreous silica reported by Dove and Elston (1992) and Wirth and Gieskes (1979), respectively are also given in this figure. In strongly acidic solutions ($\text{pH} < 2$), rates increase with an increase of a_{H^+} . At $2 \leq \text{pH} \leq 3-4$, the rates are independent of pH and exhibit a minimal value of $5 \cdot 10^{-17}$ mol/cm²/s. At pH from 4 to 12, rates increase with pH with a slope close to 0.33 similar to that of quartz and amorphous silica. No significant differences in the B.E.T. surface-normalized dissolution rates of bamboo and horsetails phytoliths were observed. Because the specific surface areas of bamboo and horsetails phytoliths are remarkably different (5.2 and 92.8 m²/g,

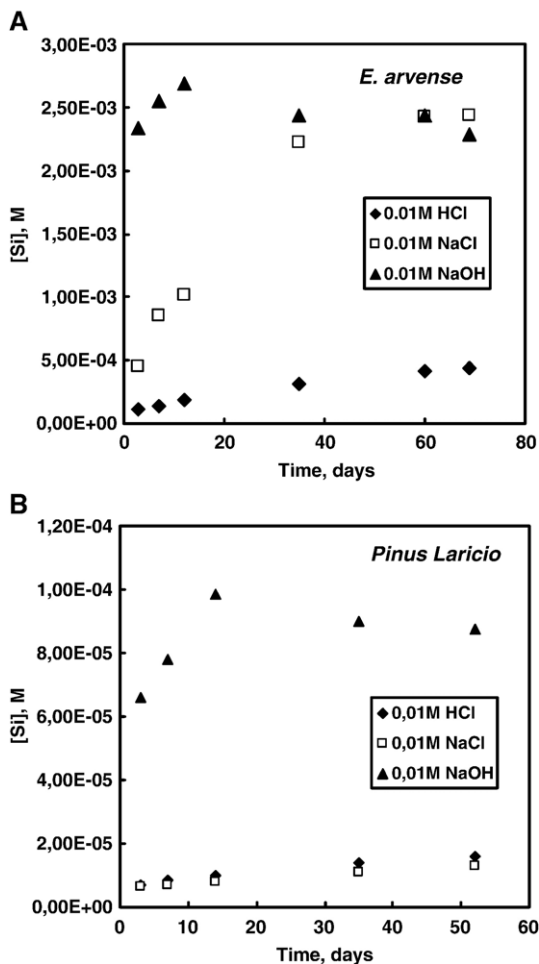


Fig. 3. Si concentration as a function of time during litter degradation of horsetails (*E. arvense*, A) and pine needles (*Pinus laricio*, B) in acidic, neutral and basic conditions with $I=0.01$ M.

Table 1
Silica release rates as a function of temperature and pH for 2 types of plants

Litter	T (°C)	R, mol/g/day	
		pH=2 ± 0.2	pH=6 ± 0.5
Pine needles	25	2.50E-08	1.25E-08
	40	6.25E-08	7.50E-08
Horsetails	25	6.24E-07	6.60E-06
	40	1.25E-06	1.25E-05
Flow-through horsetail phytoliths	25	9.80E-08	1.22E-06

respectively), this result suggests that the reactivity of phytoliths surface does not depend on topology and geometry of local structures, and does not support the existence of preferential dissolution sites on the surface.

3.2. Litter degradation

Results of litter degradation of horsetails and pine needles in batch experiments are illustrated in Fig. 3 A and B where the Si concentrations in solution are plotted as a function of time for acidic, neutral and basic conditions at 25 °C. Results show that the release of Si is the fastest in basic conditions and the slowest in acidic conditions but also that the release of Si is ~30 times higher for litter degradation of horsetails than pine needles. The dissolution rates expressed in mol/g/day are listed in Table 1. In the course of litter dissolution experiments, DOC concentration remains constant being the lowest in neutral (~100 mg/L) and the highest in acidic and basic solutions (200 ± 50 mg/L) and are similar for the 2 types of litter. This suggests that the silica release rate is independent on DOC originated from cellulose hydrolysis. This observation suggests the presence of phytoliths in pure “inorganic” pool not complexed with organic matter. The activation energy (E_a) of Si release from plant litter is equal to 32 ± 2 kJ/mol for horsetails and 44 ± 2 kJ/mol for pine needles.

4. Concluding remarks

Our results show that the surface-normalized dissolution rates of phytoliths from bamboo and horsetail are similar despite of their different origin. This would open the possibility of using these values for predicting the reactivity of phytoliths from other plants providing the specific surface areas are known. Preliminary experiments of plant litter degradation revealed similar behaviour for grass (horsetail) and pine needles suggesting similar mechanisms responsible for release of Si from organic matrix. Organic matter-free, weight-normalized Si release rate for horsetail litter is similar to that of phytoliths of this plant. This strongly suggests that the major part of Si released in solution during litter degradation is originated from phytoliths and not from the organic matrix.

References

- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Colin, F., Koud, J.M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 677–682.
- Bartoli, F., 1981. Le cycle biogéochimique du silicium sur roches acides. Application à deux systèmes forestiers tempérés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 187p.
- Conley, D.J., 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16 (4), 1121, doi:10.1029/2002GB001894.
- 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, 728–731.
- Dove, P.-M., Elston, S.-F., 1992. Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: analysis of existing data and a rate model for 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4147–4156.
- Meunier, J.-D., Colin, F., Alarcon, C., 1999. Biogenic silica storage in soils. *Geology* 27, 835–838.
- Meunier, J.-D., Alexandre, A., Colin, F., Braun, J.-J., 2001. Intérêt de l'étude du cycle du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 172, 533–538.
- Parr, J.F., Lentfer, C.J., Boyd, W.E., 2000. A comparative analysis of wet and dry ashing techniques for the extraction of phytoliths from plant material. *J. Archaeol. Sci.* 28, 875–886.
- Piperno, D.R., 1988. *Phytolith. An Archaeological and Geological Perspective*. Academic Press, London. 280 pp.
- Wirth, G.S., Gieskes, J.M., 1979. The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media. *J. Coll. Int. Sci.* 68, 492–500.

Thèse présentée par : Fabrice FRAYSSE
Directeurs de thèse : Oleg POKROVSKY
Jean-Dominique MEUNIER

Cycle biogéochimique du silicium dans les environnements superficiels continentaux : Impact des plantes terrestres

Cette étude expérimentale a consisté dans un premier temps en la caractérisation de la réactivité et des propriétés physico-chimiques de microparticules d'opales biogènes appelées phytolithes, pour plusieurs espèces de plantes terrestres provenant de milieux différents. Pour ce faire, une approche combinant plusieurs techniques complémentaires telles que, mesures de solubilité, cinétiques de dissolution, mesures électrophorétiques et titrages acido-basiques, a été menée sur ces phytolithes ce qui a permis de mieux quantifier le cycle biogéochimique du silicium (Si) à travers les plantes terrestres. Dans un second temps et afin de mieux contraindre ce cycle biogéochimique, cette étude a aussi porté sur les interactions de litières de plantes terrestres avec les solutions aqueuses en combinant cette fois des expériences de dégradation de litières dans des réacteurs fermés et dans des réacteurs à circulation. Les résultats démontrent une très forte réactivité des phytolithes et des litières de plantes vis-à-vis du relargage de Si, qui sont au minimum de un à deux ordres de grandeur plus élevés que les minéraux. La quantification du contrôle des phytolithes et des litières de plantes sur le relargage de Si à partir de ces réservoirs solides, démontre la possibilité d'un fort impact des plantes sur le cycle biogéochimique du silicium dans la plupart des environnements terrestres.

Mots clés : phytolithe, litière, silicium, cycle biogéochimique, solubilité, vitesse de dissolution, électrophorèse, dialyse

The aim of this experimental study is, in a first time, the characterization of reactivity and physico-chemical properties of micrometric biogenic opals called phytoliths for several terrestrial plants species from different environments. In this regard, several complementary techniques were used, such as solubility measurements, dissolution kinetics, electrophoretic measurements and potentiometric titrations, that allowed better constraining the acid-base surface reactions and thermodynamic and kinetic parameters of phytoliths interactions with aqueous solutions. In the second part of this work, we studied terrestrial plant litter interaction with aqueous solutions via litter degradation experiments in batch and mixed-flow reactors. Obtained results demonstrated high aqueous reactivity of both phytoliths and plant litter that exceeds dissolution rate of common soil minerals by 1-2 orders of magnitude. Quantitative evaluation of plant litter and phytoliths control on Si release from these solid reservoirs demonstrates strong possible impact of plants on biogeochemical cycle of silicon in almost all terrestrial environments.

Key words: phytolith, litter, silicon, biogeochemical cycle, solubility, dissolution rate, electrophoresis, dialysis