

**LE CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU SOUFRE DANS UNE FORÊT BORÉALE DE
CONIFÈRES**

Thèse présentée
comme exigence partielle
du grade Philosophiae Doctor (Ph. D.)

par

Daniel Houle

Institut national de la recherche scientifique, INRS-Eau
2800, rue Einstein, Case postale 7500, SAINTE-FOY (Québec), G1V 4C7

RÉSUMÉ

Cette étude vise à caractériser le cycle biogéochimique du soufre (S) dans une forêt boréale de conifères située sur le bassin versant du lac Laflamme. Les principaux réservoirs de soufre (S) ont d'abord été quantifiés dans les sols et la biomasse aérienne. La quantité totale de S présente dans l'écosystème est de $1395 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, 98% se situant dans les sols, les horizons minéraux constituant à eux seuls 89% du total. Le S organique est dominant dans les sols, les arbres (troncs, branches+feuilles, racines) et les débris végétaux tombant du couvert forestier, représentant entre 77 et 99% du S total. Dans les différents horizons (LFH, Ae, Bhf, Bf et C), les pourcentages de S lié au carbone, d'ester sulfates et de S-SO₄ varient respectivement de 51 à 68%, de 29 à 37% et de 1 à 14%. Ces trois formes de S contiennent respectivement 57, 33 et 10% du S total présent dans l'ensemble des horizons. La majorité du S-SO₄ total (82%) est présent dans la phase adsorbée.

La possibilité que la désorption du SO₄ puisse être à l'origine des pertes de S-SO₄ nettes ($5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$) observées au bassin du lac Laflamme entre 1982 et 1991 a été examinée. Les concentrations de SO₄ dans la solution de sol sont fortement tamponnées quand la solution s'écoule à travers l'horizon Bf. Dans cet horizon, les réactions d'échange du SO₄ entre les phases adsorbée et soluble sont très rapides parvenant à l'équilibre en quelques heures et la majeure partie ($\approx 60\%$) du SO₄ adsorbé peut être récupérée par 5 extractions successives à l'eau déminéralisée. Ces observations et la présence d'un important réservoir de S-SO₄ adsorbé dans l'horizon Bf ($113 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) comparé aux dépôts humides annuels de S-SO₄ ($7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), suggèrent

que les réactions d'adsorption et de désorption du SO_4 contrôlent les concentrations de SO_4 dans l'horizon Bf à court terme. Pour évaluer la possibilité que la désorption du SO_4 soit responsable des pertes nettes de S- SO_4 du bassin à long-terme, une isotherme de Langmuir (pour l'horizon Bf) a été utilisée pour calculer la résilience du bassin à des changements de dépôts de S- SO_4 . Les résultats indiquent que le bassin devrait s'ajuster rapidement (en moins de 4 ans) à des changements de dépôts de S- SO_4 . La désorption du SO_4 ne peut donc expliquer à elle seule les pertes nettes de S à long-terme. D'autres possibilités, dont une sous-estimation des dépôts secs et l'altération de minéraux contenant du S apparaissent peu probables. Ces résultats suggèrent une perte nette de S- SO_4 à partir des réservoirs de S organique ($1230 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) présents dans les sols du bassin.

Les taux d'incorporation de SO_4 et de minéralisation des réservoirs de S organique ont été mesurés dans les horizons LFH, Ae, Bhf, Bf et C en utilisant le $^{35}\text{SO}_4$. Les échantillons de LFH ont incorporé de 23 à 77% du $^{35}\text{SO}_4$ ajouté pendant des incubations de durées variables (2 à 11 jours). Les quantités incorporées ont augmenté avec la température et avaient tendance à plafonner à la fin des incubations de longue durée (11 jours). À l'exception d'un échantillon de l'horizon Bhf lors d'une incubation de 12 jours, les sols minéraux ont incorporé < 15-20% du $^{35}\text{SO}_4$ ajouté, les quantités incorporées n'augmentaient plus après 2 jours d'incubation. La stabilisation de l'incorporation et de l'activité spécifique du SO_4 en solution suggère qu'un équilibre isotopique est rapidement atteint dans les horizons minéraux. Un modèle de premier ordre à deux compartiments (SO_4 et S organique), supposant que les réactions d'incorporation et de minéralisation se déroulent simultanément, s'est révélé adéquat pour décrire les cinétiques

d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$. Les constantes de vitesses d'incorporation et de minéralisation et les concentrations de SO_4 en solution (en supposant un équilibre isotopique) ont permis d'estimer que la taille des réservoirs organiques actifs dans l'ensemble du profil de sol, représentait moins de 1% du S organique total. Les concentrations moyennes de S organique soluble (SOS) dans les percolats (récoltés *in situ*) s'échappant des horizons LFH, Bhf et Bf étaient respectivement de 334, 282 et 143 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. En supposant que la diminution du SOS correspondait aux quantités adsorbées dans les horizons B, nous avons estimé que 12 800 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de S organique auraient pu être formés depuis la dernière glaciation soit environ 10 fois les quantités observées actuellement dans les horizons B. A partir de l'ensemble de ces observations, nous suggérons que les réservoirs de S organique présents dans les sols forestiers sont en grande partie formés par l'adsorption de SOS originant de la décomposition incomplète de la litière dans la couverture morte et que leur pouvoir d'incorporer directement le S d'origine atmosphérique est quasi inexistant à l'exception de la fraction (<1%) active probablement composée de microorganismes. Malgré leur nature réfractaire, ces réservoirs peuvent cependant se dégrader lentement sous l'action des microorganismes et ainsi participer aux exportations de SO_4 du bassin.

AVANT-PROPOS

Le présent document est structuré selon le modèle de thèse "par article" suggéré à l'INRS. Ce document est constitué d'une synthèse générale en français qui reprend les points les plus importants de la recherche et de 3 articles dans leur version originale:

Houle, D., et R. Carignan. 1992. Sulfur speciation and distribution in soils and aboveground biomass of a boreal coniferous forest. *Biogeochemistry* 16: 63-82.

Houle, D., et R. Carignan. 1995. Role of SO_4 adsorption and desorption in the long-term S budget of a coniferous catchment on the Canadian Shield. *Biogeochemistry*. 28:161-182.

Houle, D., et R. Carignan. 1995. Dynamique des réservoirs de S organique dans les sols du bassin versant du lac Laflamme. (en préparation)

TABLES DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
AVANT-PROPOS	vii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xiii
CHAPITRE 1: SYNTHÈSE GÉNÉRALE	1
INTRODUCTION	1
MÉTHODES	7
RÉSULTATS ET DISCUSSION	10
QUANTIFICATION ET SPÉCIATION DES RÉSERVOIRS	10
RÉACTIVITÉ DES RÉSERVOIRS DE S-SO ₄ ADSORBÉ	22
RÉACTIVITÉ DES RÉSERVOIRS DE S ORGANIQUE	32
CONCLUSION	42
RÉFÉRENCES	45
CHAPITRE 2. Article 1: Sulfur speciation and distribution in soils and aboveground biomass of a boreal coniferous forest	53

CHAPITRE 3. Article 2: Role of SO_4 adsorption and desorption in the long-term S
budget of a coniferous catchment on the Canadian Shield 93

CHAPITRE 4. Article 3: Dynamique des réservoirs de soufre organique dans le bassin
versant du lac Laflamme 134

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Relations entre les dépôts de S et la contribution du S lié au carbone et des esters sulfates au S total dans les couvertures mortes de différents sites	18
Figure 2. Relations entre le S organique et le S-SO ₄ et les entrées en S à différents sites forestiers	19
Figure 3. Relation entre les concentrations de S total dans les couvertures mortes et les entrées en S à différents sites forestiers	20
Figure 4. Évolution temporelle des concentrations moyennes de SO ₄ (\pm écart-type, n= 1 à 7) dans les solutions de sol récoltées à l'aide de lysimètres sans tension (A) et avec tension (B) aux quadrats 1 et 2.	23
Figure 5. Évolution temporelle des concentrations moyennes de SO ₄ (\pm écart-type, n= 1 à 7) dans les solutions de sol récoltées à l'aide de lysimètres sans tension (A) et avec tension (B) aux quadrats 3 et 4, et dans l'eau de fonte (C) récoltée à proximité du quadrat 3 pendant la fonte des neiges du printemps 1989.	24
Figure 6. Écoulement (ligne pointillée) et concentration de SO ₄ (ligne pleine) hebdomadaire à l'exutoire du lac Laflamme de 1982 à 1992.	26
Figure 7. Prédiction de la concentration de SO ₄ à l'exutoire (ligne pleine) en fonction de divers scénarios de dépôts de S-SO ₄	27
Figure 8. Concentrations de SO ₄ moyennes annuelles observées (cercle) et prédites (ligne pleine) à l'exutoire du lac Laflamme.	29
Figure 9. Cinétiques d'incorporation (cercle) du ³⁵ SO ₄ en fonction de la température dans l'horizon LFH.	34
Figure 10. Cinétiques d'incorporation du ³⁵ SO ₄ en fonction de la température dans les horizons minéraux.	36
Figure 11. Concentration de ³⁵ SO ₄ (cpm.l ⁻¹) et activité spécifique du SO ₄ dans les solutions de sols récoltées par centrifugation dans les horizons minéraux (Ae, Bhf, Bf et C) à 1° et 10°.	37
Figure 12. Schéma du cycle global du S au bassin versant du lac Laflamme.	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Distribution du S dans les différents réservoirs du bassin du lac Laflamme.	11
Tableau 2. Caractéristiques générales des sols du bassin et concentrations des différentes formes de S (moyenne \pm écart-type, n=13).	13
Tableau 3. Coefficients de corrélation (Pearson) entre le contenu en C et les différentes formes de S.	15
Tableau 4. Concentrations de SO ₄ (\pm écart type, n=2) dans les solutions de sol récoltées par centrifugation.	33
Tableau 5. Constantes (\pm erreur standard, SE) d'incorporation du SO ₄ (k ₁) et de minéralisation (k ₋₁) des réservoirs de S organique, temps (TR) de renouvellement des réservoirs (en supposant que tout le réservoir est échangeable), et taille des réservoirs de S activement impliqués dans les échanges en S.	39

CHAPITRE 1: SYNTHÈSE GÉNÉRALE

INTRODUCTION

De forts dépôts atmosphériques de S d'origine anthropique ont été observés dans plusieurs régions du globe ces dernières décennies. Ces dépôts sont en grande partie responsables du phénomène des précipitations acides dont les effets sur les écosystèmes forestiers et les eaux de surface ont reçu beaucoup d'attention. Étant donné que les rivières et les lacs sont principalement nourris par des eaux en provenance de leur bassin versant, la qualité de leurs eaux dépend fortement des interactions entre les précipitations et les écosystèmes forestiers qui les entourent.

A cet effet, plusieurs auteurs (Seip 1980; Galloway et al. 1983; Reuss et Johnson 1985) ont soulevé le rôle important que joue le SO_4 dans la solution de sol en agissant comme transporteur des complexes d'Al, des cations basiques et des ions hydrogène vers les eaux de surface. Une compréhension approfondie des mécanismes agissant sur la mobilité du SO_4 ainsi qu'une connaissance détaillée de la taille et de la spéciation des réservoirs de S présents dans les écosystèmes forestiers apparaissent donc essentiels pour prédire les effets des dépôts de S sur les sols et les eaux de surface.

L'incorporation sous forme de S organique (David et al. 1982; Swank et al. 1984) et l'adsorption sur des oxydes de fer et d'aluminium (Galloway et al. 1983; Johnson et Todd 1983;

Fuller et al. 1985), sont les principaux mécanismes qui peuvent retenir le SO_4 dans les sols, prévenant ainsi le lessivage de cations tout en générant de l'alcalinité. Inversement, la minéralisation du S organique et la désorption du SO_4 génèrent de l'acidité et contribuent au transport des cations vers les eaux de surface.

Plusieurs études réalisées *in situ* (Strickland et al. 1985; Watwood et Fitzgerald 1988) et en laboratoire (Schindler et al. 1986; Fitzgerald et al. 1982; Watwood et Fitzgerald 1988; Swank et al. 1984) ont montré que l'incorporation de $^{35}\text{SO}_4$ sous forme d'ester sulfate et de S lié au carbone est importante dans divers sols forestiers. Freney (1979), Strickland et Fitzgerald (1984) et Fitzgerald et al. (1983) ont démontré que les microorganismes sont directement impliqués dans les processus d'immobilisation et de minéralisation du S. D'autres auteurs (Foster 1989; MacDonald et al. 1995) ont montré que les réservoirs de S organique présents dans des échantillons d'horizons de surfaces et de couvertures mortes avaient de grands potentiels de minéralisation qui augmentaient avec la température. En plus d'être activement impliqués dans la dynamique du S, les réservoirs organiques constituent de 75 à 90% du S total séquestré dans les écosystèmes forestiers et peuvent contenir de 100 à 200 fois la charge de S- SO_4 annuelle apportée par les dépôts atmosphériques (Watwood et al. 1986; Mitchell et al. 1986; Schindler et al. 1986; Autry et al. 1990). En se basant sur la taille des réservoirs de S organique, certains auteurs (Strickland et al. 1986; Autry et al. 1990) supposent que l'incorporation du SO_4 jouerait un rôle plus important que l'adsorption du SO_4 pour accumuler le S dans les écosystèmes forestiers, du moins à long terme. D'autres auteurs (McLaren et al. 1985; Schindler et Mitchell 1987; Mitchell et al. 1989) suggèrent que les réservoirs de S

organique dans les sols minéraux sont très stables et que seulement une faible proportion (<10%) peut être impliquée dans des réactions d'immobilisation et de minéralisation à court terme. Il existe donc encore considérablement d'incertitude quant à la réactivité réelle de ces réservoirs.

Dans les sols forestiers, le S lié au carbone constitue la forme de S la plus abondante suivi des esters sulfates et du S-SO₄ (adsorbé+soluble) (Watwood et al. 1986; Mitchell et al. 1986; Schindler et al. 1986, Autry et al. 1990). L'identification des formes de S organique est quelque peu opérationnelle (Landers et al. 1983). La fraction du S réductible à l'acide iodhydrique comprend les esters sulfates et le S-SO₄. On définit la fraction "S lié au carbone" comme la portion de S non-réductible à l'acide iodhydrique, cette fraction étant obtenue en soustrayant la portion réductible par l'acide iodhydrique de la mesure du S total. La portion "S lié au carbone" peut être davantage caractérisée, par la méthode d'extraction au nickel de Raney, qui est censée extraire les acides aminés. La différence entre le S lié au carbone et la fraction présumément constituée d'acides aminés serait composée de sulfonates (C-SO₃) (Strickland et al. 1986).

Les réservoirs de S-SO₄ (adsorbé + soluble) présents dans les sols forestiers sont généralement beaucoup plus petits que les réservoirs de S organique. Ils sont cependant très réactifs et l'adsorption est largement reconnue comme étant un facteur majeur influençant la capacité de rétention du SO₄ dans les sols forestiers (Johnson et Todd 1983; Fuller et al. 1985). Le SO₄ peut s'adsorber dans les sols par l'entremise de forces électrostatiques ou de liens covalents principalement sur des oxydes de fer et d'aluminium (Johnson et Todd 1983; Fuller et al. 1985).

Les réactions d'adsorption et de désorption du SO_4 sont rapides parvenant à l'équilibre en quelques heures (Chao et al. 1962; Rajan 1978; Courchesne et Hendershot 1990).

La capacité de rétention du SO_4 des sols de l'Amérique du Nord semble être reliée à leur capacité d'adsorption. En effet les sols du Sud-Est, principalement des ultisols avec de grandes capacités d'adsorption, retiennent dans certains cas, plus de la moitié des dépôts de S alors que les sols du Nord-Est, principalement des spodosols avec de faibles capacités d'adsorption, perdent du S ou semblent être en état stationnaire face aux dépôts (Rochelle et al. 1987). Selon Galloway et al. (1983), la capacité d'adsorption des sols est reliée à leur âge. Ainsi les sols jeunes devraient être moins efficaces pour retenir le SO_4 que les sols plus âgés. Rochelle et al. (1987), en se basant sur ces considérations, expliquent avec un certain succès les différences régionales dans la rétention du SO_4 , par la limite de l'extension de la dernière glaciation (Wisconsin).

De façon générale, la présente recherche a pour but d'approfondir les connaissances relatives à la dynamique du S dans les écosystèmes forestiers et vise plus particulièrement à décrire le cycle du S dans le bassin versant du lac Laflamme situé à 80 km au nord de la ville de Québec. Des bilans de masse réalisés par Environnement Canada (Couture 1994), ont montré que ce bassin a perdu en moyenne $5 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ de S- SO_4 chaque année entre 1981 et 1992. Généralement, les raisons invoquées pour expliquer les pertes de SO_4 observées à d'autres bassins versants, incluent l'absence de mesure de dépôts secs, ainsi que des processus internes au bassin dont l'altération de minéraux riche en S, la désorption du SO_4 et la minéralisation des réservoirs de

S organique (Mitchell et al. 1986; Rochelle et al. 1987; Mitchell et al. 1992). Au lac Laflamme, les dépôts secs devraient constituer $\approx 40\%$ des dépôts totaux pour expliquer les pertes de S-SO₄ observées. Selon des mesures effectuées à ce site, les dépôts secs composent seulement $\approx 15\%$ des dépôts totaux (Barrie et Sirois 1986). De plus, en raison de la faible abondance géochimique du S dans les sols granitiques (Krauskopf 1967) présents dans le bassin du lac Laflamme, l'altération apparaît une source de S peu probable. Ces considérations suggèrent que les pertes de S originent de la désorption du SO₄ et/ou de la minéralisation du S organique.

Ces deux possibilités apparaissent plausibles. Il est bien connu que l'adsorption du SO₄ est un processus qui dépend de sa concentration en solution. Suite aux réductions des dépôts de S observées les 10 ou 15 dernières années en Amérique du Nord (Hedin et al. 1987; Driscoll et al. 1989; Dillon et Lazerte 1992), une partie du S-SO₄ adsorbé pourrait se désorber en réponse à une concentration de SO₄ décroissante dans la solution de sol. Ainsi, le bassin du lac Laflamme serait possiblement dans une période de rétablissement, pendant laquelle il se remettrait peu à peu en équilibre avec les dépôts actuels. Il est aussi possible que des tendances à moyen et long terme de la température, de l'hydrologie, des dépôts atmosphériques de N et de la santé des peuplements forestiers aient affecté les taux de minéralisation des réservoirs de S organique. Dans un cas comme dans l'autre (désorption ou minéralisation), les pertes de S-SO₄ s'accompagneront du relargage des cations et des ions hydrogène en solution (Galloway et al. 1983; Reuss et Johnson 1985) mitigant la récupération des eaux de surface attendue à la suite des réductions des émissions de S.

6

L'objectif de la présente recherche est donc d'identifier et de caractériser les processus qui influencent la dynamique du S dans le bassin versant du Lac Laflamme et d'identifier la source de SO_4 excédentaire apparemment située dans le bassin. La réalisation de cet objectif peut se diviser en trois grandes étapes: 1- Quantification et identification des formes de S présentes sur l'ensemble du bassin versant, 2- Détermination de la réactivité des réservoirs de SO_4 adsorbé et 3- Détermination de la réactivité des réservoirs de S organique. Ces 3 points sont abordés dans les sections suivantes.

MÉTHODES

Description du site

Le bassin versant du lac Laflamme (68.4 ha) est situé à 80 km au nord de la ville de Québec (47°17' N, 71°14' O, 777-844 m au dessus du niveau de la mer). Le peuplement forestier est composé à 90% de sapin baumier (*Abies balsama*) et à 10% de bouleau blanc (*Betula papyrifera*). Le type de sol présent sur le bassin est un podzol ferro humique orthique. L'épaisseur des dépôts meubles varie de 0.1 m au sommet du bassin à 15 m sous le lac. La roche mère est constituée de gneiss charnockitique, comprenant du granite, du gabbro et de la mangérite. Entre 1981 et 1992, le bassin a reçu des précipitations moyennes de 1 300 mm (33% en neige), dont le pH et la concentration moyenne en S-SO₄ (pondérés pour le volume des précipitations) étaient respectivement de 4.44 et de 0.51 mg·l⁻¹, correspondant à des dépôts humides de 7 kg·ha⁻¹·an⁻¹ de S-SO₄ (Couture 1994).

Quantification et identification des réservoirs de S

Les méthodes utilisées pour réaliser la quantification et l'identification des formes de S présentes sur le bassin sont décrites en détails dans une publication de Houle et Carignan (1992) qui est présentée intégralement au chapitre 2. Brièvement, des échantillons de sapins (debouts et tombés), de la strate herbacée, et des différents horizons de sols ont été récoltés et analysés pour leur contenus en S total. Les sols ont aussi été analysés pour leur teneurs en S-SO₄ soluble, S-

SO₄ adsorbé, ester sulfates et S lié au carbone selon les méthodes décrites par Landers et al. (1983).

Récolte des percolats sur le site

Des échantillons de solution de sols ont été prélevés *in situ* à quatre quadrats situés sur les flancs nord, sud et nord-est du bassin. Chacun de ces quadrats (25 m²) était équipé de lysimètres avec et sans-tension situés à différentes profondeurs. Les échantillons récoltés ont été analysés pour leur contenu en SO₄. Certains échantillons ont aussi été analysés pour le S total, permettant ainsi d'estimer les concentrations de S organique soluble à partir de la différence entre le S total et le SO₄ (Mitchell et al. 1986; Houle et al. 1995). Une description détaillée des lysimètres et de leur installation est disponible dans une publication de Houle et Carignan (1995) présentée intégralement plus loin.

Réactivité des réservoirs de SO₄ adsorbé et de S organique

Les bilans et la dynamique du S ont été étudiés à partir des observations *in situ* sur les concentrations de SO₄ dans la solution de sol et à partir des résultats disponibles sur les bilans de S pour le bassin entier publiés par Environnement Canada (Couture 1994). La réactivité des réservoirs de S a été étudiée en incubant des échantillons de sols dans diverses conditions en présence d'un isotope radioactif du S (³⁵SO₄). Ces expériences sont décrites en détails dans deux publications (Houle et Carignan 1995; Houle et Carignan *en préparation*) présentées

intégralement aux chapitres 3 et 4.

Cycle global du S dans le bassin du lac Laflamme

Toutes les informations obtenues sur la taille des compartiments et les échanges de S dans le bassin ont été résumées dans un schéma (Figure 12) discuté dans la conclusion de la synthèse générale. Les dépôts de S incidents et la sortie de S-SO₄ du sol minéral ont été estimés à partir des moyennes des dépôts humides et des exportations à l'exutoire respectivement observés entre 1981 et 1992 (Couture 1994). La quantité de S-SO₄ en sous-bois (écoulement le long du fût + pluvio-lessivats, EF+PL), a été calculée à partir des dépôts humides auxquels on a ajouté la contribution des dépôts secs (Barrie et Sirois 1986; Sirois et Barrie 1988; Boutin et Robitaille 1990). La contribution du soufre organique soluble (SOS) au S total (Houle et Carignan en préparation) a été prise en considération dans les échanges associés à la fraction soluble. La litière tombant au sol a été récoltée dans une vingtaine de collecteurs situés le long de deux transects sur les versant sud et nord du bassin (Houle et Carignan 1992). Les échantillons ont été séchés, pesés et analysés pour leur contenu en S total. Les informations supplémentaires incluses dans le schéma sont présentés dans les différentes section de la synthèse générale.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

QUANTIFICATION ET SPÉCIATION DES RÉSERVOIRS

Dans cette section, les principaux réservoirs de S présents dans le bassin du lac Laflamme sont quantifiés et identifiés. Aussi, la possibilité que le S d'origine atmosphérique puisse s'accumuler dans les réservoirs organiques est examinée par l'étude des relations entre les dépôts et la taille de ces réservoirs à différents sites forestiers.

Distribution du S total à l'intérieur du bassin

La quantité totale de S présente dans le bassin est de $1395 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Tableau 1). De ce total, 98% se retrouve dans le sol dont 89% dans les horizons minéraux seulement. Des quantités de S à peu près équivalentes et réparties de la même façon ont été observées dans plusieurs écosystèmes forestiers situés au Canada, aux États-Unis et en Europe (Shriner et Henderson 1978; Johnson et al. 1986; David et al. 1987; Autry et al. 1990).

S organique

Le S organique (ester sulfates + S lié au C) domine dans tous les horizons, constituant de 87% (Bf) à 99% (LFH) du S total (Tableau 2). La prépondérance du S organique a aussi été observée dans

Tableau 1. Distribution du S dans les différents réservoirs du bassin du lac Laflamme.

		S (kg·ha⁻¹)	% du S total
Sapins	Troncs	5.35	0.38
	Branches + feuilles	11.49	0.82
	Racines	2.04	0.15
Herbacées		4.17	0.30
Bois mort	Avancé*	2.58	0.19
	Modéré	1.24	0.09
	Léger	0.64	0.05
Sols	LFH	119	8.54
	Ae	47	3.37
	Bhf	356	25.5
	Bf	720	51.6
	C	125	9.0

*: Degré de décomposition

plusieurs types d'écosystèmes forestiers (Johnson et al. 1982, 1986; Mitchell et al. 1986; Schindler et al. 1986; Watwood et al. 1986; Autry et al. 1990). Le S organique présent dans les sols forestiers pourrait provenir, selon certains auteurs (Strickland et al. 1985; Watwood et Fitzgerald 1988), de la synthèse *in situ* (i.e. dans l'horizon même) à partir de SO_4 . Des sources externes, telles que la chute de débris végétaux à partir du couvert forestier, la décomposition de racines, les excréments animaux et les exsudats de plantes (Freney 1967) pourraient aussi contribuer à la formation de ces réservoirs. Dans les horizons minéraux, une fraction du S organique pourrait provenir de la déposition de S organique soluble lessivé à partir de la couverture morte (David et al. 1987; Mitchell et al. 1989).

Dans les différents horizons du bassin versant, le S lié au carbone compose de 51 à 68% du S total, suivi des ester sulfates (29-37%) et des S- SO_4 (1-14%). Si on considère la quantité de S comprise dans le sol par unité de surface, le S lié au carbone, les esters sulfates et le S- SO_4 représentent respectivement 57, 33 et 10% du total.

S inorganique

Les concentrations de S- SO_4 total varient de 1.1 (Ae) à 36.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Bf) de poids sec (Tableau 2), le S- SO_4 adsorbé représentant 7, 0, 69, 84 et 69% du S- SO_4 total respectivement dans les horizons LFH, Ae, Bhf, Bf et BC. Le réservoir de S- SO_4 adsorbé contient 82% du S- SO_4 total et représente l'équivalent de 18 années de dépôts humides de S- SO_4 sur le bassin. Les concentrations de S- SO_4 adsorbé à l'intérieur du profil sont significativement corrélées aux

Tableau 2. Caractéristiques générales des sols du bassin et concentrations des différentes formes de S (moyenne \pm écart-type, n=13). Les quantités de sol minéral rapportées n'incluent pas les fragments > 2.00 mm.

Horizon	Masse (kg m ⁻²)	pH	%C	Total	Ester	S (ug g ⁻¹)		
						Ads.	Sol.	Lié au C
LFH	6.8	4.0	40.6 ± 6.8	1748 ± 379	616 ± 134	0.5 ± 0.6	7.2 ± 2.7	1124 ± 307
Ae	47.2	4.6	1.4 ± 0.6	108 ^a ± 45	40 ± 21	ND*	1.1 ± 0.4	67 ^a ± 22
Bhf	67.2	4.5	10.8 ± 5.1	503 ± 202	148 ± 50	7.6 ± 5.9	3.5 ± 1.1	345 ± 171
Bf	271.5	4.9	4.8 ± 1.3	258 ± 69	92 ± 20	30.7 ± 20.7	5.9 ± 3.8	130 ± 53
C (0-10cm)	83.8	5.0	1.7 ± 0.8	114 ^b ± 39	41 ± 13	6.4 ± 2.8	3.0 ± 1.1	65 ^b ± 21

* : non détecté

a : n=9

b : n=8

concentrations d'aluminium extractible et au pH (Houle et Carignan 1992). Un modèle de régression multiple incluant ces variables explique 81 % de la variance dans les concentrations de S-SO₄ adsorbé (Houle et Carignan 1992). MacDonald et Hart (1990), Fuller et al. (1985) et Neary et al. (1987) ont aussi observé des corrélations significatives entre le S-SO₄ adsorbé et les concentrations d'aluminium extraites de diverses fractions, suggérant que les oxydes d'aluminium jouent un rôle important dans l'adsorption du SO₄.

Relations entre les formes de S et le contenu en C dans les sols

Les coefficients de corrélation entre les formes de S et le % de carbone sont présentés au tableau 3. Quand les observations des 5 horizons (n=63) sont incluses dans l'analyse, le % de carbone, le S lié au carbone et les esters sulfates sont corrélés positivement entre eux ($\alpha < 0.01$) alors que le S-SO₄ est négativement corrélé avec chacune des autres variables ($\alpha < 0.01$). Bien que le regroupement des observations de chaque horizon pour des fins de régression soit une pratique courante, cette pratique pourrait être inadéquate pour étudier les relations entre les caractéristiques du sol puisque des horizons distincts devraient être considérés comme des populations statistiquement distinctes. Dans la présente étude, le nombre relativement élevé d'observations pour chaque horizon (contrairement à la plupart des études sur la spéciation du S) permet une analyse plus fine des relations entre les formes de S et le % de carbone.

Lorsque les horizons sont traités séparément, le S-SO₄ n'est corrélé à aucune autre variable, ce qui suggère une différenciation entre le S-SO₄, le % de carbone et les formes de S organique.

Tableau 3. Coefficients de corrélation (Pearson) entre le contenu en C et les différentes formes de S

	% Carbone	Ester	Sulfate	S lié au carbone
Tous les horizons(n=63)				
% Carbone	1			
Ester sulfate	0.948**	1		
Sulfate	- 0.517**	- 0.521**	1	
S lié au carbone ^a	0.964**	0.890**	- 0.546**	1
LFH (n=13)				
% Carbone	1			
Ester sulfate	- 0.095	1		
Sulfate	0.030	- 0.414	1	
S lié au carbone	0.571*	0.375	- 0.214	1
Ae (n=13)				
% Carbone	1			
Ester sulfate	0.923**	1		
Sulfate	- 0.448	- 0.496	1	
S lié au carbone ^b	0.465	0.233	- 0.145	1
Bhf (n=13)				
% Carbone	1			
Ester sulfate	0.661*	1		
Sulfate	- 0.217	-0.362	1	
S lié au carbone	0.967**	0.502	- 0.093	1
Bf (n=13)				
% Carbone	1			
Ester sulfate	- 0.181	1		
Sulfate	- 0.067	0.071	1	
S lié au carbone	0.853**	- 0.006	- 0.358	1
C (n=11)				
% Carbone	1			
Ester sulfate	0.839**	1		
Sulfate	- 0.584	- 0.443	1	
S lié au carbone ^c	0.916**	0.718*	- 0.291	1

*,** : Significatifs à 0.05 et 0.01 respectivement

a: n = 56

b: n = 9

c: n = 8

Les esters sulfates et le S lié au carbone sont corrélés seulement dans l'horizon BC ce qui suggère que ces fractions sont indépendantes l'une de l'autre. Leur association avec le % de carbone est aussi différentes: le S lié au carbone est corrélé avec le % de carbone dans 4 horizons (LFH, Bhf, Bf et BC) qui contiennent plus de 95 % de la matière organique du profil entier alors que les esters sulfates sont corrélés au % de carbone dans 3 horizons (Ae, Bhf et BC) représentant seulement 37% de la matière organique du profil.

La différenciation entre les esters sulfates et le S lié au carbone et leur différent degré d'association avec le % de carbone est en accord avec le modèle conceptuel de McGill et Cole (1981) concernant le cycle du carbone, de l'azote, du phosphore et du S dans les sols. Selon ce modèle, le S lié au carbone et les esters sulfates sont stabilisés de façon différente dans le sol; la minéralisation des esters sulfates (qui peut être accomplie par des sulfohydrolases extracellulaires) augmente en fonction des besoins biologiques pour le S, alors que la minéralisation du S lié au carbone est principalement associée à la minéralisation du carbone pour des besoins en énergie. Ce modèle prédit également que la quantité de S accumulée dans le sol sous forme d'esters sulfates augmentera avec la disponibilité du SO_4 . Cependant, l'absence de relations entre le S- SO_4 et les esters sulfates dans les 5 horizons étudiés (Tableau 3) suggère que le modèle de McGill et Cole (1981) n'est pas parfaitement adéquat pour interpréter la spéciation du S dans les sols forestiers.

Relations entre les quantités et les formes de S présentes dans les écosystèmes forestiers et les dépôts atmosphériques de S

Il existe une autre façon de vérifier la possibilité que la quantité d'esters sulfates dans les sols augmente avec la disponibilité du SO_4 en étudiant la relation entre la spéciation du S dans les couvertures mortes de différents écosystèmes et la quantité de S- SO_4 qu'ils reçoivent par voie atmosphérique. Une compilation des résultats existants a été faite et est présentée à la figure 1. La contribution du S lié au carbone au S total n'est pas reliée à l'entrée de S ($r^2=0.001$) alors que la contribution des esters sulfates semble diminuer avec l'accroissement des entrées ($r^2=0.36$). Cette diminution "apparente" est due à la très faible quantité d'esters sulfates présentes à certains sites qui reçoivent des entrées de S considérables dans le Nord-Est Bavarois (Zucker et al. 1986). Ces résultats suggèrent que la spéciation du S dans les couverture mortes est indépendante des entrées en S- SO_4 .

Puisque les réservoirs de S organique dominant dans la plupart des sols, certains auteurs (Strickland et al. 1986; Mitchell et al. 1986; Autry et al. 1990) ont émis l'hypothèse qu'ils pourraient accumuler le S d'origine atmosphérique. L'incorporation rapide de $^{35}\text{SO}_4$ sous des formes organiques observée au laboratoire et *in situ* supporterait cette hypothèse d'autant plus qu'il semble que la vitesse d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ soit fonction de sa concentration dans le milieu externe (Strickland et Fitzgerald 1984; Swank et al. 1985; Autry et Fitzgerald 1990). Cependant une analyse des résultats disponibles pour 10 écosystèmes indique une relation faible et non significative entre la quantité de S présente dans le sol et l'entrée en S- SO_4 ($r^2=0.22$)

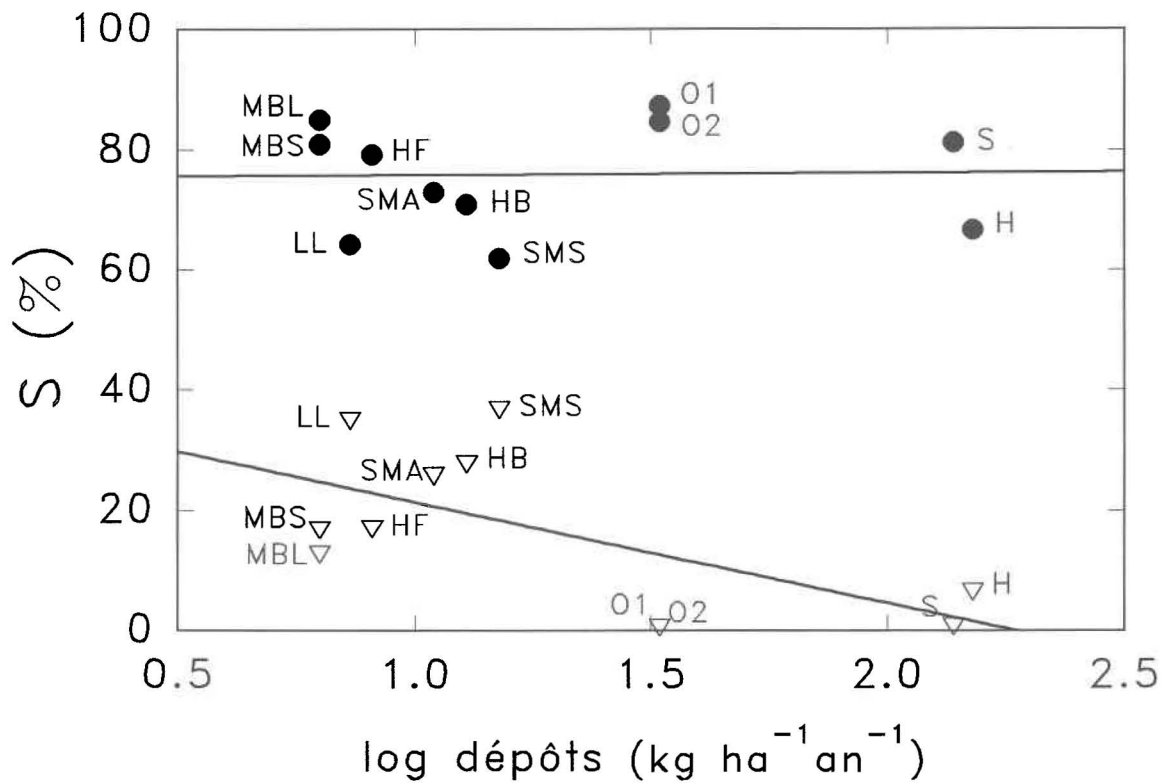


Figure 1. Relations entre les dépôts de S et la contribution du S lié au carbone (•) et des esters sulfates (▽) au S total dans les couvertures mortes aux sites "Spruce" (MBS) et "Lodgepole" (MBL) à Marmot Bassin, Alberta, Canada (Mitchell et al. 1986); Lac Laflamme (LLW), Québec, Canada (cette étude); Forêt de Huntington (HF), New York, USA (David et al. 1987); aux sites "Aspen" (SMA) et "Spruce" (SMS) aux monts Sangre de Cristo, Nouveau Mexique, USA ((Watwood et al. 1986); Forêt de Hubbard Brook (HB), New Hampshire, USA (Likens et al. 1977; Schindler et al. 1986); aux sites Oberwaiz I (OI), Oberwaiz II (OII), Silberstain (S) et Hollental (H), Allemagne (Zucker et al. 1986).

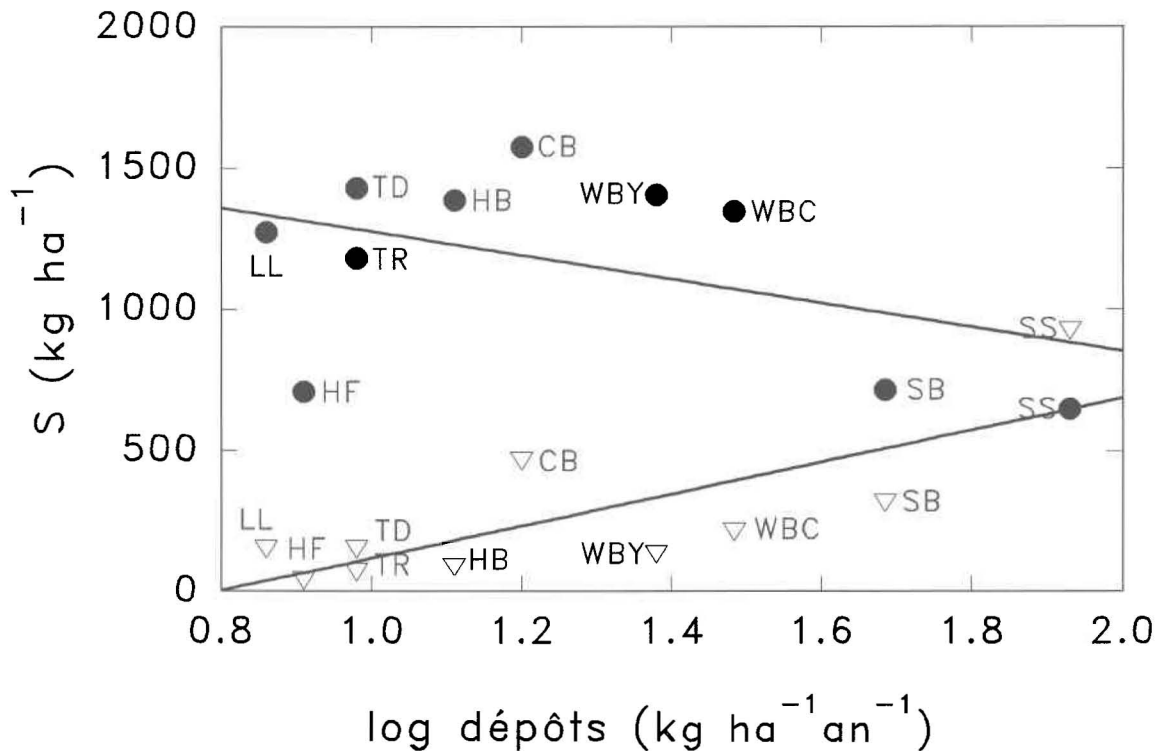


Figure 2. Relations entre le S organique (•) et le S-SO₄ (▽) et les entrées en S au Lac Laflamme (LLW), Québec, Canada (cette étude); Forêt de Huntington (HF), New York, USA (David et al. 1987); aux sites "Red Alder" (TR) et "Douglas Fir" (TD), Thompson site, Washington, USA (Johnson et al. 1986); Forêt de Hubbard Brook (HB), New Hampshire, USA (Likens et al. 1977; Mitchell et al. 1989); Camp Branch Watershed (CB), Tennessee, USA (Johnson et al. 1986); aux sites "Yellow Poplar" (WBY) et "Chesnut Oak" (WBC) à Walker Branch Watershed, Tennessee, USA (Johnson et al. 1986); aux sites "Beech" (SB) et "Spruce" (SS) à Solling, Allemagne (Meiwes and Khanna 1981).

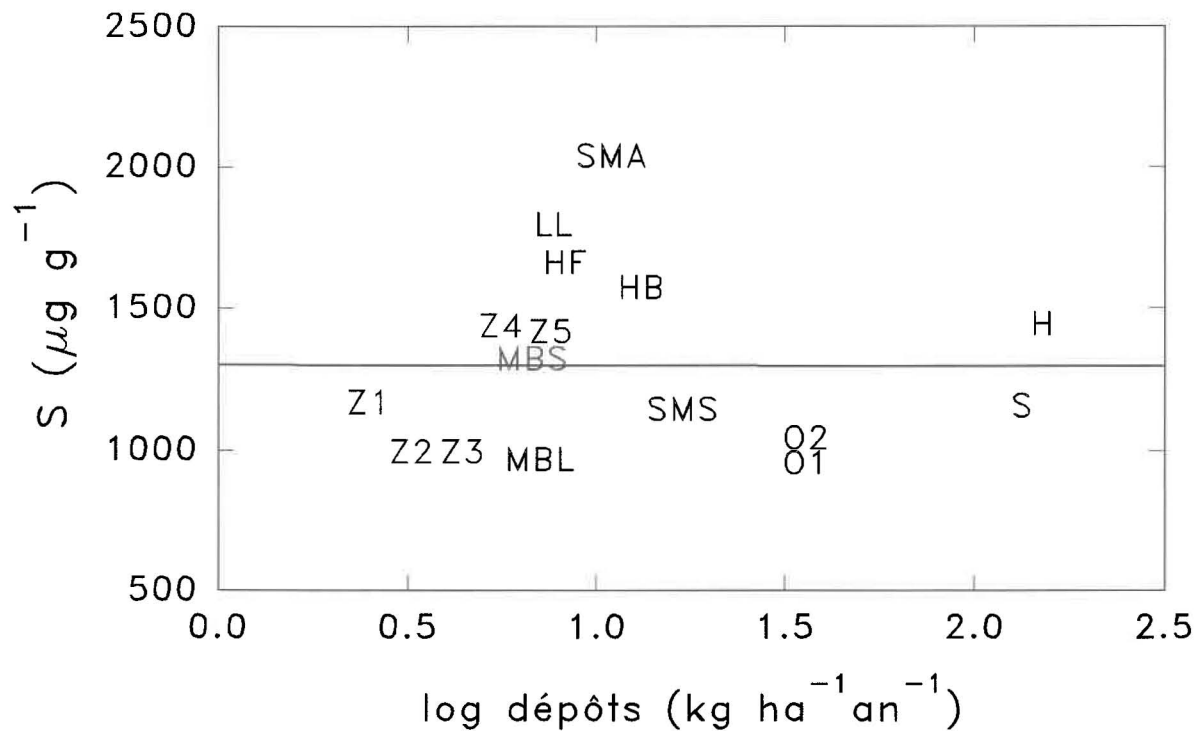


Figure 3. Relation entre les concentrations de S total dans les couvertures mortes et les entrées en S dans les zones 1 à 5 (Z1 to Z5), Minnesota, Wisconsin, Michigan, USA (David et al. 1988); aux sites "Spruce" (MBS) et "Lodgepole" (MBL) à Marmot Bassin, Alberta, Canada (Mitchell et al. 1986); Lac Laflamme (LLW), Québec, Canada (cette étude); Forêt de Huntington (HF), New York, USA (David et al. 1987); aux sites "Aspen" (SMA) et "Spruce" (SMS) aux monts Sangre de cristo, Nouveau Mexique, USA ((Watwood et al. 1986); Forêt de Hubbard Brook (HB), New Hampshire, USA (Likens et al. 1977; Schindler et al. 1986); aux sites Oberwaiz I (OI), Oberwaiz II (OII), Silberstain (S) et Hollental (H), Allemagne (Zucker et al. 1986).

(Figure 2), et aucune relation entre la concentration en S total dans la couverture morte et les entrées en S-SO₄ (Figure 3). Le S-SO₄ est cependant significativement corrélé aux dépôts (Figure 2, $r^2=0.59$, $P < 0.05$). Cette observation supporte l'hypothèse de Johnson et al. (1982) à l'effet que le cycle du S dans les forêts soit davantage dominé par des processus géochimiques plutôt que biogéochimiques, à mesure que les dépôts augmentent.

L'immobilisation du S dans les réservoirs organiques ne semble pas dépendre des entrées en S-SO₄. La concentration et la spéciation du S organique dans les sols doivent donc être contrôlées par d'autres caractéristiques de l'écosystème. Puisque le S organique domine dans la plupart des sols, il semble évident que les transformations impliquant le S organique sont intimement liées aux transformations de la matière organique. Deux mécanismes pourraient expliquer l'accumulation de S dans les réservoirs organiques: (1) une augmentation de la concentration en S de la matière organique ou/et (2) une accumulation nette de matière organique. Les résultats présentés à la figure 3 montrent que la concentration en S total dans la couverture morte n'augmente pas avec les entrées en S-SO₄. Puisque les couvertures mortes sont composées presque essentiellement de matière organique, ces résultats suggèrent aussi que le rapport S:C demeure constant malgré un fort gradient d'entrées en S-SO₄ suggérant que la première hypothèse n'est pas viable. Cependant pour l'infirmier définitivement, une description complète du statut en S de plusieurs sites incluant principalement les horizons minéraux serait nécessaire.

Les résultats présentés dans cette section suggèrent que les écosystèmes forestiers qui sont en état stationnaire concernant le cycle de la matière organique, n'accumuleront pas de S sous

forme organique en réponse à des dépôts de S-SO₄ croissants, malgré que le S organique soit clairement dominant dans la majorité des sols.

RÉACTIVITÉ DES RÉSERVOIRS DE S-SO₄ ADSORBÉ

La quantification du S présent à l'intérieur du bassin du lac Laflamme et l'analyse des différentes formes de S sont maintenant réalisées. La prochaine section vise à évaluer la réactivité des réservoirs de S-SO₄ adsorbé, et à déterminer si les pertes de SO₄ observées pendant 11 années consécutives au bassin du lac Laflamme, sont causées par la désorption du SO₄. A cette fin, les concentrations de SO₄ dans les solutions de sols, la répartition du SO₄ entre les phases adsorbées et solubles dans l'horizon Bf, ainsi que les vitesses d'adsorption et de désorption sont analysées.

Les concentrations de SO₄ dans les percolats récoltés *in situ* à quatre sites, équipés de lysimètres avec et sans tension, sont présentées aux figures 4 et 5. Pendant la fonte des neiges (avril-mai), les concentrations de SO₄ dans les horizons de surface (LFH et Bhf à un degré moindre) reflètent celles de l'eau s'échappant de la congère, qui décroissent nettement du début à la fin de la fonte. Le reste de l'année, les concentrations de SO₄ montrent une grande variabilité. Ces variations sont possiblement causées par des variations de la composition de la pluie, de l'activité des microorganismes, et de la prise en charge racinaire. Quand l'eau s'infiltré dans l'horizon Bf, les concentrations de SO₄ montrent généralement des variations spatiales et temporelles beaucoup plus petites que dans les horizons supérieurs. Ces observations suggèrent la présence, dans l'horizon Bf, d'un mécanisme qui tamponne les variations de concentrations. Ce mécanisme

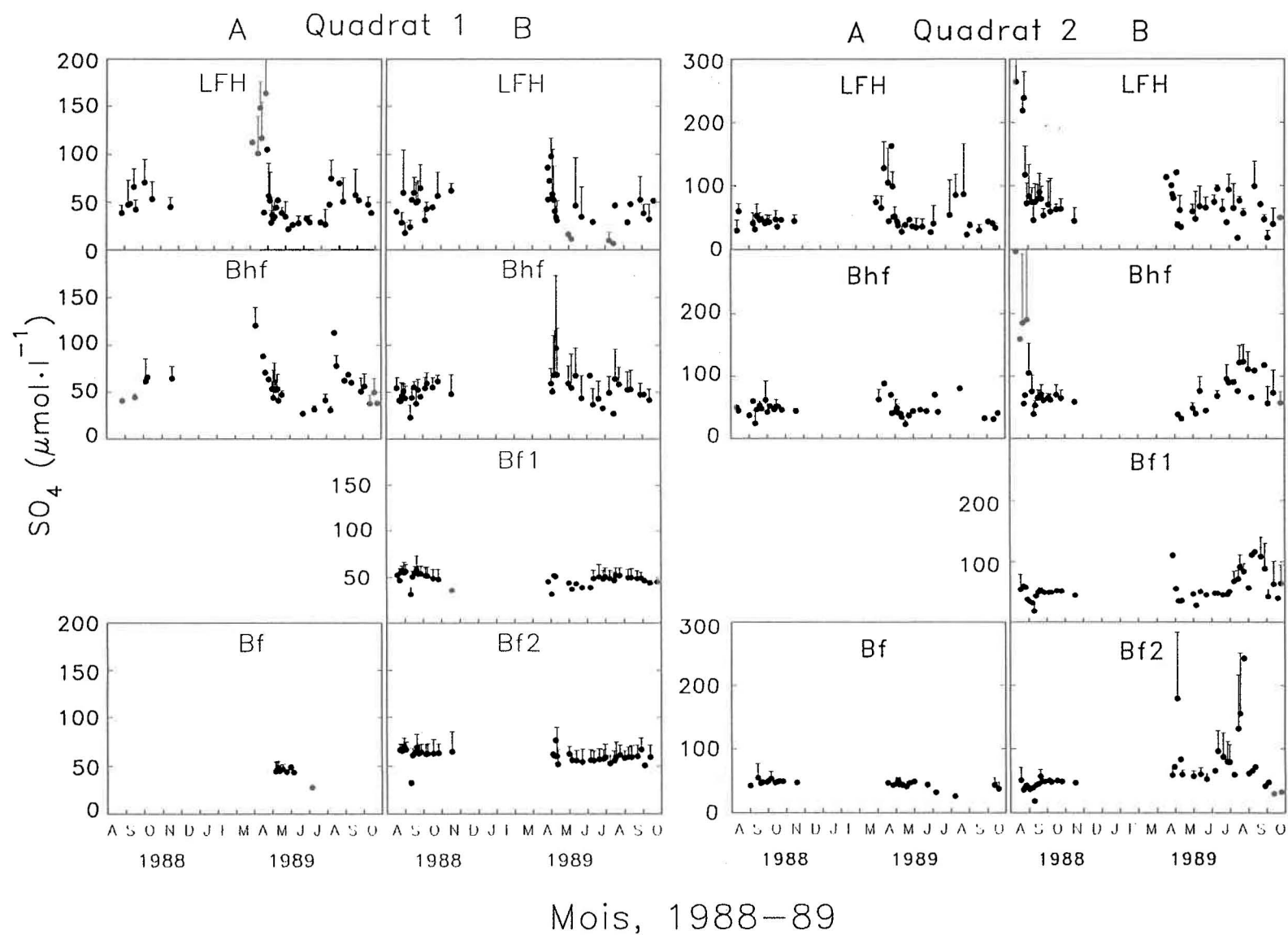


Figure 4. Évolution temporelle des concentrations moyennes de SO_4 (\pm écart-type, $n= 1$ à 7) dans les solutions de sol récoltées à l'aide de lysimètres sans tension (A) et avec tension (B) aux quadrats 1 et 2.

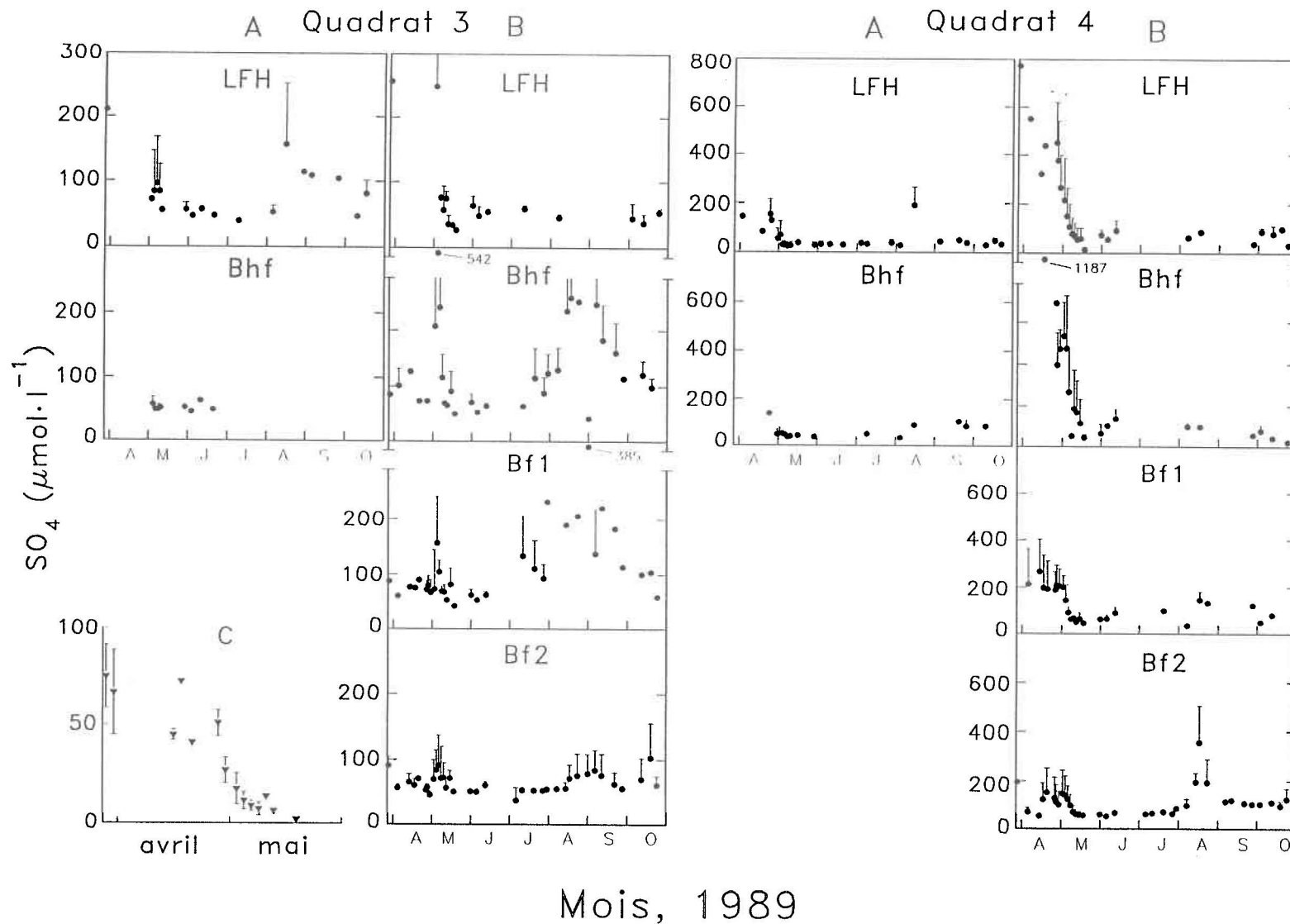


Figure 5. Évolution temporelle des concentrations moyennes de SO_4 (\pm écart-type, $n= 1$ à 7) dans les solutions de sol récoltées à l'aide de lysimètres sans tension (A) et avec tension (B) aux quadrats 3 et 4, et dans l'eau de fonte (C) récoltée à proximité du quadrat 3 pendant la fonte des neiges du printemps 1989.

semble se répercuter au niveau du bassin entier: la concentration de SO_4 à l'exutoire a été remarquablement constante entre 1981 et 1992 considérant les importantes variations des concentrations moyennes annuelles de SO_4 dans les précipitations et les variations de débit (Figure 6). Bien que le SO_4 ait été mesuré à l'exutoire du lac, on ne peut attribuer la stabilité des concentrations à un effet tampon qui se produirait à l'intérieur du lac, étant donné son faible temps de résidence hydrologique (2 mois).

L'horizon Bf contient un important réservoir de S- SO_4 ($113 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) dont 84% est adsorbé (Houle et Carignan 1992), et représentant environ 16 années de dépôts humides de S- SO_4 ($7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$). Ce réservoir contient donc suffisamment de S- SO_4 pour être responsable du tamponnage des concentrations en autant que les cinétiques d'échanges soient rapides et que l'adsorption soit réversible. Les expériences réalisées au laboratoire ont montré que l'adsorption du SO_4 est réversible et que les réactions d'échanges entre les phases absorbées et solubles sont très rapides parvenant généralement à l'équilibre en moins de 3 h (Houle et Carignan 1995).

Ces résultats suggèrent fortement, qu'à court terme, les réactions d'adsorption et de désorption du SO_4 dans l'horizon Bf contrôlent les flux de SO_4 à la sortie du profil de sol et incidemment les exportations du bassin. Est-il possible que les réservoir de S- SO_4 adsorbés soit actuellement en train de libérer du SO_4 expliquant ainsi les pertes de S- SO_4 observées pendant 11 années consécutives? Afin de répondre à cette interrogation, le temps de réponse du bassin versant à divers scénarios de dépôts de S- SO_4 a été simulé (Houle et Carignan 1995) à l'aide d'un modèle itératif construit à partir d'une isotherme de Langmuir décrivant la relation entre les

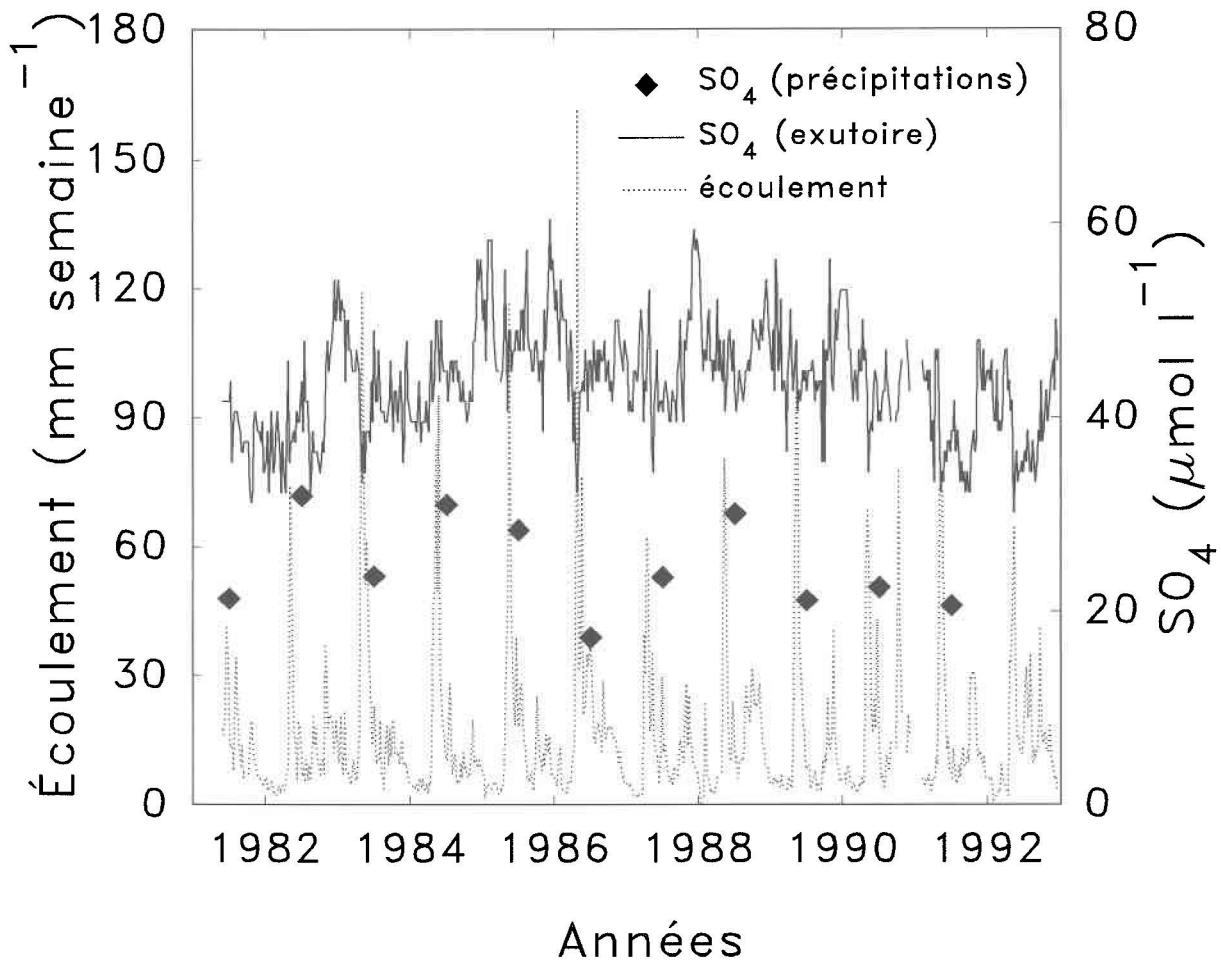


Figure 6. Écoulement (ligne pointillée) et concentration de SO₄ (ligne pleine) hebdomadaire à l'exutoire du lac Laflamme de 1982 à 1992. Les losanges indiquent les concentrations annuelles moyennes de SO₄ dans les précipitations, corrigées pour l'évapotranspiration (adapté de Couture 1994).

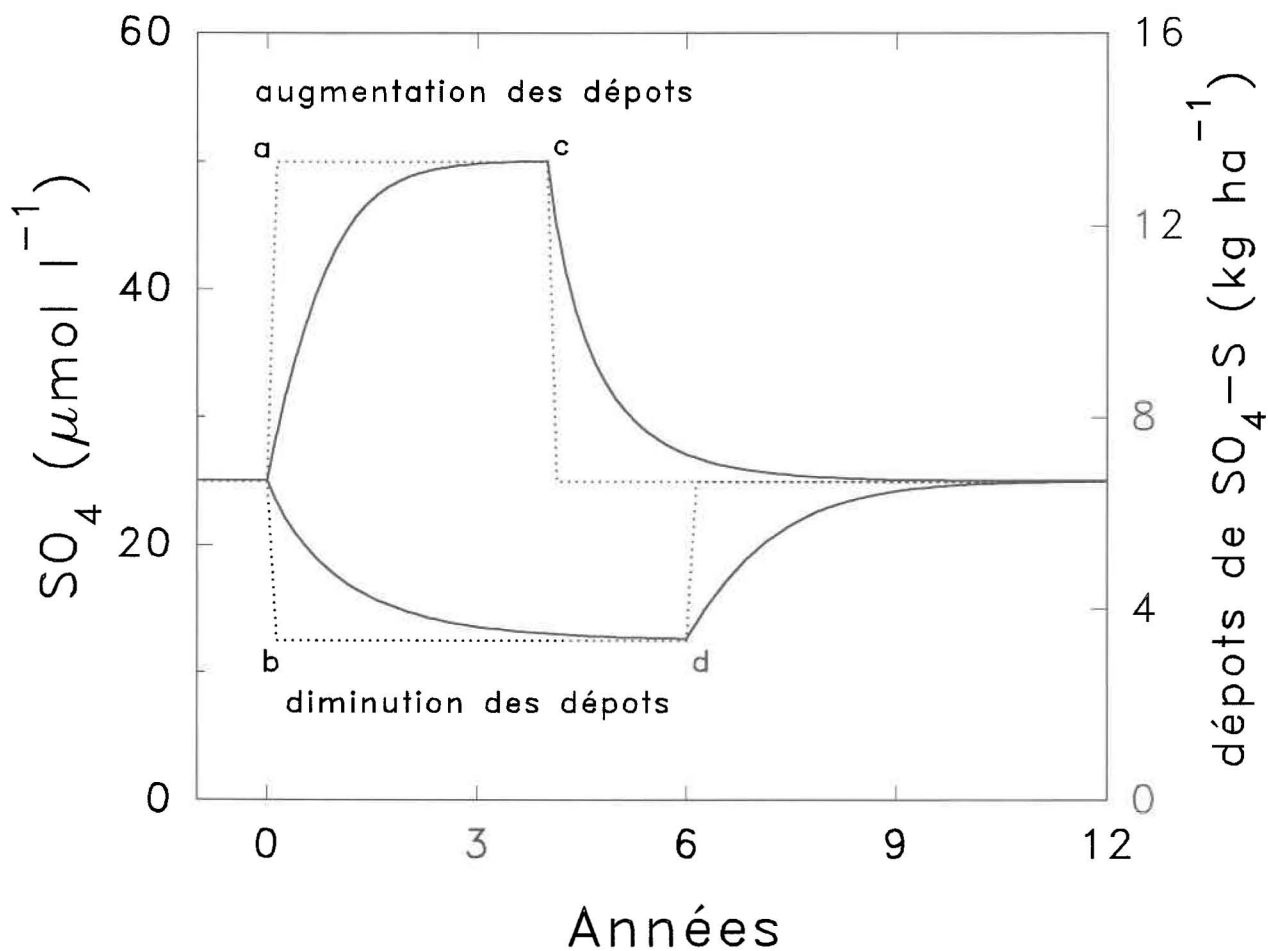


Figure 7. Prédiction de la concentration de SO₄ à l'exutoire (ligne pleine) en fonction de divers scénarios de dépôts de S-SO₄. On suppose que le bassin est en équilibre avec des dépôts annuels de S-SO₄ de 6.67 kg·ha⁻¹ avant de le soumettre à des dépôts de S-SO₄ 13.33 (a) et 3.33 kg·ha⁻¹·yr⁻¹ (b) (ligne pointillée). Les dépôts sont ramenés à 6.67 kg·ha⁻¹ (c,d) dès qu'un nouvel équilibre est établi.

concentrations de SO_4 adsorbés et solubles dans l'horizon Bf. Les résultats de cette simulation indiquent (Figure 7) que le bassin répond plus ou moins rapidement selon que les dépôts augmentent ou diminuent. Dans tous les cas, cependant, les concentrations de SO_4 atteignent 95% de la concentration attendue à l'équilibre à l'intérieur d'une période de 4 ans. La désorption du SO_4 ne peut donc pas être responsable des pertes de S observées pendant 11 années consécutives. Ce modèle a aussi été utilisé pour prédire les concentrations moyennes annuelles de SO_4 à l'exutoire (Houle et Carignan 1995) du lac à partir des concentrations moyennes annuelles dans les précipitations (Couture 1994) corrigées pour l'évapotranspiration. Les valeurs prédites sont significativement corrélées aux valeurs observées ($r^2 = 0.48$, $n = 12$, $\alpha < 0.05$, Figure 8), mais une différence importante subsiste, les valeurs prédites étant beaucoup plus basses que les valeurs observées. Étant donné que la désorption du SO_4 ne peut expliquer les pertes à long terme du bassin, d'autres possibilités ont été examinées dont: 1- une sous-estimation des dépôts secs, 2- l'altération de minéraux contenant du S, 3- une minéralisation nette de SO_4 à partir des réservoirs de S organique.

Au lac Laflamme, les dépôts secs devraient constituer $\approx 40\%$ des dépôts totaux pour expliquer les pertes de S observées. Selon des mesures effectuées à ce site, les dépôts secs composent seulement $\approx 15\%$ des dépôts totaux (Barrie et Sirois 1986; Robitaille et Boutin 1990). De plus, en raison de la faible abondance géochimique du S dans les sols granitiques (Krauskopf 1967) présents dans le bassin du lac Laflamme, l'altération apparaît une source de S peu probable.

Ces considérations suggèrent que la minéralisation nette des réservoirs de S organique est à

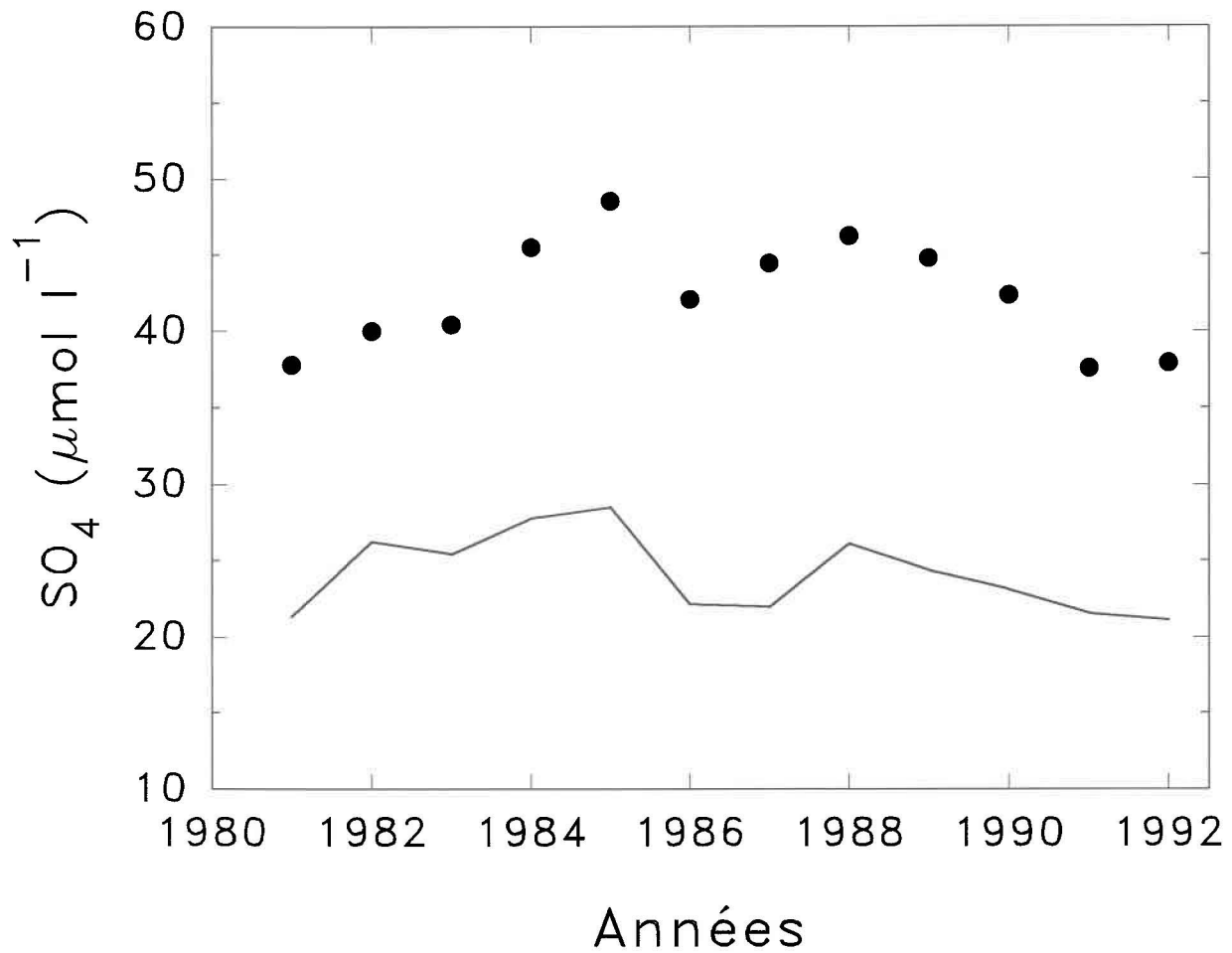


Figure 8. Concentrations de SO_4 moyennes annuelles observées (cercle) et prédites (ligne pleine) à l'exutoire du lac Laflamme. Les valeurs prédites ont été calculées à partir des concentrations moyennes annuelles de SO_4 (pondérées pour le volume des précipitations et corrigées pour l'évapotranspiration) observées de 1981 à 1992.

l'origine des exportations excédentaires de SO_4 . L'importance de ce mécanisme potentiel est supportée par la taille de ces réservoirs ($1230 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, Tableau 1) qui représentent environ 175 fois les dépôts annuels humides de S-SO_4 ($7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$). Une perte annuelle de 0.4% de ces réservoirs serait suffisante pour expliquer les pertes à long terme du bassin. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions d'une étude de Gélinau et al. (1989) réalisée à partir des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la molécule de SO_4 démontrant que de 32 à 61% du SO_4 quittant le bassin avait été réduit puis réoxydé par les réservoirs de S organique présents dans le sol. Ceci suggère aussi une interaction importante du SO_4 avec les microorganismes du sol.

Des pertes de S comparables à celle observées au lac Laflamme ont été rapportées pour d'autres sites du nord-est de l'Amérique mais ont été attribuées à d'autres causes. Par exemple, les pertes observées à Hubbard Brook (HB) seraient dues à des dépôts secs non quantifiés (Likens et al. 1990). A Huntington Forest (HF), l'augmentation de la concentration de SO_4 dans la solution de sol, suite à son passage dans les horizons minéraux, a été attribuée à la désorption du SO_4 (Mitchell et al. 1992). Ces derniers auteurs n'ont cependant pas appuyé leur argumentation avec des résultats concernant la taille des réservoirs de S-SO_4 adsorbé et la résilience de ces réservoirs à des changements de dépôts de S-SO_4 .

A ces trois sites (lac Laflamme, HB, HF), 90% du S total est associé au S organique des horizons minéraux (Houle et Carignan 1992; Mitchell et al. 1989; Mitchell et al. 1992), ces réservoirs représentant de 100 à 200 fois les dépôts annuels de S. Il est possible que la minéralisation de S organique ait été responsable, du moins en partie, des pertes de S observées

à HB et HF bien que cette possibilité n'ait pas été évaluée.

Des changements à moyen et à long terme de la température, de l'hydrologie, des dépôts atmosphériques de N et de la santé des peuplements forestiers pourraient avoir affecté les taux de minéralisation des réservoirs organiques des sols forestiers. Dans un contexte de changement global, une attention particulière devrait être accordée à la possibilité que ces réservoirs pourraient actuellement se dégrader, puisque cette situation mitigerait les améliorations attendues suite aux diminutions des dépôts de S récemment observées (Hedin et al. 1987; Driscoll et al. 1989; Dillon & Lazerte 1992).

RÉACTIVITÉ DES RÉSERVOIRS DE S ORGANIQUE

Dans cette section, la réactivité des réservoirs de S organique est abordée par l'analyse de l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ dans la fraction organique des différents horizons en fonction du temps et de la température.

Incorporation du $^{35}\text{SO}_4$

Dans une expérience d'une durée de 12 jours, les échantillons de LFH (Figure 9) ont incorporé des quantités importantes de $^{35}\text{SO}_4$ aux trois températures d'incubations (1, 10 et 20° C). Pendant l'incubation, l'activité spécifique du SO_4 en solution a diminuée rapidement (Figure 9). Cette diminution ne peut être attribuée à l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ puisqu'une quantité proportionnelle de SO_4 est également incorporée. La diminution de l'activité spécifique est donc causée par une minéralisation de SO_4 "froid" pendant l'incubation qui vient diluer le $^{35}\text{SO}_4$ présent en solution. Ceci démontre que les réactions d'incorporation et de minéralisation se déroulent simultanément. En fait, les concentrations de SO_4 en solution ont augmenté pendant l'expérience surtout entre 4 et 12 jours (Tableau 4). Les quantités de S- SO_4 ainsi produites correspondaient à des potentiels de minéralisation nette de 7.3, 9.3 et 11.8 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ respectivement pour les températures de 1, 10 et 20° C (en supposant une augmentation linéaire des concentrations entre 1 et 11 jours). En raison du faible nombre d'observations, des perturbations encourues par les échantillons lors des traitements en laboratoire, et de l'absence de prélèvement par les arbres, les potentiels de minéralisation ainsi calculés ne sont qu'une

Tableau 4. Concentrations ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) de SO_4 (\pm écart type, $n=2$) dans les solutions de sol récoltées par centrifugation.

Horizons	T°	Jours				
		0.5	1	4	11	12
LFH	1		12.69 ± 1.39	12.52 ± 1.92	17.9 ± 0.85	
	10		9.65 ± 0.44	9.89 ± 1.02	16.27 ± 1.08	
	20		10.44 ± 0.05	12.86 ± 0.19	18.78 ± 0.30	
Ae	1	11.49 ± 0.45		12.46 ± 1.26		-----
	10	9.87 ± 0.15		9.48 ± 0.10		-----
Bhf	1	4.05 ± 0.25		3.60 ± 0.00		4.77 ± 0.31
	10	4.06 ± 0.26		6.00 ± 0.15		3.52 ± 0.12
Bf	1	4.34 ± 0.08		4.87 ± 0.03		4.90 ± 0.10
	10	4.82 ± 0.53		5.04 ± 0.00		4.40 ± 0.02
C	1	4.24 ± 0.04		4.48 ± 0.03		5.21 ± 0.05
	10	5.72 ± 0.02		4.70 ± 0.04		4.26 ± 0.00

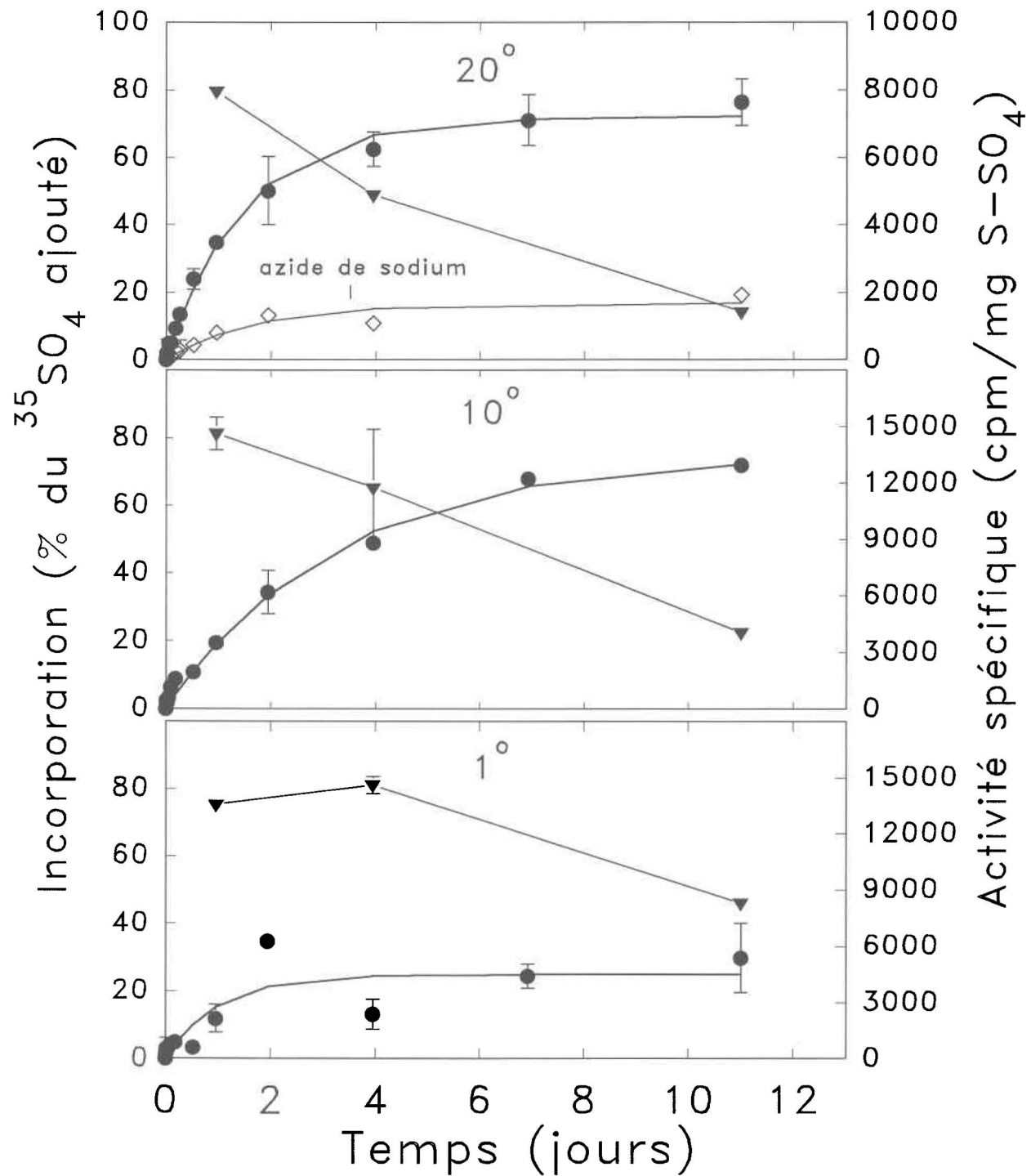


Figure 9. Cinétiques d'incorporation (cercle) du $^{35}\text{SO}_4$ en fonction de la température dans l'horizon LFH. Les courbes s'ajustant aux valeurs d'incorporations proviennent d'un modèle de premier ordre à 2 compartiments. L'incorporation dans des échantillons traités à l'azide de sodium (losange ouvert) et l'activité spécifique du SO_4 en solution (triangle) sont aussi indiquées.

estimation de ceux pouvant se produire *in situ*. Il semble cependant que la production de S-SO₄ à partir de la couverture morte ait une importance quantitative considérable puisque les valeurs estimées sont comparables aux dépôts atmosphériques annuels de S-SO₄ sur le bassin (7 kg·ha⁻¹).

L'utilisation de l'azide de sodium, un inhibiteur de la respiration, a considérablement (mais pas totalement) réduit l'incorporation du ³⁵SO₄ dans l'horizon LFH alors que l'augmentation de la température a favorisé l'incorporation (Figure 9). Ces observations suggèrent que les microorganismes aérobiques jouent un rôle prépondérant dans l'incorporation du SO₄. L'incapacité de l'azide de sodium à réduire complètement l'incorporation est possiblement attribuable à la présence d'enzymes extracellulaires qui auraient un certain potentiel pour incorporer le SO₄ (Strickland et al. 1984).

Dans les horizons minéraux (Ae, Bhf, Bf, C), l'incorporation du ³⁵SO₄ était moins importante que dans l'horizon LFH et plafonnait généralement moins de 2 jours après le début de l'incubation (Figure 10). Les concentrations de ³⁵SO₄ (Figure 11), de SO₄ (Tableau 4) et l'activité spécifique du SO₄ (Figure 11) en solution ne montraient plus de changements après 4 jours d'incubations. Ces observations sont cohérentes avec le plafonnement de l'incorporation du ³⁵SO₄ (Figure 11) et suggèrent l'établissement d'un équilibre isotopique dès les premiers jours d'incubation. Dans les horizons Bhf, Bf et C, on retrouvait 60 à 90% du ³⁵SO₄ ajouté dans la fraction adsorbée après 12 h d'incubation. Par la suite ces quantités sont demeurées stables. Ces résultats montrent que les réactions d'adsorption ont une plus grande influence sur la dynamique du S que les réactions d'incorporations dans ces horizons du moins

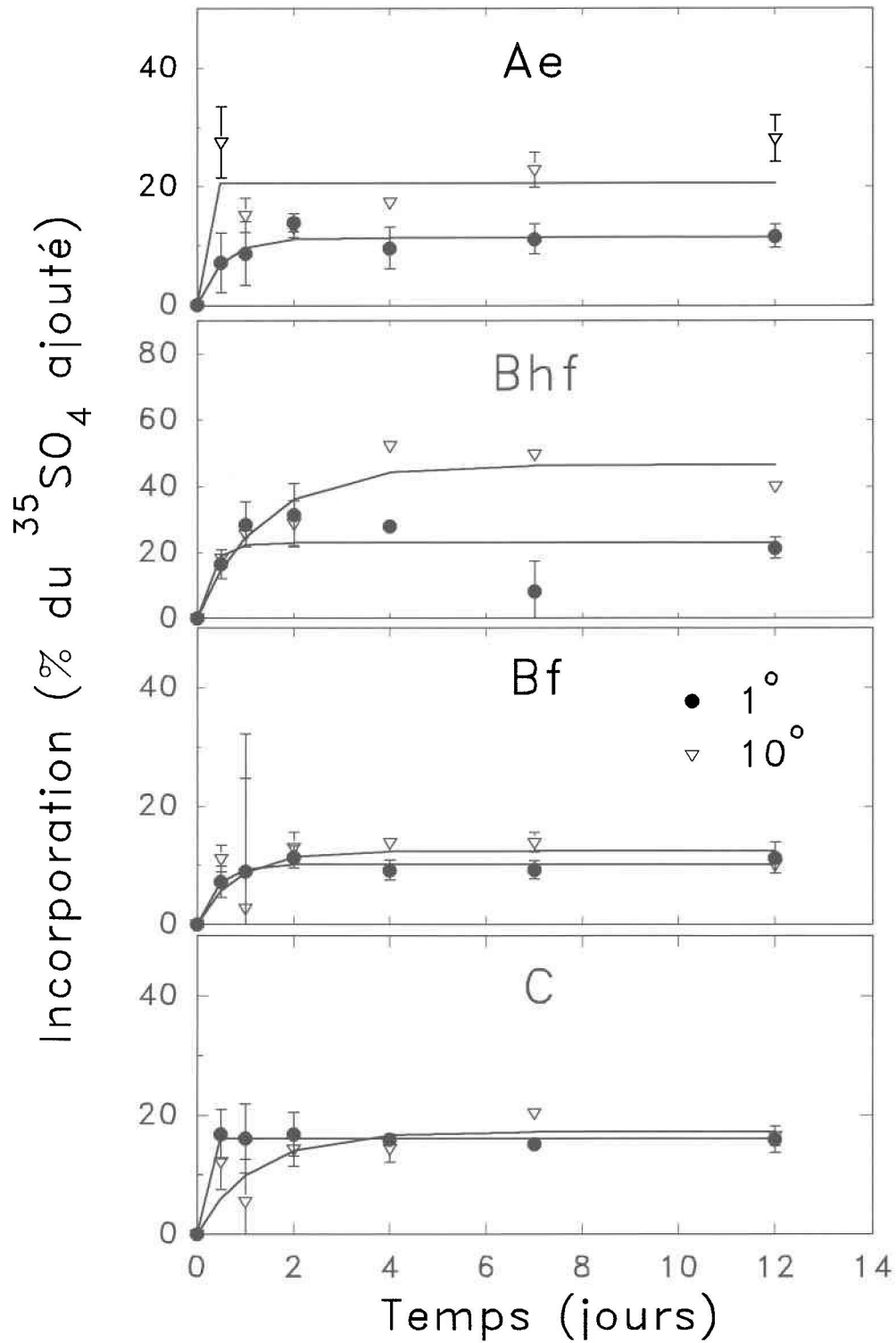


Figure 10. Cinétiques d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ en fonction de la température dans les horizons minéraux. Les courbes s'ajustant aux valeurs d'incorporations proviennent d'un modèle de premier ordre à 2 compartiments (Houle et Carignan 1995).

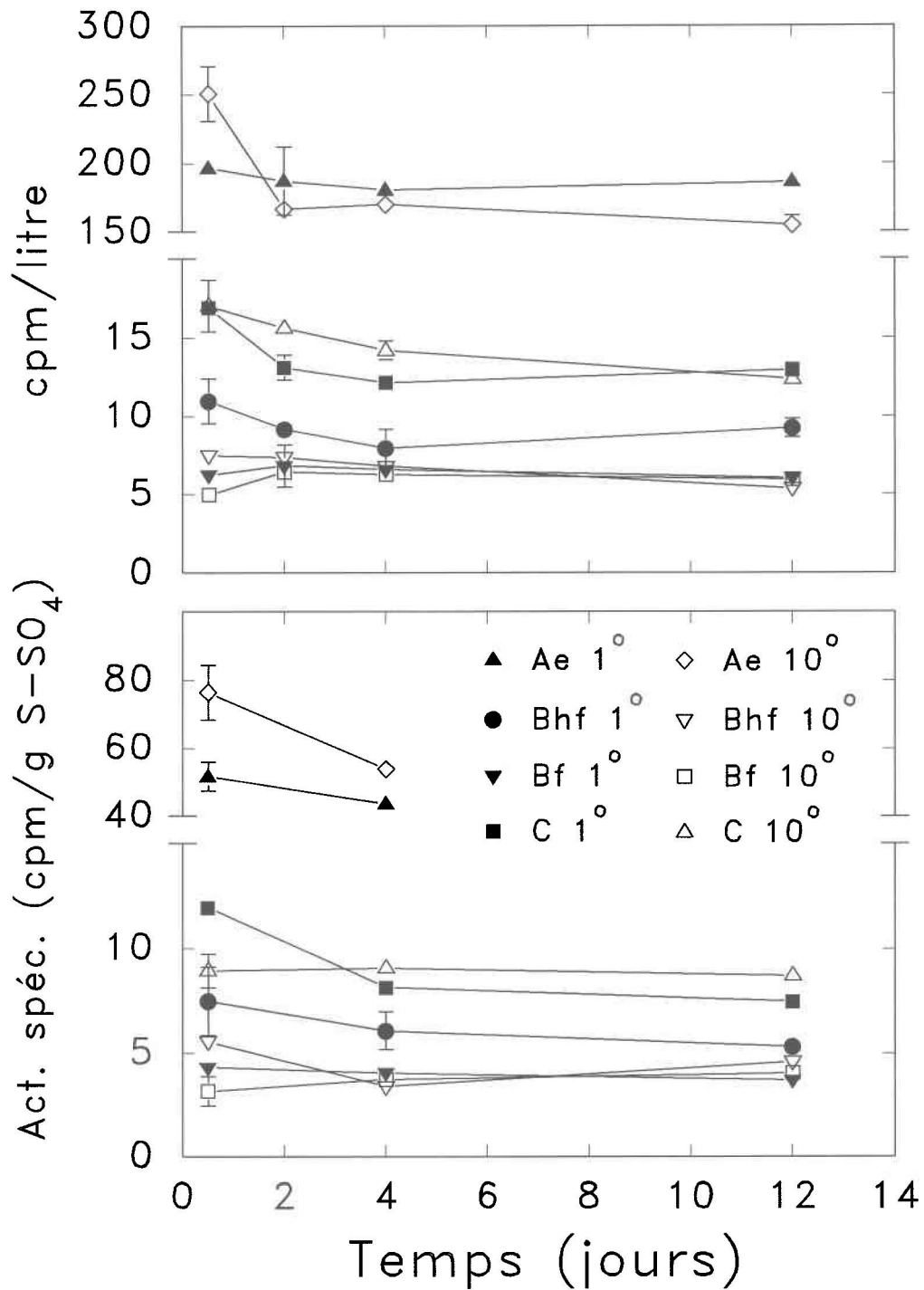


Figure 11. Concentration de $^{35}\text{SO}_4$ ($\text{cpm}\cdot\text{l}^{-1}$) et activité spécifique du SO_4 dans les solutions de sols récoltées par centrifugation dans les horizons minéraux (Ae, Bhf, Bf et C) à 1° et 10°.

à court terme.

Globalement, les résultats suggèrent que les réservoirs organiques ne forment pas de quantités importantes de S organique à partir du SO_4 . Cependant, ces réservoirs recyclent une fraction importante du SO_4 à travers les réactions d'incorporation et de minéralisation. Ces observations supportent les conclusions d'une étude de Gélinau et al. (1989) réalisée à partir des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la molécule de SO_4 démontrant que de 32 à 61 % du SO_4 quittant le bassin du lac Laflamme avait été réduit puis ré-oxydé.

Dans le but d'estimer les constantes de vitesses d'incorporation du SO_4 et de minéralisation du S organique, un modèle de premier ordre a été appliqué aux résultats expérimentaux. La description mathématique du modèle utilisé est décrite dans une publication de Houle et Carignan (*en préparation*). Les courbes ainsi obtenues s'ajustent généralement bien aux valeurs expérimentales (Figures 9 et 10). Les constantes k_1 et k_{-1} , les temps de renouvellement des compartiments de S organique (en supposant que la totalité de ces réservoirs est échangeable), ainsi que l'estimation de la fraction active du compartiment de S organique sont présentés au tableau 5. Les temps de renouvellement apparents des réservoirs de S organique varient de 2 (LFH et Ae) à 12 ans (C), ce qui est très rapide en regard de la nature réfractaire des réservoirs de S organique, dont la majeure partie (>90%) serait peu active (McLaren et al. 1985; Schindler et Mitchell 1987). En fait, la taille des réservoirs actifs, calculée à partir de l'équation 8 (p. 148), représente seulement 1 % du S organique total dans l'horizon LFH et nettement moins de 1 % dans tous les autres horizons (Tableau 5). Ces quantités correspondent aux biomasses

Tableau 5. Constantes (\pm erreur standard, SE) d'incorporation du SO_4 (k_1) et de minéralisation (k_{-1}) des réservoirs de S organique, temps (TR) de renouvellement des réservoirs (en supposant que tout le réservoir est échangeable), et taille des réservoirs de S activement impliqués dans les échanges en S. AZ: azide de sodium.

Horizons	T°	k_1		k_{-1}		TR ¹ an	S actif mg·kg ⁻¹	% du S _{org.} ²
		jour ⁻¹						
LFH	AZ (20°)	0.10	21.9	0.49	29.8	----	----	----
	1	0.25	46.0	0.74	56.3	4.37	2.73	0.16
	10	0.23	7.1	0.08	20.8	5.64	20.20	1.15
	20	0.48	5.9	0.18	11.7	2.26	21.30	1.22
Ae	1	0.22	30.5	1.67	34.0	2.04	0.15	0.13
	10	19.58	2263	75.24	2263	---- ³	0.24	0.22
Bhf	1	0.79	112.7	2.63	122.4	4.41	0.22	0.05
	10	0.35	24.9	0.40	34.4	9.11	0.71	0.14
Bf	1	0.25	24.3	2.16	26.7	6.58	0.08	0.04
	10	0.15	62.6	1.05	72.3	10.65	0.10	0.05
C	1	4.33	156500	22.46	156600	---- ³	0.07	0.07
	10	0.45	41.9	0.70	50.4	12.27	0.08	0.08

1 Basé sur 200 jours d'activité annuelle, en supposant que les réservoirs de S (Houle et Carignan 1992) sont totalement réactifs.

2 Les concentrations de S organique utilisées pour ces calculs proviennent de Houle et Carignan (1992).

3 SE trop élevée pour estimer TR.

microbiennes (<1% du poids sec) mesurées dans divers sols forestiers (Anderson et Domsh 1978; Jenkinson et Powlson 1976; David et al. 1982).

S organique soluble

Il semble donc que les réservoirs de S organique dans les sols du bassin du lac Laflamme soient constitués à plus de 99% par du S réfractaire, et que la fraction pouvant incorporer du SO_4 sur de courtes périodes soit strictement constituée de microorganismes. Étant donné la taille considérable de ces réservoirs et leur apparente incapacité à former du S organique sur une base nette, on peut s'interroger sur leur provenance. Selon certains auteurs (David et al. 1987; Mitchell et al. 1989), une fraction du S organique des horizons minéraux pourrait avoir été formée par l'adsorption de S organique soluble (SOS) lessivé à partir de la couverture morte.

Au lac Laflamme, les concentrations moyennes de SOS étaient de 334, 282 et 143 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau s'échappant des horizons LFH, Bhf et Bf respectivement (Houle et Carignan, *en préparation*). Dans le but d'estimer le potentiel de formation de S organique par le mécanisme proposé par David et al. (1987) et Mitchell et al. (1989), nous avons d'abord calculé la différence de concentration de SOS entre la solution s'écoulant de l'horizon LFH et celle s'écoulant de l'horizon Bf en supposant que la différence correspondait à la quantité s'adsorbant dans les horizons B, puis nous l'avons multipliée par l'écoulement annuel (800-900 mm) sous l'horizon Bf. Le potentiel de formation de S organique ainsi estimé est de $1.6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$, ce qui est considérable (23%) par rapport aux dépôts atmosphériques annuels de S- SO_4 ($7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$

¹·an⁻¹). Cette valeur est environ 3 fois plus élevée que celle calculée par Mitchell et al. (1989) pour un site de la forêt de Huntington. Les différences de concentrations de SOS observées entre le haut et le bas du profil de sol étaient faibles pour ce site. Cependant, une estimation rapide pour plusieurs sites pour lesquels les concentrations de SOS ont été publiées (Homann et al. 1990), suggère des potentiels de formation se rapprochant de celui estimé pour le bassin du lac Laflamme. Si l'on suppose que les forêts sont établies depuis 8000 ans, ce processus (au taux actuel) aurait pu former 12 800 kg·ha⁻¹ de S organique dans les horizons B soit environ 10 fois les quantités observées actuellement (Houle et Carignan 1992). Quoique cette estimation demeure passablement grossière, elle suggère qu'une fraction importante du SOS s'écoulant sous l'horizon LFH est décomposée soit avant ou après avoir été adsorbée dans les horizons B, sans quoi les quantités de S organique accumulées seraient de beaucoup supérieures à ce qu'elles sont présentement. Il est difficile de préciser si du S organique s'accumule présentement dans les horizons B par ce mécanisme. Étant donné que le bassin perd du S sur une base nette (Houle et Carignan 1995) cela apparaît cependant peu probable.

A partir de l'ensemble des observations, il est possible de suggérer un mécanisme décrivant la dynamique du S organique dans le bassin versant du lac Laflamme. Ainsi, les réservoirs de S organique présents dans les sols minéraux seraient, à plus de 99%, formés par l'adsorption de SOS originant de la décomposition incomplète de la litière dans la couverture morte. De plus la possibilité que ces réservoirs incorporent directement le SO₄ serait quasi inexistante à l'exception de la fraction (<1%) constituée par les microorganismes. Ces microorganismes recyclent activement le SO₄, cependant ils n'accumuleraient pas de S sur une base nette, à moins

que leur biomasse augmente de façon spectaculaire, ce qui est peu probable puisqu'un tel changement nécessiterait des changements tout aussi spectaculaires dans la nature de la matière organique dont ils disposent pour combler leur besoin en énergie.

A la lumière de ces informations, l'absence de relation entre les dépôts atmosphériques de S et les quantités de S organique stockées à divers sites forestiers (Houle et Carignan 1992), apparaît plus facilement explicable. En effet, sachant que la formation de ces réservoirs a probablement nécessité des milliers d'années et qu'ils sont largement réfractaires, il est fort peu probable qu'ils aient eu le temps de réagir aux augmentations des dépôts de S observées depuis quelques décennies seulement.

CONCLUSION

Toutes les informations recueillies sur la dynamique du S dans le bassin versant du lac Laflamme ont été résumées dans un schéma représentant le cycle biogéochimique du S (Figure 12). Afin de clarifier ce schéma, les quantités de S (S organique et S-SO₄ adsorbé) comprises dans les horizons minéraux (Ae, Bhf, Bf, C) ont été réunies dans un seul compartiment. Dans ce cas, les constantes de vitesses d'échanges (chiffres en italique) entre le S-SO₄ et la fraction active (zone ombragée) du S organique pour l'horizon Bf (Tableau 5) ont été utilisées, cet horizon contenant la majorité du S présent dans le système (Tableau 1).

Il est généralement admis que le S-SO₄ en sous-bois (7.8 kg·ha⁻¹·an⁻¹) est une bonne mesure des dépôts totaux de S, la production de S-SO₄ à partir du couvert forestier étant très faible

(Lindberg et Garten 1989). La meilleure mesure de l'exportation totale est la sortie de $S-SO_4$ à l'exutoire majorée pour la contribution estimée du SOS ($12.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$). Il y a donc une source de S à l'origine des pertes nettes ($4.5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$).

Les échanges de S au niveau du peuplement forestier (SOS + litière), des herbacées (en supposant un renouvellement annuel) et de la biomasse microbienne (zone ombragée) sont extrêmement dynamiques. Cependant, étant donné la taille totale de ces réservoirs ($22.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), ils ne peuvent expliquer les exportations excédentaires de S à long terme. Ces compartiments sont probablement en état stationnaire avec les dépôts de S. Les échanges entre le $S-SO_4$ en solution et le réservoir de $S-SO_4$ adsorbé dans le sol minéral sont extrêmement rapides et ces réactions exercent un contrôle important sur les concentrations de SO_4 (Figure 6) s'échappant du bassin (Houle et Carignan 1995). Cependant, ce réservoir ne fait que tamponner des variations de concentration dues aux variations dans les dépôts atmosphériques et dans les échanges impliquant les réservoirs organiques. Étant donné la rapidité de réponse de ce réservoir (Figure 7) il est vraisemblablement en équilibre avec les dépôts atmosphériques et ne serait pas responsable des pertes nettes de S à long terme.

En conclusion, nous suggérons que les réservoirs de S organique sont à l'origine des pertes nettes de S. Le S organique présent dans le sol minéral, compte tenu de sa taille ($1113 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), semble la source la plus probable. L'étude des taux de formation (présumément par adsorption de SOS) et de minéralisation de ce réservoir apparaît donc critique et les prochaines recherches devraient être dirigées dans ce sens.

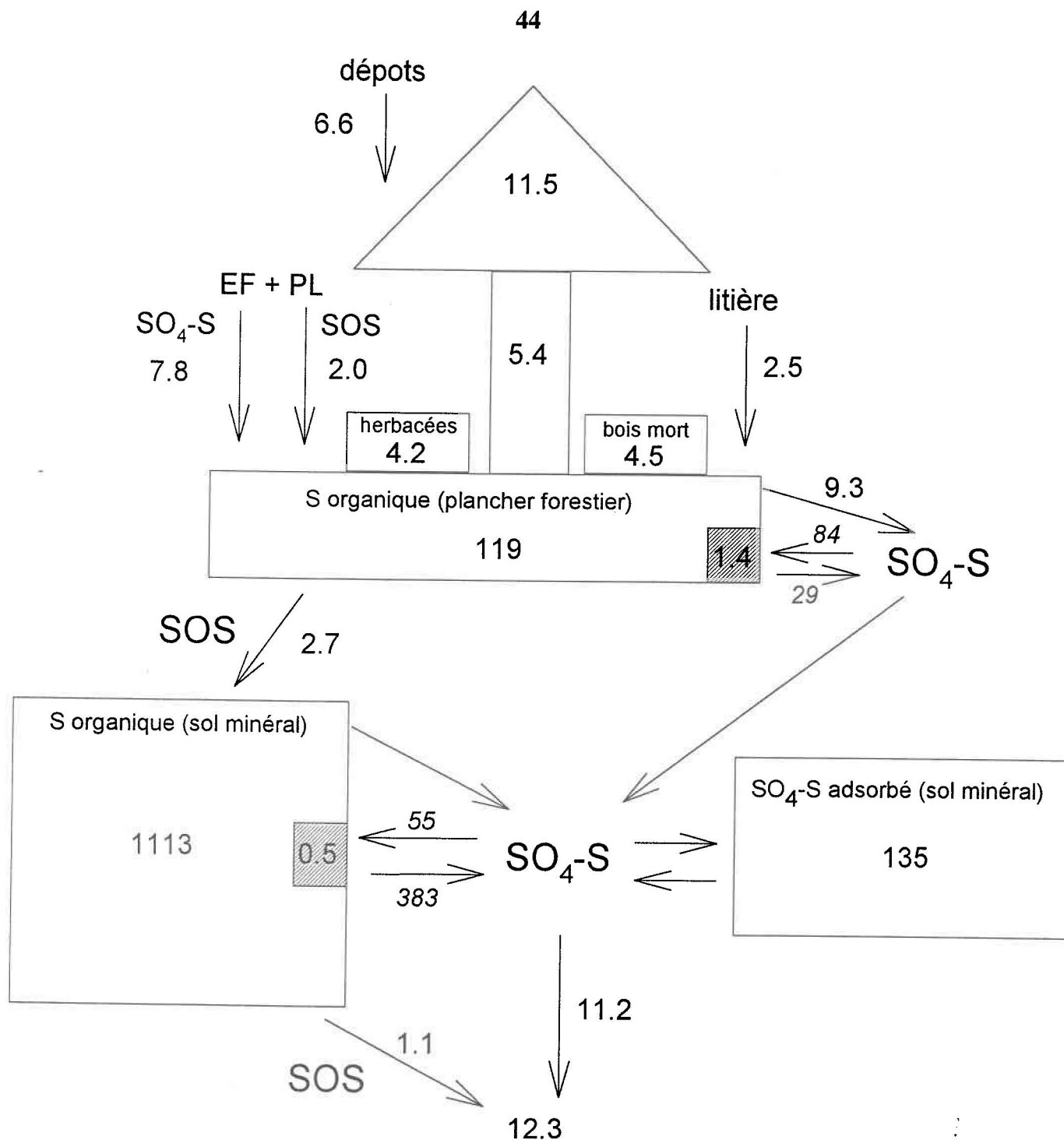


Figure 12. Schéma résumant le cycle du S au bassin versant du lac Laflamme. La taille des réservoirs (kg·ha⁻¹) et les flux de S (flèches, kg·ha⁻¹·an⁻¹) sont indiqués. Les chiffres en italique n'indiquent pas des flux de S mais représentent les constantes d'échanges (an⁻¹, mesurées à 10°) entre le S-SO₄ en solution et le S associée aux microorganismes (zone ombragée). EF + PL: écoulement le long du fût + pluviollessivats, SOS: S organique soluble.

RÉFÉRENCES

- Anderson, J.P.E., et K.H. Domsch. 1978. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil Biol. Biochem.* 10:215-221.
- Autry, A.R., et J.W. Fitzgerald. 1990. Application of the heterotrophic activity method to organosulfur formation in forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 22:743-748
- Autry, A.R., J.W. Fitzgerald et P.R. Caldwell. 1990. Sulfur fraction and retention mechanisms in forest soils. *Can. J. For. Res.* 20:337-342
- Barrie, L.A. et A. Sirois. 1986. Wet and dry deposition of sulphates and nitrates in eastern Canada. *Water, Air, and Soil Poll.* 30:303-310.
- Chao, T.T., M.E. Harward et S.C. Fang. 1962. Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:234-237.
- Courchesne, F. et W.H. Hendershot. 1990. Kinetics of sulfate desorption from two spodosols of the laurentians, Quebec. *Soil Sci.* 150:858-866
- Couture, S. 1994. Réactions du bassin versant du Lac Laflamme aux changements dans la qualité des précipitations entre juin 81 et mai 1992. Environnement Canada, Conservation et Protection, Région du Québec, Centre Saint-Laurent. 113 p.
- David, M.B., M.J. Mitchell et J.P. Nakas. 1982. Organic and inorganic sulfur constituent of

a forest soil and their relationship to microbial activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 847-852

David, M.B., M.J. Mitchell et T.J. Scott. 1987. Importance of biological processes in the sulfur budget of a northern hardwood ecosystem. *Biol. Fert. Soils* 5:258-264

Dillon, P.J. et B.D. Lazerte. 1992. Response of the Plastic Lake catchment, Ontario, to reduced sulphur deposition. *Environmental Pollution*. 77:211-217.

Driscoll, C.T., G.E. Likens, L.O. Hedin, J.S. Eaton et F.H. Bormann. 1989. Changes in the chemistry of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 23:137-143

Fitzgerald, J.W., T.C. Strickland et W.T. Swank. 1982. Metabolic fate of inorganic sulphate in soil samples from undisturbed and managed forest ecosystems. *Soil Biol. Biochem.* 14:529-536

Fitzgerald, J.W., J.T. Ash, T.C. Strickland et W.T. Swank. 1983. Formation of organic sulfur in forest soils: a biologically mediated process. *Can. J. For. Res.* 13:1077-1082

Foster, N.W. 1989. Influences of seasonal temperature on nitrogen and sulfur mineralization/immobilization in a maple-birch forest floor in central Ontario. *Can. J. Soil Sci.* 69:501-514.

Frenay, J.R. 1967. Sulphur containing organics. In: McLaren AD & Peterson GH (Ed) *Soil Biochemistry* (pp25). Marcel Dekker, New York

- Freney, J.R. 1979. Sulfur transformations. In: Fairbridge WR & Finkl CW (Ed) The Encyclopedia of Soil Science, Part 1. Physics, Chemistry, Biology, Fertility and Technology. (pp 536-544). Dowden, Hutchinson and Ross, Incorp. Strandsburg, Pennsylvania
- Fuller, R.D., M.B. David et C.T. Driscoll. 1985. Sulfate adsorption relationships in some forested spodosols of the northeastern U.S. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:1034-1040
- Galloway, J.N., S.A. Norton et M.R. Church. 1983. Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: a conceptual model. *Environ. Sci. Technol.* 17:541A
- Gélineau, M., R. Carignan et A. Tessier. 1989. Study of the transit of sulfate in a Canadian Shield lake watershed with stable oxygen isotope ratios. *Appl. Geochem.* 4:195-201.
- Hedin, L.O., G.E. Likens et F.E. Bormann. 1987. Decrease in precipitaton acidity resulting from decreased SO₄ concentration. *Nature.* 325:244-246.
- Homann, P.S., M.J. Mitchell, H. Van Miegroet, and D.W. Cole. 1990. Organic sulfur in throughfall, stemflow, and soil solutions from temperate forests. *Can. J. For. Res.* 20: 1535-1539.
- Houle, D. et R. Carignan. 1992. Sulfur speciation and distribution in soils and aboveground biomass of a boreal coniferous forest. *Biogeochem.* 16:63-82.
- Houle, D., et R. Carignan. 1995. Role of SO₄ adsorption and desorption in the long-term S

budget of a coniferous catchment on the Canadian Shield. *Biogeochemistry*. 28:161-182

Houle, D., R. Carignan, J. Dupont et M. Lachance. 1995. Dissolved organic carbon and sulfur in southwestern Québec lakes: Relationships with catchment and lake properties. *Limnology and Oceanography*. 40:710-717

Jenkinson, D.S. et D.S. Powlson. 1976. The effects of biological treatments on metabolism in soil. V. A method for measuring soil biomass. *Soil Biol. Biochem.* 8:209-213.

Johnson, D.W., G.S. Henderson, D.D. Huff, S.E. Lindberg, D.D. Richter, D.S. Shriner, D.E. Todd et J. Turner. 1982. Cycling of organic and inorganic sulphur in a chestnut oak forest. *Oecologia* 54:141-148

Johnson, D.W. et D.E. Todd. 1983. Relationships among iron, aluminium, carbon, and sulfate in variety of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:792-800

Johnson, D.W., D.D. Richter, H.V. Miegroet, D.W. Cole et J.M. Kelly. 1986. Sulfur cycling in five forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollut.* 30:965-979

Krauskopf, K.B. 1967. *Introduction to geochemistry*. McGraw-Hill. 721 p.

Landers, D.H., M.B. David et M.J. Mitchell. 1983. Analysis of organic and inorganic sulfur constituents in sediments, soils and water. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 14:245-256

Lindberg, S.E. et C.T. Garten Jr. 1989. Sources of sulphur in forest canopy throughfall.

Nature. 336:148-151

Likens, G.E., F.H. Bormann, R.S. Pierce, J.S. Eaton et N.M. Johnson. 1977. Biogeochemistry of a forested ecosystem. Springer-Verlag, New York

Likens, G.E., F.H. Bormann, L.O. Hedin, C.T. Driscoll et J.S. Eaton. 1990. Dry deposition of sulfur: a 23-year record for the Hubbard Brook Forest ecosystem. *Tellus*. 42B:319-329

MacDonald, N.W. et J.B. Hart Jr. 1990. Relating sulfate adsorption to soil properties in Michigan forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:238-245

MacDonald, N.W., D.R. Zak et K.S. Pregitzer. 1995. Temperature effects on kinetics of microbial respiration and net nitrogen and sulfur mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:233-240.

McLaren, R.G., J.I. Keer et R.S. Swift. 1985. Sulphur transformations in soils using sulphur-35 labelling. *Soil Biol. Biochem.* 17:73-79.

McGill, W.B. et C.V. Cole. 1981. Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma* 26:267-286

McLaren, R.G., J.I. Keer et R.S. Swift. 1985. Sulphur transformations in soils using sulphur-35 labelling. *Soil Biol. Biochem.* 17:73-79.

- Meiwes, K.J. et P.K. Khanna. 1981. Distribution and cycling of sulphur in the vegetation of two forest ecosystems in an acid rain environment. *Plant and Soil* 60:369-375
- Mitchell, M.J., M.B. David, D.G. Maynard et S.A. Tellang. 1986. Sulfur constituents in soils and stream of a watershed in the Rocky Mountains of Alberta. *Can. J. For. Res.* 16:315-320
- Mitchell, M.J., C.T. Driscoll, R.D. Fuller, M.B. David et G.E. Likens. 1989. Effect of whole-tree harvesting on the sulfur dynamics of a forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:933-940
- Mitchell, M.J., M.K. Burke et J.P. Shepard. 1992. Seasonal and spatial patterns of S, Ca, and N dynamics of a Northern Hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry.* 17:165-189
- Neary, A.J., E. Mistry et L. Vanderstar. 1987. Sulphate relationships in some central Ontario forest soils. *Can. J. Soil Sci.* 67:341-352
- Rajan, S.S.S. 1978. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 42:39-44
- Reuss, J.O. et D.W. Johnson. 1985. Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. *J. Environ. Qual.* 12:26-31
- Robitaille, G. et R. Boutin. 1990. Transferts d'éléments inorganiques solubles dans une forêt de sapins baumiers située dans la région boréale. Forêts Canada, Région du Québec, Rapport d'information LAU-X94F.

- Rochelle, B.P., M.R. Church et M.B. David. 1987. Sulfur retention at intensively studied sites in the U.S.A. and Canada. *Water, Air, and Soil. Pollut.* 33:73-83.
- Schindler, S.C., M.J. Mitchell, T.J. Scott, R.D. Fuller et C.T. Driscoll. 1986. Incorporation of ^{35}S -sulfate into inorganic and organic constituents of two forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:457-462
- Schindler, S.C. et M.J. Mitchell. 1987. Dynamics of ^{35}S in horizons and leachates from a hardwood forest spodosol. *Soil Biol. Biochem.* 19:531-538
- Seip, H.M. 1980. Acidification of freshwater-sources and mechanisms. In: *Ecological Impact of Acid Precipitation*. Drablos D & Tollan A (Ed) SNSF-project, Norwegian Inst (pp 358-366). Water Research, Oslo
- Shriner, D.S. et G.S. Henderson. 1978. Sulfur distribution and cycling in a deciduous forest watershed. *J. Environ. Qual.* 7:392-397
- Sirois, A. et L.A. Barrie. 1988. An estimate of the importance of dry deposition as a pathway of acidic substances from the atmosphere to the biosphere in eastern Canada. *Tellus.* 40B:59-80.
- Strickland, T.C. et J.W. Fitzgerald. 1984. Formation and mineralization of organic sulfur in forest soils. *Biogeochem.* 1:79-95
- Strickland, T.C., J.W. Fitzgerald et W.T. Swank. 1984. Mobilization of recently formed forest

soil organic sulfur. Can. J. For. Res. 16:549-553

Strickland, T.C., J.W. Fitzgerald et W.T. Swank. 1985. In situ measurements of sulfate incorporation into forest floor and soil organic matter. Can. J. For. Res. 16:549-553

Strickland, T.C., J.W. Fitzgerald et W.T. Swank. 1986. In situ mobilization of ³⁵S-Labelled organic sulphur in litter and soil from a hardwood forest. Soil Biol. Biochem. 18:463-468

Swank, W.T., J.W. Fitzgerald et J.T. Ash. 1984. Microbial transformation of sulfate in forest soils. Science 223: 182-184

Swank, W.T., J.W. Fitzgerald et T.C. Strickland. 1985. Transformations of sulfur in forest floor and soil of a forest ecosystem. In: Hydrological and hydrogeochemical mechanisms and model approaches to the acidification of ecological systems. International Hydrological Programm Workshop. Committee for Hydrology (pp 137-145). Norden, Sweden

Watwood, M.E., J.W. Fitzgerald et J.R. Gosz. 1986. Sulfur processing in forest soil and litter along an elevational and vegetative gradient. Can. J. For. Res. 16:689-695

Watwood, M.E. et J.W. Fitzgerald. 1988. Sulfur transformations in forest litter and soil: results of laboratory and field incubations. Soil Sci. Soc. Am. J. 52:1478-1483

Zucker, A., H. Helger et W. Zech. 1986. Schwefelformen saurer Boden unter Nadelwald in Nordostbayern. Z. Planzenernaehr. Bodenk. 149:110-119

Sulfur speciation and distribution in soils and aboveground biomass of a boreal coniferous forest.

Daniel Houle & Richard Carignan

INRS-Eau, Complexe scientifique, C.P. 7500, 2700 rue Einstein, Ste-Foy (Québec), Canada,
G1V 4C7

Key words: Balsam fir, forest soils, biomass, S pools, S constituents, S retention.

ABSTRACT

Major sulfur pools are quantified in soils and aboveground biomass of a coniferous boreal forest. Total ecosystem S averages $1395 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ of which 98% is found in the soil, with 89% being in the mineral horizons. Organic S dominates in soil, tree parts (trunks, branches+foliage, roots) and litterfall, ranging from 77 to 99% of total S concentration. Carbon-bonded S, ester sulfate and $\text{SO}_4\text{-S}$ in soil profiles range respectively from 51-68%, 29-37% and 1-14% of total S concentrations and account respectively for 57, 33 and 10% of total S on an areal basis. Adsorbed SO_4 accounts for 82% of total SO_4 , and can be predicted from Al bound to organic matter, amorphous Al and pH ($r^2 = 0.81$). There is a strong relationship between % carbon and carbon-bonded S in 4 of the 5 soil horizons studied which represent over 95% of the total soil organic matter, whereas ester sulfate is related to % carbon in 3 soil horizons representing only 37% of the soil organic matter. An analysis of atmospheric S loading and S data for 10 forested sites in Europe and North America suggests that the size of the organic S pool in forested systems is independent of atmospheric loading.

INTRODUCTION

Interest about S biogeochemistry has recently increased due to the high anthropogenic S loading reported in several parts of the world. Sulfate is the dominant anion in precipitations, surface waters and soil solutions of many temperate forested ecosystems. Seip (1980), Galloway et al. (1983) and Reuss and Johnson (1985) discussed the role of SO_4 as a "carrier anion" for cations, and proposed that the transport of positively charged Al complexes, base cations and hydrogen ions, from the watershed to the surface water, is strongly influenced by the mobility of SO_4 . Incorporation of SO_4 into an organic matrix (David et al. 1982; Swank et al. 1984) and its adsorption on iron and aluminum oxides (Galloway et al. 1983; Johnson and Todd 1983; Fuller et al. 1985) have been suggested as major processes responsible for S retention in soils. Both processes would prevent leaching of SO_4 and would release alkalinity. Conversely, organic S mineralization and SO_4 desorption produce acidity and would be coupled to cation leaching. An understanding of the processes affecting SO_4 mobility in soils thus appears important to predict the effects of high S loading on ecosystems.

Generally, organic S, as carbon-bonded S and ester sulfate, predominates in most soils types, even in mineral horizons (Watwood et al. 1986; Mitchell et al. 1986; Schindler et al. 1986, Autry et al. 1990). Notable exceptions are soils showing a large adsorption potential, and which are receiving high SO_4 loads; in these soils, SO_4 -S represents a relatively large percentage of total S (Johnson 1984). Although the organic S pool is clearly predominant in forested soils, abiotic reactions involving SO_4 have received much more attention. As a consequence, models

describing acidification processes within watersheds take into consideration only SO_4 adsorption and desorption reactions (Mitchell and Fuller 1988).

Yet, studies conducted *in situ* (Strickland et al. 1985; Watwood and Fitzgerald 1988) and in the laboratory (Schindler et al. 1986; Fitzgerald et al. 1982; Watwood and Fitzgerald 1988; Swank et al. 1984) have shown that ^{35}S - SO_4 incorporation as ester sulfate and carbon-bonded S is important in forest soils. Furthermore, organic S can be mineralized to SO_4 (Fitzgerald et al. 1984; Strickland et al. 1986). Freney (1979), Strickland and Fitzgerald (1984) and Fitzgerald et al. (1983) demonstrated the direct implication of microorganisms in immobilization and mineralization processes. Extracellular enzymes have been suggested to play a role in organic S mineralization and SO_4 incorporation into organic matter (Strickland et al. 1984). Collectively, these results show that the organic S pool is actively involved in S cycling and suggest that the understanding of abiotic S transformations alone is insufficient to predict long term response of soils to increased S loading. A more complete knowledge of S dynamics in forested ecosystem appears necessary to answer such question as (1) does S actually accumulate in soils subjected to high S loading? (2) if accumulation occurs, is the process reversible? and (3), on what time scale?

The boreal coniferous forest which covers a large part of Québec and Ontario Provinces (Canada) has received high S loading through atmospheric input. Although a few studies on S biogeochemistry in forested systems have been published, the information available for coniferous forests is particularly limited. The present report quantifies the major S pools present

in such a system with emphasis on soil-S speciation (carbon-bonded S, ester sulfate, adsorbed and soluble SO_4). Finally, the possibility that the organic S pool in soils may act as a sink for atmospheric S is examined by searching for relationships between S input and S sequestered in organic form for different forested sites.

METHODS

Site description

The Lake Laflamme Watershed (LLW) is a small catchment (68.4 ha) located 80 km north of Quebec city ($47^{\circ}17'$ N, $71^{\circ}14'$ W, 777-844m above sea level). Balsam fir (*Abies balsamea* 90%) and white birch (*Betula papyrifera* 10%) dominate in this catchment in association with *Oxalis montana*, and the mosses species *Pleurozium schreberi*, *Hylocomnium splendens*, and *Dicranum* sp.. *Sphagnum* sp. is present in humid locations. According to records kept since 1981, this region receives a mean annual precipitation of 1300 mm (31.3% as snow), of mean pH 4.44 and of mean SO_4 -S concentration $0.51 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and the annual S input in bulk precipitation averages $7.32 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Papineau 1989). The climate is characterized by long, cold and snowy winters and short, cool and wet summers. The soil is an orthic humo-ferric podzol of the Laurentide series developed on a glacial till deposited on the granitic bedrock of the Canadian Shield. Based on 29 pits, the average thicknesses for LFH, Ae, Bhf and Bf horizons are 8.77, 4.51, 7.55 and 28.7 cm respectively. The thickness of till deposit ranges from 0.1 m on top of the basin to 15 m at the bottom of the lake. The B horizon is a sandy loam with 71%

sand, 19% loam and 10% clay. The trees of the basin were almost entirely harvested in 1943. The catchment has been undisturbed since.

Sample collection

Aboveground biomass and litterfall

Ten balsam firs of different DBH (diameter at breast height) classes (10.1 to 21.4 cm), were collected to determine the relation between biomass and DBH. White birch was ignored because of its negligible contribution to total biomass. Epiphytic lichens present on boles and branches were not removed and are included in the aboveground biomass. However, their contribution to total aboveground biomass is probably small. Trunks (including bark) and branches (including foliage) were chipped separately and subsampled. Herbaceous plants and roots were collected in 5 samplings on 19 evenly distributed plots. Herbaceous were collected from a 900 cm² surface. A larger surface was then carefully dug out to the C horizon (~ 60 cm) and the roots collected (approximative diameter > 3.0 mm). Most were found in the forest floor and top 10 cm of the mineral soil. Because fine roots were not sampled, root biomass may be slightly under estimated. Twenty one litterfall collectors (0.871 m²) were installed along two transects on the north and south parts of the watershed. Litter was collected every 1 or 2 months, except when snow was present on the ground.

Fallen boles

Fallen boles may represent a substantial fraction of total biomass in the balsam fir forest (Lambert et al. 1980; Lang et al. 1981). In order to estimate their contribution to total biomass and to total S ecosystem, the length (h) and end radius (R and r) of boles larger than 10 cm diameter at the largest end were measured on 20 evenly distributed plots (25 m²). The equation for the right frustum of a cone ($V = \pi h/3 (R^2 + r^2 + Rr)$) was then used to obtain volume (V) values. Three classes of fallen boles were established according to the state of decay: (1) slight decay (fresh wood, not or slightly decomposed, surface resistant to finger pressure), (2) moderate decay (partly decomposed, surface soft enough to be marked by fingers) and (3) advanced decay (the surface crumbles easily between the thumb and forefinger). Representative samples from every class (n=4-5) were collected for density and total S measurements to allow conversion of volume values to mass and S amount.

Soils

The soil samples used for S pools speciation and quantification were obtained from 13 pits (1 m²) evenly distributed. Samples from the forest floor (LFH horizons combined) and the Ae, Bhf, Bf and C (first 10 cm) horizons were collected and soil horizon thicknesses were recorded. Bulk densities of mineral soils were obtained by inserting a stainless steel tube of known volume in a given horizon. The number of replicates for bulk densities ranged from 4 (Ae) to 12 (Bf). Coarse fragment content (>2.00 mm) were determined from 3-4 pits at the same site and were used to correct bulk density measurements. To ascertain the importance of the C horizon as a

S reservoir, 3 of the 13 pits were dug out to a depth of 100-150 cm, and the C horizon was sampled every 10 or 20 cm. The various soil samples were placed in plastic bags, transported to the laboratory within a few hours and stored at 4 °C until analysis.

Sample preparation and analysis

Plant material (tree parts, herbaceous, litterfall and fallen boles) and soil subsamples were dried at 65 °C to constant weight. Plant material was successively ground with Wiley and Cyclotec mills whereas soil samples were ground with a mortar and a pestle to obtain a fine powder. The total S concentration was determined with a LECO SC-132 analyzer (David et al. 1989). Plant material and soil samples were occasionally run in duplicates: the coefficient of variation (CV) was 4.25 % and 4.63 % respectively. Citrus leaves (NBS #1572) were occasionally used to verify accuracy of the S measurements for plant material; the results were always within 5 % of the certified value. Selected samples of litterfall and tree components (trunks, branches+foliage and roots) were also analyzed for extractable $\text{SO}_4\text{-S}$ (n=5). Samples were shaken for 1 hour with NH_4Cl (0.01M, 10:1 solution:sample ratio), centrifuged (20 min at 21 000 g), and the supernatant was filtered (Nuclepore membrane 0.4 μm) and analyzed for SO_4 by ion chromatography.

The determination of operational S fractions in soil samples (except total S) was performed on moist soils since drying may change the relative proportion of S forms in soils (David et al. 1982). Large roots were first removed by hand in the forest floor samples and mineral horizons

were sieved on a 2.00 mm mesh. HI reducible S was measured in duplicates on every sample according to the Johnson and Nishita method (1952) as modified by Landers et al. (1983). The average CV for HI reducible S measurements was 7.9 %. The HI reducible fraction should comprise mainly ester sulfate and SO_4 (Landers et al. 1983). Total and NH_4Cl extractable SO_4 (referred to as soluble SO_4) concentrations were obtained by shaking duplicate soil samples (10:1 solution:soil ratio) for 1 hour with NaH_2PO_4 (0.016 M) and NH_4Cl (0.01 M) respectively. The latter extractant was preferred to water because of a better consistency with soil having important organic content (Maynard et al. 1987). Both extracts were centrifuged (20 m, 21 000 g), filtered (Nuclepore membrane 0.4 μm) and analyzed for SO_4 by ion chromatography. The average CV for SO_4 measurements was 7.65 and 10.33% for NaH_2PO_4 and NH_4Cl respectively. The amount of SO_4 extracted with the NH_4Cl solution was subtracted from the amount of SO_4 extracted with the NaH_2PO_4 solution to yield an estimation of adsorbed SO_4 . Ester sulfate concentration was obtained by subtracting total SO_4 from the HI reducible portion. Carbon-bonded S was obtained by subtracting the HI reducible portion from total S. Total carbon was measured with a LECO CR12 analyzer. Duplicates were occasionally run and yielded an average CV of 4.63%. Soil pH was measured on moist samples with deionized water (5:1 solution:soil ratio).

Iron and aluminium concentrations in various fractions were determined on duplicate moist soil samples from 7 pits by using various extracting solutions: pyrophosphate (0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 18 h extraction) to estimate organically bound Fe (Fe_p) and Al (Al_p) (McKeague 1967); oxalate (0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ adjusted to pH 2, 4-h extraction) to estimate organically bound plus amorphous Fe (Fe_o) and Al (Al_o) (McKeague et al. 1971); dithionite-citrate to estimate the sum of

organically bound, amorphous and crystalline Fe oxides (Fe_d) (Mehra and Jackson 1960). Crystalline Fe (Fe_c) was estimated by the difference between Fe_d and Fe_o whereas amorphous Fe (Fe_a) and Al (Al_a) were estimated by the difference between Fe_o and Fe_p . The estimation of crystalline Al was not used in this study because the dithionite-citrate extraction is less specific for Al than for Fe (McKeague et al. 1971). Fe and Al in all extracts were measured by plasma emission spectroscopy. The CV for Al and Fe content in the various fractions was 4.58 and 6.56% respectively.

Regression analysis

Relationships between adsorbed SO_4 -S and Fe and Al concentrations in the various operational fractions, carbon, and pH were examined by multiple regression analysis (stepwise forward). Data normality was first tested with the Kolmogorov Smirnov test at the 0.05 level of significance. Many variables were not normally distributed and the data were transformed to $\log(x+1)$ when necessary. The regression included 35 observations from 7 soil profiles and 5 horizons. The relationships between % carbon and S constituents were also assessed by regression analysis. Data were normalized using $\log(x+1)$ or to $1/x$ transformations when necessary.

RESULTS AND DISCUSSION

Mass and sulfur concentration in aboveground biomass

DBH is a good predictor of dry weight (Figure 1) of whole trees, trunks, and branches+foliage with r^2 values ranging from 0.92 to 0.98. Trunks account for the major part of tree biomass (71%), whereas branches+foliage (22%) and roots (7%) represent lower proportions. Because of their higher S concentration, branches+foliage account for 61% of total S in trees. Total tree biomass and S associated with trees was estimated for the whole watershed using population data from the Faculty of Forestry of Laval University (unpublished). The estimated average aboveground biomass (Table 1) for balsam fir ($5.96 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$) in LLW is comparable to that reported by Lambert et al. (1980) for a balsam fir forest in the White Mountains, (New Hampshire) ($4.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$). Total S associated with trees (including roots) is $18.9 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ in LLW. A similar value has been reported for a mixed oak stand ($18.0 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) at Camp Branch Watershed (Tennessee) (Johnson et al. 1986). Other reported S values range from 33.8 to $108.4 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ for various stand types and locations in north America (Shriner and Henderson 1978; Johnson et al. 1986).

The average (\pm standard deviation of the population, SD) areal dry weight of fallen boles ($1.79 \pm 1.38 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$) found in LLW (Table 1) is low compared to the value of $4.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ found by Lambert et al. (1980) for a balsam fir forest in the White Mountains, New Hampshire. These authors reported that fallen and standing dead trees accounted for 53% of the total woody mass on the site compared to 22% at LLW. The lower contribution of dead wood at LLW may be attributable to the 1943 clear cutting which removed most of the trees which would now contribute to decaying biomass. Boles showing advanced, moderate and slight decay represent 42, 39 and 19% of total fallen boles mass respectively. The average (\pm SD) amount of S

associated with fallen boles is $4.46 \pm 3.7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Table 3), the advanced, moderate and slight decay classes contributing for 58, 28 and 14% respectively. Average fallen boles densities (\pm SD) ($0.19 \pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $0.30 \pm 0.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $0.32 \pm 0.06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ in advanced, moderate, and slight decay classes respectively) is strongly related to total S concentration of fallen boles (Total S = $-1670 \times \text{density} + 660$, $r^2 = 0.80$, $n=13$) suggesting that boles get enriched in S while losing mass during their decay. Average total S (\pm SD) associated with herbaceous is $4.17 \pm 2.97 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Table 3). The great variability in herbaceous mass and S concentration is explained by their heterogenous distribution. For example, herbaceous biomass and S concentration average $0.552 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ and $1320 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively in plots dominated by *Sphagnum* sp., and $0.092 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ and $2740 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in plots dominated by *Oxalis montana*.

Sulfur partition in litterfall and tree components

The SO_4 -S contribution to total S in tree parts is fairly constant (15.5 to 23.1%) despite the variations in SO_4 -S concentration (Table 2). The contribution of SO_4 -S to total S in litterfall (10.6 and 7%) is comparable to that found by David et al. (1987) for a hardwood site; it is, however, low compared to other sites where SO_4 -S concentrations in litterfall represent 39, 74 and 70% of total S respectively (Turner and Lambert 1980; Turner et al. 1980; Meiwes and Khanna 1981). Homann and Cole (1990) recently reported that Douglas-fir needle litter has an important initial soluble SO_4 concentration (36-50% of total S) whereas SO_4 represents around 10% of total S in red alder leaf litter. In both litter types, ester sulfate was in very low proportion. If we assume that ester sulfate is also in low proportion in LLW litter, litterfall may

represent an important carbon-bonded S source for the forest floor.

Total sulfur distribution in the ecosystem

The total S amount for the whole ecosystem averages $1395 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Table 3), of which 98% is found in the soil ($1367 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) with 89% being in the mineral horizons. In the Quercus-Carya stand of Walker Branch Watershed (Tennessee), soils contained 98% of the total ecosystem S (Shriner and Henderson 1978). In a S cycling study for five different ecosystems Johnson et al. 1986 reported that soils accounted for 94 to 99% of the total ecosystem S. In Huntington Forest (New York), 88% of total S was found in the soil (David et al. 1987). Turner et Lambert (1980) found a lower value in New South Wales (Australia), where 37% of total S was found in the aboveground biomass. This exception may be attributable to a very low atmospheric input ($1.9 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1} \text{ SO}_4\text{-S}$), a low S content in soil and S sequestration in tree tissues (Johnson 1984).

An important fraction of ecosystem S may be associated to the C horizon. If we assume an average thickness of about 1.0 meter for the C horizon, the estimate of total S (based on 3 pits) in soil increases to about $2100 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. The validity of this estimation is however limited by the difficulty to obtain reliable results concerning the thickness of till deposit.

Soil sulfur constituents

Inorganic SO₄

Total SO₄-S concentrations range from 1.1 (Ae) to 36.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Bf) of dry weight (Table 4), with adsorbed SO₄ accounting for 7, 0, 69, 84 and 69% of total SO₄ in LFH, Ae, Bhf, Bf and C horizons respectively. For the whole soil profile, adsorbed SO₄ accounts for 82% of total SO₄ and amounts to about 15 times the annual S wet deposition; it may constitute a readily exchangeable source of SO₄ that could buffer SO₄ concentration in the soil solution. Since adsorbed SO₄ is often related to extractable Fe and Al fractions (Johnson and Todd 1983; Fuller et al. 1985; MacDonald and Hart 1990), their distribution and speciation in soils of LLW were examined. The concentrations of total extractable Fe and Al are low in the upper horizons (LFH and Ae) and reach maxima in the B horizons (Figure 2). However, the highest extractable Fe concentration is found in the Bhf horizon while the highest Al concentration occurs in the Bf horizon. DeKimpe and Martel (1976) and Fuller et al. (1985) also found that Al usually accumulates deeper than Fe in spodosols. Most of the Fe and Al can be extracted with pyrophosphate in the B horizons suggesting that those elements are mainly bound to organic matter. Amorphous Fe and Al are present in all horizons ranging from 17 (Bhf) to 82% (Ae) and from 12 (Bhf) to 66% (Ae) of total extractable Fe and Al respectively. Crystalline Fe contribution is very low in all horizons. This could be explained by the high level of organic matter found in the LLW soil since organic matter inhibits crystalline oxide formation (Schwertmann 1966; Kodama and Schnitzer 1977).

The relationships between adsorbed SO₄-S ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and Fe and Al ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) concentrations in

various fractions, carbon, and $[H^+]$ (μ Mole) were examined by multiple regression analysis (stepwise forward). The resulting relationship is:

$$\log (\text{adsorbed } SO_4\text{-S} + 1) = 0.617 \log (Al_a + 1) + 0.047 (Al_p) - 0.366 \log (H_+ + 1) + 0.734$$

$$(r^2 = 0.81)$$

Many researchers observed significant positive relationships between adsorbed SO_4 and various Al fractions (Harrison et al. 1990; MacDonald and Hart 1990; Fuller et al. 1985; Neary et al. 1987). These results differ from those of Johnson and Todd (1983) who reported that crystalline Fe was the major variable related to adsorbed SO_4 ($r^2 = 0.55$) in 9 soils from North America and Costa Rica. Although Fuller et al. (1985) also observed a significant relationship between adsorbed SO_4 and crystalline Fe in a soil from the Adirondack region, New York, only 4 of the 10 samples analyzed indicated the presence of any crystalline Fe, as pointed out by the authors.

Organic sulfur

Organic S dominates in the various soil horizons of LLW, ranging from 87 (Bf) to 99% (LFH) of total S concentrations (Table 4). The dominance of organic S has also been reported for other types of forested ecosystems from different locations (Johnson et al. 1982, 1986; Mitchell et al. 1986; Schindler et al. 1986; Watwood et al. 1986; Autry et al. 1990). Organic S present in forest soils originates both from *in situ* production (Strickland et al. 1985; Watwood and

Fitzgerald 1988) and external sources such as litterfall, root turnover, animal feces and plant exudates (Freney 1967). In the mineral horizons, a significant part of the organic S may originate from the deposition of dissolved organic S leached from the forest floor (David et al. 1987; Mitchell et al. 1989). In the various soil horizons of LLW, carbon-bonded S concentrations range from 51 to 68% of total S concentrations, followed by ester sulfate (29-37%) and $\text{SO}_4\text{-S}$ (1-14%). Carbon-bonded S, ester sulfate and $\text{SO}_4\text{-S}$ represent 775, 458 and 133 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectively.

The correlation coefficients between % carbon and S constituents are shown in table 5. When all observations for different horizons are included in the analysis, % carbon, carbon-bonded S and ester sulfate are positively correlated together ($\alpha < 0.01$) whereas SO_4 is negatively correlated with the other variables ($\alpha < 0.01$). Although grouping soil horizons for regression purposes is a common practice, it may be inadequate to look at relationships between soil characteristics because distinct soil horizons are statistically distinct populations. In the present study, the relatively high number of observations for each horizon permits a finer analysis of relationships existing between S constituents and % carbon inside each horizon.

Sulfate is not related to any other variable in the five soil horizons, which suggests a clear differentiation between SO_4 , % carbon and organic S species. Ester sulfate and carbon-bonded S are related only in the C horizon, suggesting that these fractions are independent from each other. Their relationships with % carbon also differs: carbon-bonded S is correlated with % carbon in 4 horizons (LFH, Bhf, Bf and C) that represent over 98% of the soil organic matter

whereas ester sulfate is correlated to % carbon in 3 horizons (Ae, Bhf and C) representing only 37% of the soil organic matter.

The differentiation between ester sulfate and carbon-bonded S and their different degree of association with % carbon is in agreement with the conceptual model of McGill and Cole (1981) on the cycling of C, N, P and S in soils. According to this model, carbon-bonded S and ester sulfate have different mode of stabilization; ester sulfate mineralization (which may be accomplished by extra-cellular sulfohydrolases) increases with the biological requirement for S, whereas carbon-bonded S mineralization is primarily associated with the mineralization of carbon for energy needs. Their model predicts that the size of the ester sulfate pool will increase with increasing SO_4 availability. However, the absence of a relationship between SO_4 and ester sulfate in the 5 horizons studied (Table 5) suggests that the McGill and Cole model (1981) is not totally useful in interpreting S speciation in forest soils.

To further test the possibility that SO_4 availability may influence organic S speciation, we searched for empirical relationships between S speciation in the forest floor and atmospheric SO_4 deposition at various locations (Figure 3). Carbon-bonded S contribution to total S is not related to S input ($r^2=0.001$) whereas ester sulfate contribution seems to diminish with increasing input ($r^2=0.36$). This apparent decrease is caused, however, by the very low contribution of ester sulfate at only two sites receiving high S input in northeastern Bavaria (Zucker et al. 1986). These results suggest that the S speciation of forest floor is independent of SO_4 input.

Relationships between soil sulfur status and SO₄ loading

Because organic S forms are dominant in most soils, they have been hypothesized to act as sinks for atmospheric S (Strickland et al. 1986; Mitchell et al. 1986; Autry et al. 1990). In support of this assumption, laboratory and *in situ* experiments have shown a rapid transformation of ³⁵SO₄ into organic forms. Furthermore, the observation that ³⁵SO₄ incorporation was a function of exogenous SO₄ concentration (Strickland and Fitzgerald 1984; Swank et al. 1985; Autry and Fitzgerald 1990) suggests that soil microorganisms may take up more S in response to increased S loading. However, an analysis of the data available for 10 ecosystems indicates a weak and non significant negative relationship between areal organic S and S input ($r^2=0.18$) whereas sulfate-S is significantly related to S input (Figure 4, $r^2=0.59$, $P < 0.05$). This observation supports the hypothesis of Johnson et al. (1982) that forest S cycling may shift from a biogeochemical to a predominantly geochemical cycling in response to increasing S deposition. There is no relationship between total S concentration in forest floor and S input (Figure 5). This is different from the results of David et al. (1988) who concluded that total S concentrations adjusted for total N in forest floors reflects sulfate deposition patterns, despite the fact that the average total S concentrations and S depositions of the five zones studied by David et al. (1988) have been included in our compilation. The use of N adjusted S values and a narrow S deposition range (2.5 to 6.1 kg·ha⁻¹·yr⁻¹) (David et al. 1988) as opposed to non adjusted S values and the large deposition range (2.5 to 152 kg·ha⁻¹·yr⁻¹) of our compilation may explain the different conclusions.

Microbial S immobilization in soils of forested catchments does not seem to depend on S input. Also, there is no clear relation between the tree species present on a catchment and the S status of soils for the sites included in this compilation. Concentration and speciation of organic S in soils must therefore be controlled by other ecosystem characteristics and, since organic S dominates most catchments, it seems likely that S transformations simply follow organic matter transformations. Two mechanisms may explain organic S accumulation in forest soils. The first one is that the S concentration in organic matter increases and the second is that the soil accumulates organic matter. Total S concentration of forest floor does not increase with increasing input as shown in figure 5. If we assume that the forest floors of the sites included in our compilation are composed mainly of organic matter, the data strongly suggest that the C:S ratio remains constant despite a strong gradient in S input. To fully address this statement, a complete description of the S status would be needed for many forested sites including mineral horizons. However, the present data suggest that systems in steady state with respect to organic matter do not accumulate organic S in response to increased atmospheric S loading even though organic S is clearly dominant in most soils.

Acknowledgements

This project was supported by the Quebec Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. The critical comments of A. Tessier are gratefully acknowledged.

References

- Autry AR & Fitzgerald JW (1990) Application of the heterotrophic activity method to organosulfur formation in forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 22:743-748
- Autry AR, Fitzgerald JW & Caldwell PR (1990) Sulfur fraction and retention mechanisms in forest soils. *Can. J. For. Res.* 20:337-342
- David MG, Mitchell MJ & Nakas JP (1982) Organic and inorganic sulfur constituent of a forest soil and their relationship to microbial activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 847-852
- David MB, Mitchell MJ & Scott TJ (1987) Importance of biological processes in the sulfur budget of a northern hardwood ecosystem. *Biol. Fert. Soils* 5:258-264
- David MB, Grigal DF, Ohmann LF & Gertner GZ (1988) Sulfur, carbon, and nitrogen relationships in forest soils across the northern Great lakes states as affected by atmospheric deposition and vegetation. *Can. J. For. Res.* 18:1386-1391.
- David MB, Mitchell MJ, Aldcorn D & Harrison RB (1989) Analysis of sulfur in soil, plant, and sediment materials: sample handling and use of automated analyzer. *Soil Biol. Biochem.* 21:119-123

DeKimpe CR & Martel YA (1976) Effects of vegetation on the distribution of carbon, iron, and aluminium in the B horizons of northern Appalachian spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40:77-80

Fitzgerald JW, Strickland TC & Swank WT (1982) Metabolic fate of inorganic sulphate in soil samples from undisturbed and managed forest ecosystems. *Soil Biol. Biochem.* 14:529-536

Fitzgerald JW, Ash JT, Strickland TC & Swank WT (1983) Formation of organic sulfur in forest soils: a biologically mediated process. *Can. J. For. Res.* 13:1077-1082

Fitzgerald JW, Andrew TL & Swank WT (1984) Availability of carbon-bonded sulfur for mineralization in forest soils. *Can. J. For. Res.* 14: 839-843

Freney JR (1967) Sulphur containing organics. In: McLaren AD & Peterson GH (Ed) *Soil Biochemistry* (pp25). Marcel Dekker, New York

Freney JR (1979) Sulfur transformations. In: Fairbridge WR & Finkl CW (Ed) *The Encyclopedia of Soil Science, Part 1. Physics, Chemistry, Biology, Fertility and Technology.* (pp 536-544). Dowden, Hutchinson and Ross, Incorp. Strandsburg, Pennsylvania

Fuller RD, David MB & Driscoll CT (1985) Sulfate adsorption relationships in some forested spodosols of the northeastern U.S. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:1034-1040

Galloway JN, Norton SA & Church MR (1983) Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: a conceptual model. *Environ. Sci. Technol.* 17:541A

Harrison RB, Johnson DW & Todd DE (1989) Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils. *J. Environ. Qual.* 18:419-426.

Homann PS & Cole DW (1990) Sulfur dynamics in decomposing forest litter: relationship to initial concentration, ambient sulfate and nitrogen. *Soil Biol. Biochem.* 22:621-628

Johnson CM & Nishita H (1952) Microestimation of sulfur in plant materials, soils and irrigation waters. *Anal. Chem.* 24:736-742

Johnson DW, Henderson GS, Huff DD, Lindberg SE, Richter DD, Shriner DS, Todd DE & Turner J (1982). Cycling of organic and inorganic sulphur in a chestnut oak forest. *Oecologia* 54:141-148

Johnson DW & Todd DE (1983) Relationships among iron, aluminium, carbon, and sulfate in variety of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:792-800

Johnson DW (1984) Sulfur cycling in forests. *Biogeochem.* 1:29-43

Johnson DW, Richter DD, Miegroet HV, Cole DW, & Kelly JM (1986) Sulfur cycling in five forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollut.* 30:965-979

Kodama H & Schnitzer M (1977) Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe (III) oxides. *Geoderma* 19:279-291

Lambert RL, Lang GE & Reiners WA (1980) Loss of mass and chemical change in decaying boles of a subalpine balsam fir forest. *Ecology* 61:1460-1473

Landers DH, David MB & Mitchell MJ (1983) Analysis of organic and inorganic sulfur constituents in sediments, soils and water. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 14:245-256

Lang GE, Cronan CS & Reiners WA (1981) Organic matter and major elements of the forest floors and soils in subalpine balsam fir forest. *Can. J. For. Res.* 11:388-399

Likens GE, Bormann FH, Pierce RS, Eaton JS & Johnson NM (1977) *Biogeochemistry of a forested ecosystem.* Springer-Verlag, New York

MacDonald NW & Hart JB Jr (1990) Relating sulfate adsorption to soil properties in Michigan forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:238-245

Maynard DG, Kalra YP & Radford FG (1987) Extraction and determination of sulfur in organic horizons of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:801-805

McGill WB & Cole CV (1981) Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma* 26:267-286

McKeague JA (1967) An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Soil Sci. Soc. Am. J. Proc.* 47:95-99

McKeague JA, Brydon JE & Miles NM (1971) Differention of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J. Proc.* 35:33-38

Mehra OP & Jackson ML (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7 th Natl. Conf. Clays Clay Miner. pp 317-327.

Meiwes KJ & Khanna PK (1981) Distribution and cycling of sulphur in the vegetation of two forest ecosystems in an acid rain environment. *Plant and Soil* 60:369-375

Mitchell MJ, David MB, Maynard DG & Tellang SA (1986) Sulfur constituents in soils and stream of a watershed in the Rocky Mountains of Alberta. *Can. J. For. Res.* 16:315-320

Mitchell MJ & Fuller RD (1988) Models of sulfur dynamics in forest and grassland ecosystems with emphasis on soil processes. *Biogeochem.* 5:133-163

Mitchell MJ, Driscoll CT, Fuller RD, David MB & Likens GE (1989) Effect of whole-tree harvesting on the sulfur dynamics of a forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:933-940

Neary AJ, Mistry E & Vanderstar L (1987) Sulphate relationships in some central Ontario forest soils. *Can. J. Soil Sci.* 67:341-352

Papineau P (1989) Bilans inoiques et changements dans la qualité de l'eau au bassin calibré du lac Laflamme de 1981 a 1988. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, région du Québec. 156 p.

Reuss JO & Johnson DW (1985) Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. *J. Environ. Qual.* 12:26-31

Schindler SC, Mitchell MJ, Scott TJ, Fuller RD & Driscoll CT (1986) Incorporation of ³⁵S-sulfate into inorganic and organic constituents of two forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:457-462

Schriner DS & Henderson GS (1978) Sulfur distribution and cycling in a deciduous forest ecosystem. *J. Environ. Qual.* 7:392-397.

Schwertmann U (1966) Inhibitory effect of soil organic matter on the crystalization of amorphous ferric hydroxide. *Nature* 212:645-646

Seip HM (1980) Acidification of freshwater-sources and mechanisms. In: *Ecological Impact of Acid Precipitation*. Drablos D & Tollan A (Ed) SNSF-project, Norwegian Inst (pp 358-366). Water Research, Oslo

Shriner DS & Henderson GS (1978) Sulfur distribution and cycling in a deciduous forest watershed. *J. Environ. Qual.* 7:392-397

Strickland TC, & Fitzgerald JW (1984) Formation and mineralization of organic sulfur in forest soils. *Biogeochem.* 1:79-95

Strickland TC, Fitzgerald JW & Swank WT (1984) Mobilization of recently formed forest soil organic sulfur. *Can. J. For. Res.* 16:549-553

Strickland TC, Fitzgerald JW & Swank WT (1985) In situ measurements of sulfate incorporation into forest floor and soil organic matter. *Can. J. For. Res.* 16:549-553

Strickland TC, Fitzgerald JW & Swank WT (1986) In situ mobilization of ³⁵S-Labelled organic sulphur in litter and soil from a hardwood forest. *Soil Biol. Biochem.* 18:463-468

Swank WT, Fitzgerald JW & Ash JT (1984) Microbial transformation of sulfate in forest soils. *Science* 223: 182-184

Swank WT, Fitzgerald JW & Strickland TC (1985) Transformations of sulfur in forest floor and soil of a forestecosystem. In: Hydrological and hydrogeochemical mechanisms and model approaches to the acidification of ecological systems. International Hydrological Programm Workshop. Committee for Hydrology (pp 137-145). Norden, Sweden

Turner J & Lambert MJ (1980) Sulfur nutrition of forest. In: Shriner DS, Richmond CR & Lindberg SE (Ed) Atmospheric sulfur deposition: Environmental impact and health effects (pp 321-334). Ann Arbor, Michigan

Turner J, Johnson DW & Lambert MJ (1980) Sulphur cycling in a Douglas-fir forest and its modification by nitrogen applications. *Oecologia Plantarum* 15:27-35

Watwood ME, Fitzgerald JW & Gosz JR (1986) Sulfur processing in forest soil and litter along an elevational and vegetative gradient. *Can. J. For. Res.* 16:689-695

Watwood ME & Fitzgerald JW (1988) Sulfur transformations in forest litter and soil: results of laboratory and field incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1478-1483

Zucker A, Helger H & Zech W (1986) Schwefelformen saurer Boden unter Nadelwald in Nordostbayern. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 149:110-119

Table 1. Mean values of mass and total S concentrations (\pm SD) in vegetation biomass (n).

		Mass ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)	S ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Trees	Trunks	4.55	118 \pm 10 (10)
	Branches	1.41	815 \pm 57 (10)
	Roots	0.42 \pm .21 (19)	461 \pm 98 (19)
Herbaceous		0.26 \pm .23 (19)	2047 \pm 766 (19)
Fallen boles	Advanced	0.76 \pm .88	363 \pm 176 (5)
	Moderate	0.69 \pm .81	182 \pm 55 (4)
	Slight	0.34 \pm .73	188 \pm 24 (4)
	Total	1.79 \pm 1.38	

Table 2. Sulfate-S concentrations (\pm SD) in litterfall and tree parts. Collection dates for litterfall samples were May 14 and July 30 1987 respectively for spring and mid-summer.

	Sulfate-S $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	% of total S
Litterfall		
Spring	89.0 \pm 18	10.6 %
Mid-summer	97.0 \pm 16	7.0 %
Tree parts		
Roots	105.0 \pm 9	23.1 %
Trunks	23.3 \pm 13	19.9 %
Branches + foliage	126.0 \pm 39	15.5 %

Table 3. Global S distribution in Lake Laflamme Watershed.

		S (kg·ha ⁻¹)	% of ecosystem S
Trees	Trunks	5.35	0.38
	Branches + foliage	11.49	0.82
	Roots	2.04	0.15
Herbaceous		4.17	0.30
Fallen boles	Advanced	2.58	0.19
	Moderate	1.24	0.09
	Slight	0.64	0.05
Soil	LFH	119	8.54
	Ae	47	3.37
	Bhf	356	25.5
	Bf	720	51.6
	C	125	9.0

Table 4. General soil characteristics and S constituents (\pm SD). Soil mass estimates for mineral horizons do not include fragments > 2.00 mm. Values for S constituents, % carbon, and pH are average of 13 pits.

Horizon	Soil mass (kg m^{-2})	pH	%C	Total	Ester	S ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
						Ads.	Sol.	C bonded
LFH	6.8	4.0	40.6 ± 6.8	1748 ± 379	616 ± 134	0.5 ± 0.6	7.2 ± 2.7	1124 ± 307
Ae	47.2	4.6	1.4 ± 0.6	108 ^a ± 45	40 ± 21	ND*	1.1 ± 0.4	67 ^a ± 22
Bhf	67.2	4.5	10.8 ± 5.1	503 ± 202	148 ± 50	7.6 ± 5.9	3.5 ± 1.1	345 ± 171
Bf	271.5	4.9	4.8 ± 1.3	258 ± 69	92 ± 20	30.7 ± 20.7	5.9 ± 3.8	130 ± 53
C (0-10cm)	83.8	5.0	1.7 ± 0.8	114 ^b ± 39	41 ± 13	6.4 ± 2.8	3.0 ± 1.1	65 ^b ± 21

* : not detected

a : n=9

b : n=8

Table 5. Correlation coefficients between %C and S constituents.

	% Carbon	Ester	Sulfate	C-bonded S
All horizons (n=63)				
% Carbon	1			
Ester sulfate	0.948**	1		
Sulfate	- 0.517**	- 0.521**	1	
C-bonded S ^a	0.964**	0.890**	- 0.546**	1
LFH (n=13)				
% Carbon	1			
Ester sulfate	- 0.095	1		
Sulfate	0.030	- 0.414	1	
C-bonded S	0.571*	0.375	- 0.214	1
Ae (n=13)				
% Carbon	1			
Ester sulfate	0.923**	1		
Sulfate	- 0.448	- 0.496	1	
C-bonded S ^b	0.465	0.233	- 0.145	1
Bhf (n=13)				
% Carbon	1			
Ester sulfate	0.661*	1		
Sulfate	- 0.217	-0.362	1	
C-bonded S	0.967**	0.502	- 0.093	1
Bf (n=13)				
% Carbon	1			
Ester sulfate	- 0.181	1		
Sulfate	- 0.067	0.071	1	
C-bonded S	0.853**	- 0.006	- 0.358	1
C (n=11)				
% Carbon	1			
Ester sulfate	0.839**	1		
Sulfate	- 0.584	- 0.443	1	
C-bonded S ^c	0.916**	0.718*	- 0.291	1

*, ** : Significant at the 0.05 et 0.01 levels respectively

a: n = 56

b: n = 9

c: n = 8

Figure captions

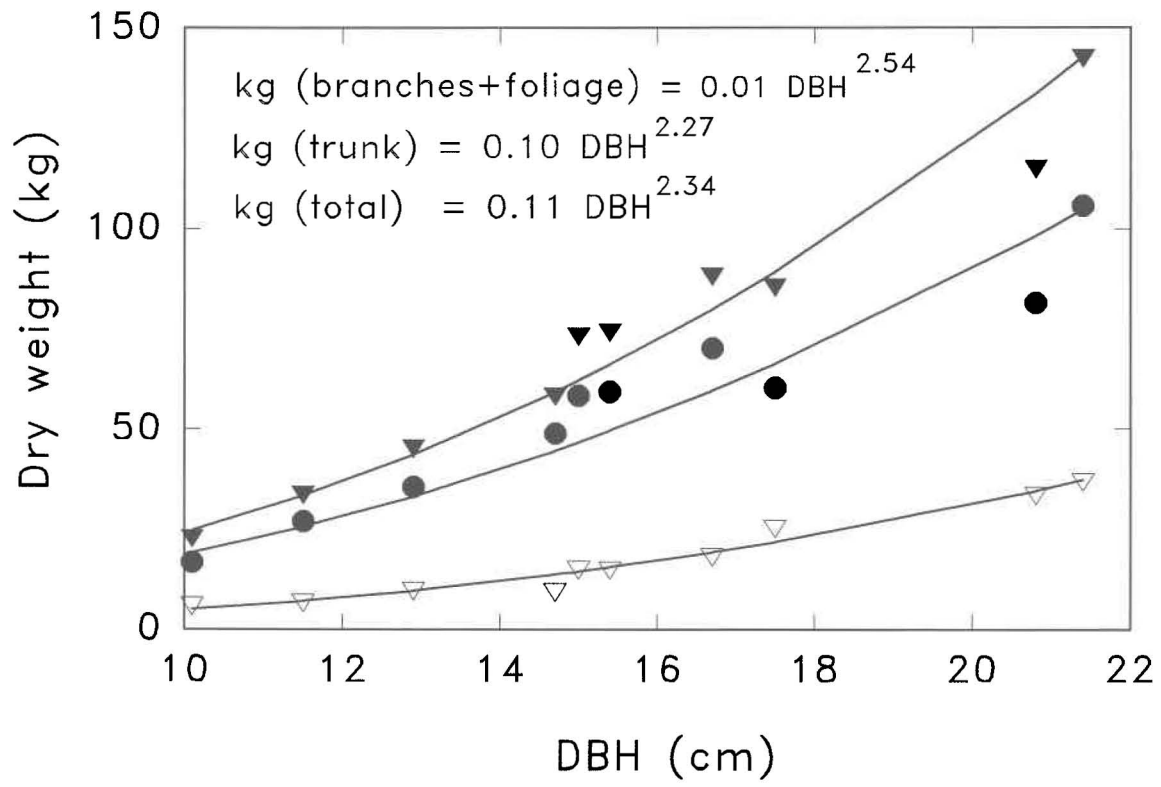
Figure 1. Mass of branches + foliage (∇), trunks (\bullet) and whole trees (\blacktriangledown) as a function of DBH for balsam fir collected at LLW.

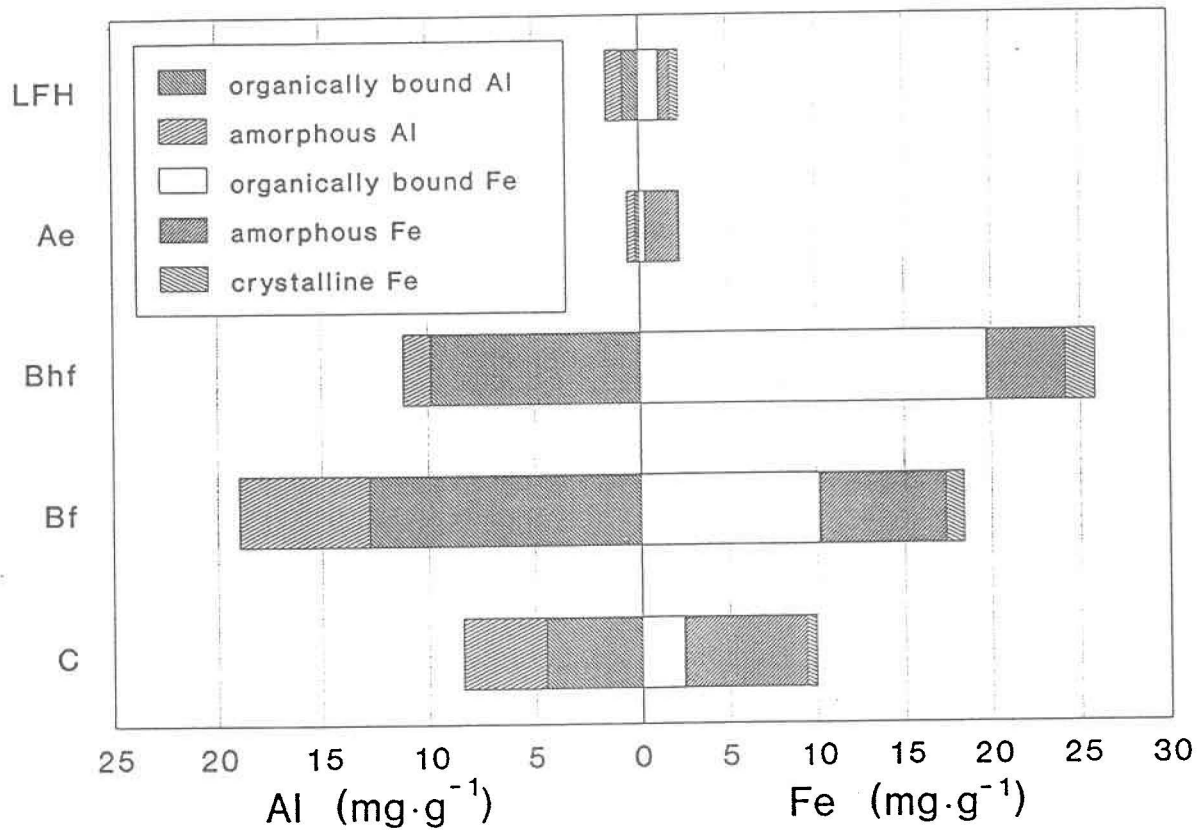
Figure 2. Concentrations of Fe and Al in various fractions of the various soil horizons of LLW (n=7).

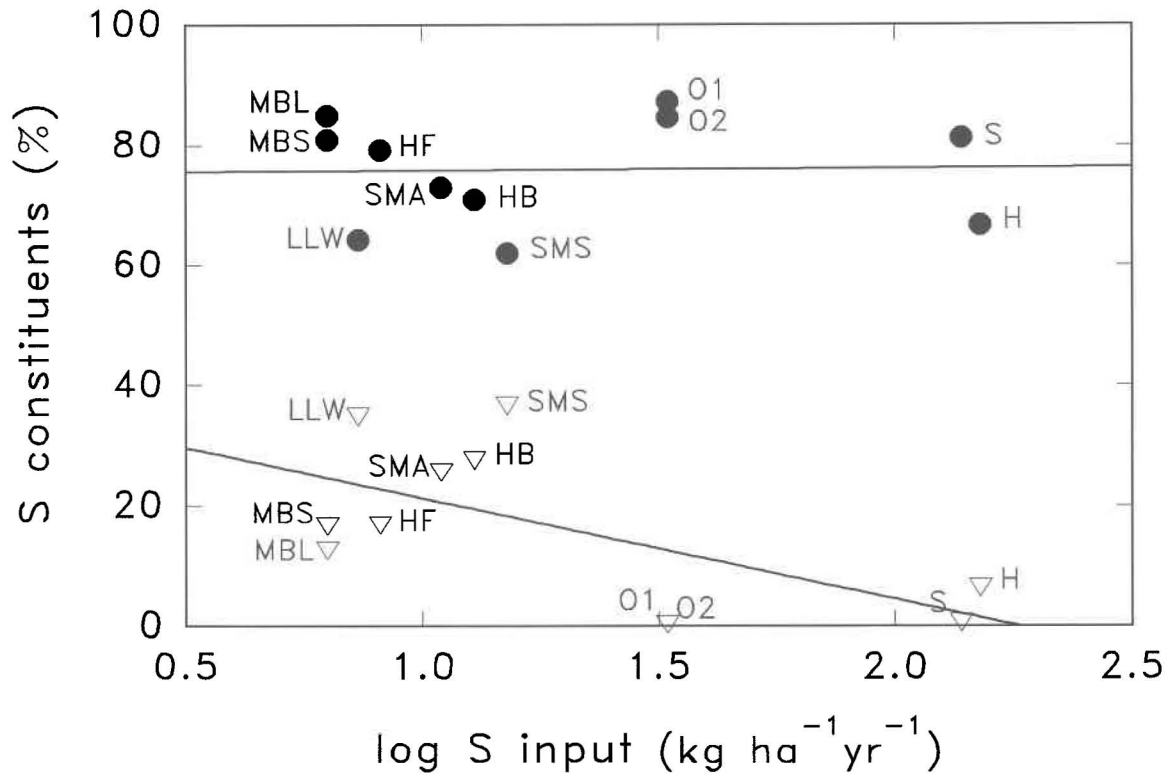
Figure 3. Relations between S input and the contribution of carbon-bonded S (\bullet) and ester sulfate (∇) to total S in the forest floor of Spruce (MBS) and Lodgepole (MBL) sites at Marmot Bassin, Alberta, Canada (Mitchell *et al.* 1986); Lake Laflamme Watershed (LLW), Quebec, Canada (this study); Huntington Forest (HF), New York, USA (David *et al.* 1987); Aspen (SMA) and Spruce (SMS) stands at Sangre de Cristo mountains, New Mexico, USA ((Watwood *et al.* 1986); Hubbard Brook Forest (HB), New Hampshire, USA (Likens *et al.* 1977; Schindler *et al.* 1986); Oberwaiz I (OI), Oberwaiz II (OII), Silberstain (S) and Hollental (H) sites in Northeast Bavaria, Germany (Zucker *et al.* 1986).

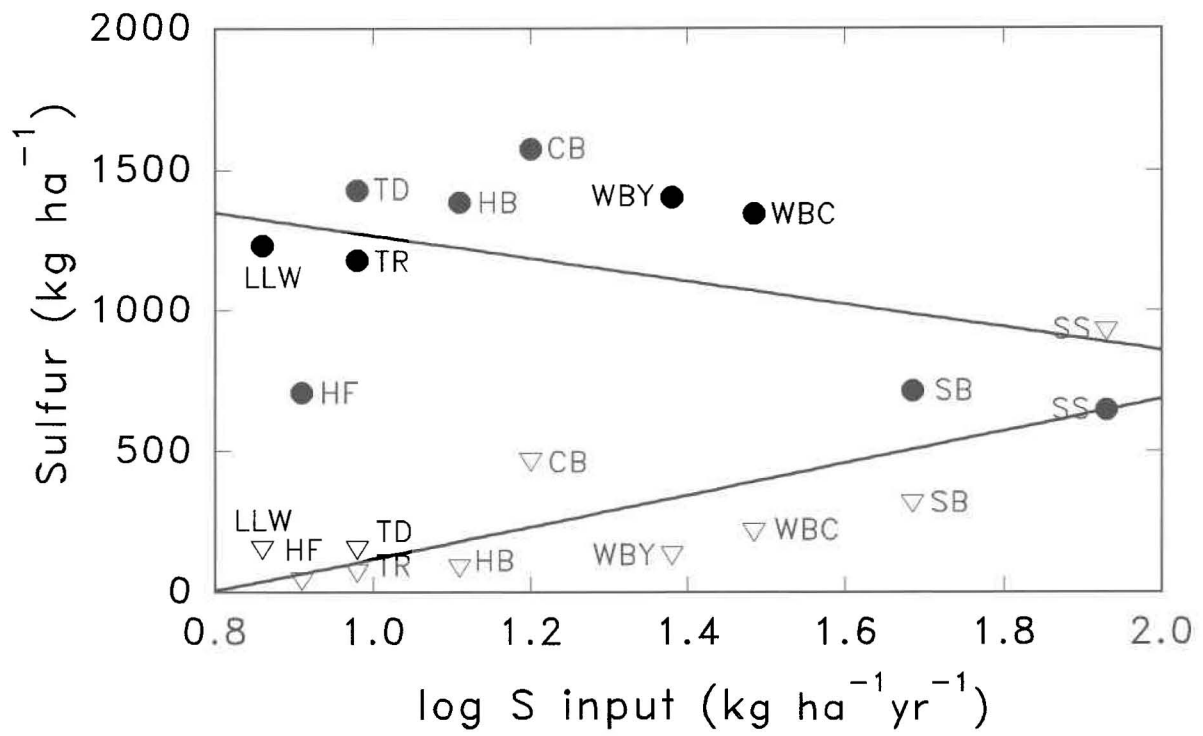
Figure 4. Relations between organic S (\bullet) and $\text{SO}_4\text{-S}$ (∇) on an areal basis and S input at Lake Laflamme Watershed (LLW), Quebec, Canada (this study); Huntington Forest (HF), New York, USA (David *et al.* 1987); Red Alder (TR) and Douglas Fir (TD) stands at Thompson site, Washington, USA (Johnson *et al.* 1986); Hubbard Brook Forest (HB), New Hampshire, USA (Likens *et al.* 1977; Mitchell *et al.* 1989); Camp Branch Watershed (CB), Tennessee, USA (Johnson *et al.* 1986); Yellow Poplar (WBY) and Chesnut Oak (WBC) stands at Walker Branch Watershed, Tennessee, USA (Johnson *et al.* 1986); Beech (SB) and Spruce (SS) stands at Solling, West Germany (Meiwes and Khanna 1981).

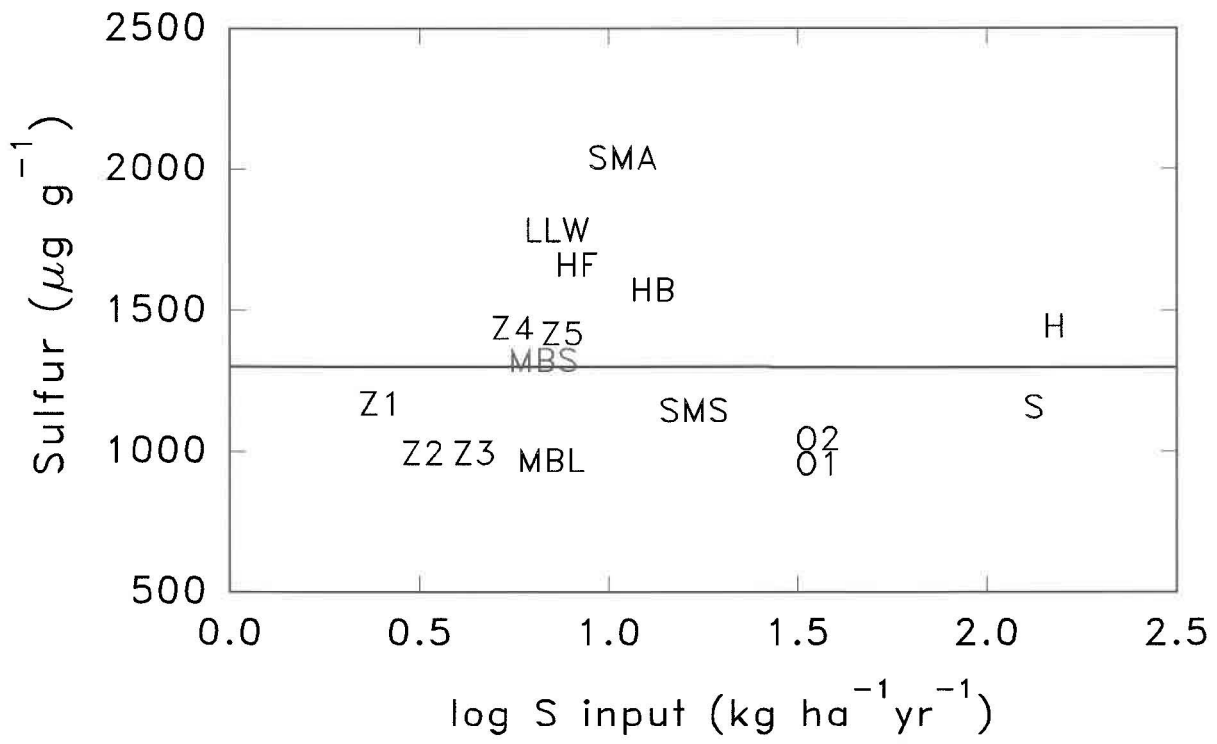
Figure 5. Relation between total S concentration of the forest floor and S input in zones 1 to 5 (Z1 to Z5), Minnesota, Wisconsin, Michigan, USA (David *et al.* 1988); Spruce (MBS) and Lodgepole (MBL) sites at Marmot Bassin, Alberta, Canada (Mitchell *et al.* 1986); Lake Laflamme Watershed (LLW), Quebec, Canada (this paper); Huntington Forest (HF), New York, USA (David *et al.* 1987); Aspen (SMA) and Spruce (SMS) stands at Sangre de cristo mountains, New Mexico, USA ((Watwood *et al.* 1986); Hubbard Brook Forest (HB), New Hampshire, USA (Likens *et al.* 1977; Schindler *et al.* 1986); Oberwaiz I (OI), Oberwaiz II (OII), Silberstain (S) and Hollental (H) sites in Northeast Bavaria, Germany (Zucker *et al.* 1986).











Role of SO₄ adsorption and desorption in the long-term S budget of a coniferous catchment
on the Canadian Shield

Daniel Houle

Université du Québec
INRS-Eau, C.P. 7500
Ste-Foy (Québec), Canada
G1V 4C7

Richard Carignan

Université de Montréal
Dept. de sciences biologiques
90, av. Vincent-d'Indy, C.P. 6128, succ. A
Montréal, QC, Canada
H3C 3J7

KEY WORDS: catchment, S budget, forest soils, SO₄ exchange kinetics, SO₄ adsorption/desorption, soil solution SO₄, S mineralisation.

ABSTRACT

The hypothesis that SO₄ desorption can explain apparent long term net SO₄-S losses (5 kg·ha⁻¹·yr⁻¹ on average) at the Lake Laflamme catchment from 1982 to 1991 is examined. Field observations show that SO₄ concentrations in the soil solution are strongly buffered during percolation through the Bf horizon. In the Bf horizon, SO₄ exchange reactions between the adsorbed and aqueous compartments are rapid (hours). Most (≈ 60%) of the adsorbed SO₄ may be readily desorbed with deionized water. These observations and the presence of an important adsorbed SO₄-S reservoir in the Bf horizon (113 kg·ha⁻¹) as compared with annual wet SO₄-S deposition (7 kg·ha⁻¹), suggest that on the short-term, adsorption and desorption reactions can control dissolved SO₄ concentration in the Bf horizon. To examine whether SO₄ adsorption/desorption could explain long-term SO₄-S losses by the catchment, an aggregated Langmuir isotherm for the Bf horizon was used to calculate the catchment's resilience to changing SO₄-S loads. The results indicate that the soil should adjust rapidly (within 4 years) to changing SO₄-S loads and that SO₄ desorption alone cannot explain long-term net SO₄-S losses. Other possibilities, such as an underestimation of dry deposition or the weathering of S-bearing minerals also appear unlikely. Our results suggest a net release of SO₄-S from the soil organic S reservoirs (1230 kg·ha⁻¹) present in the catchment.

INTRODUCTION

Net sulfur losses have been reported for many forested catchments of northeastern America (Rochelle et al. 1987). Reasons invoked to explain real or apparent net S losses include inaccurate dry deposition measurements and internal catchment processes such as weathering of S-bearing minerals, net mineralisation of the organic S reservoir, and desorption of SO_4 from soils (Mitchell et al. 1986; Rochelle et al. 1987; Mitchell et al. 1992). Among these three potential internal sources, net SO_4 desorption from soils could explain excess SO_4 outputs in the context of the currently decreasing atmospheric S deposition in northeastern America (Hedin et al. 1987; Dillon & Lazerte 1992; Driscoll et al. 1989). If SO_4 adsorption is reversible and the adsorbed SO_4 reservoir is large compared to annual S deposition, the output of S from catchments could be delayed relative to current SO_4 deposition. This phenomenon may have important implications since SO_4 desorption is expected to be accompanied by the release of cations and hydrogen ions in soil solution (Galloway et al. 1983; Reuss & Johnson 1985) that could delay the recovery of surface water quality following reductions in S emissions to the atmosphere.

At our study site (lake Laflamme catchment), SO_4 -S outputs ($11.2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) have exceeded wet SO_4 -S inputs by $5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$, on average, between 1982 to 1991 (Couture 1994). The present report explores the role of SO_4 desorption as a possible mechanism to explain current net S losses by the catchment by combining laboratory measurements of SO_4 exchange kinetics and reversibility, SO_4 adsorption isotherms, and field measurements of SO_4 concentration in soil solutions.

STUDY SITE

The lake Laflamme catchment (68.4 ha) is located 80 km north of Quebec city (47°17' N, 71°14' W, 777-844 m above sea level). The catchment is dominated by Balsam fir (*Abies balsamea* 90%) and White birch (*Betula papyrifera* 10%). Canopy closure is estimated to 94% (D'Arcy & Carignan 1995). From 1981 to 1992, the catchment has received a mean annual precipitation of 1300 mm (33% as snow), with an average hydrogen ion of $36.3 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH = 4.44) and an average SO_4 concentration (weighted for precipitation volume) of $16 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ corresponding to an annual $\text{SO}_4\text{-S}$ wet deposition of $7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Couture 1994). The soils are classified as orthic humo-ferric or ferro-humic podzols in the Canadian classification system which corresponds to a humic cryorthod in the American classification. The average thicknesses for LFH, Ae, Bhf and Bf horizons are 8.8, 4.5, 7.6 and 28.7 cm respectively (Houle & Carignan 1992). Root penetration is surficial; most are found in the first 20 cm of the soil profile, with over 95% found in the first 50 cm (Barry 1984). The thickness of the underlying till ranges from 0.1 m on top of the basin to 15 m under the lake. The bedrock consists of charnockitic gneiss composed of granite, gabbro and mangerite. The catchment contains a large S reservoir ($1395 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) mainly comprised within the first 50-60 cm of the soil profile. Most (90%) of this reservoir is organic (Houle & Carignan 1992).

METHODS

Soil solutions and surface waters

Soil solutions were collected in four 25 m² plots equipped with zero-tension and tension lysimeters located at elevations ranging from 780 to 810 meters on the north, south and northeast sides of the catchment. Zero-tension lysimeters were made of 30 cm-long PVC tubes capped at both ends and cut in half to yield two half-cylinders. Lysimeter installation proceeded as follows: two lateral 1 m deep trenches (5 m long) oriented parallel to ground water flow lines were first dug. Horizontal holes (50 cm long, 5 or 10 cm diameter) were then bored under the LFH, Bhf and Bf horizons at average respective depths of 11, 26 and 60 cm. A 1-2 cm thick layer of quartz granules was placed in the bottom of the lysimeters which were then filled with the soil excavated from the horizontal holes. The lysimeters were then pushed inside the holes and fitted snugly against the ceiling of the horizontal galleries. Plastic tubing was used to connect the lysimeters to bottles located deeper in the soil and that could be emptied with a syringe from the surface via a second tube. The trenches were back filled after lysimeter installation.

Tension lysimeters made of hydrophilic porous teflon (Prenart, 5 cm long, 2.1 cm diameter effective surface, 3 μ m effective pore size) were inserted from the surface in the LFH, Bhf, upper Bf (Bf1) and lower Bf (Bf2) horizons in triplicate at each plot at average depths (for the 4 plots) of 8, 22, 33 and 48 cm respectively. Care was taken to minimize disturbance of the soil profile during installation. Samples were collected in 50 ml test tubes placed in 1 L bottles to which a 60 KPa vacuum was applied for 1 to 5 hours.

Plots 1 and 2 were sampled from August 1988 to November 1989 whereas plot 3 and 4 were sampled from April 1989 to November 1989. Soil solutions were collected every 2 days during the snowmelt and usually once or twice a week the rest of the year, except during winter when infiltration is normally negligible. Meltwater was collected from March 28 to May 18 1989 by 7 snow lysimeters (fiberglass tank, 1 m² X 50 cm height) located on the north side of the catchment within 50 m of plot 1 and 4. These lysimeters were connected to underground 50 L plastic vessels. Meltwater and soil solutions were analyzed for SO₄ by ion chromatography. Sulfate concentration in the stream output has been monitored weekly since 1981 by Environment Canada using the bromothymol blue method (Couture 1992). Precipitation, water content and infiltration in soil horizons of plots 1 and 2 (time domain reflectometry) were also monitored during the study (Roberge & Carignan unpublished).

SO₄ adsorption and desorption

These experiments were done in order to measure the SO₄ exchange rate between the solid and aqueous phases, to describe the equilibrium SO₄ partition between the solid and aqueous phases at different SO₄ concentrations in the soil solution (adsorption isotherms) and to determine the degree of SO₄ adsorption reversibility. Only the Bf horizon was considered because it contains 85% of the total SO₄-S pool in the catchment (Houle & Carignan 1992). All experiments were conducted at 10 °C.

Sulfate exchange rates between the solid and liquid phases were measured with ³⁵SO₄, using moist samples of the Bf horizons from 3 sites sieved on a 2 mm mesh (5:1 solution:soil ratio).

Deionized water was added to moist samples (corresponding to 60 g of dry soils) in a 500 ml plastic bottle and shaken on a rotary shaker (≈ 120 RPM) to obtain a uniform suspension. Sulfate and pH were measured every 1 or 2 h to verify that SO_4 concentrations were at steady state before tracer addition. Carrier-free $^{35}\text{SO}_4$ was added after equilibrium concentrations SO_4 were reached (1-2 h). Five-ml aliquots were then withdrawn at different times, decanted for 1-2 minutes, and the supernatant centrifuged. $^{35}\text{SO}_4$ concentration was measured by liquid scintillation in Atomlight (NEN). The supernatant was also analyzed for SO_4 at 45 m, 8 h and 18 h after tracer addition to confirm that equilibrium conditions were present during the experiment.

Sulfate adsorption isotherms were measured on 8 Bf moist samples collected at 8 sites (including the same three soils used above for the $^{35}\text{SO}_4$ exchange experiments). Duplicate samples were shaken for 24 h with solutions (5:1 solution:soil ratio) of different SO_4 concentrations (0, 42, 83, 167 and $323 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) added as Na_2SO_4 . After 24 h, the samples were centrifuged, and the supernatant analyzed for SO_4 . The solution with no added SO_4 (deionized water) was spiked with $^{35}\text{SO}_4$ in order to measure the native total SO_4 concentration (dissolved + adsorbed) by isotopic dilution and to assess the importance of organic S formation during the experiments.

Sulfate adsorption was described with the Langmuir isotherm:

$$\text{ADS SO}_4 = (A \times [\text{SO}_4]) / (K + [\text{SO}_4]) \quad (1)$$

where $[SO_4]$ = aqueous SO_4 concentration ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), $ADS\ SO_4$ = adsorbed SO_4 -S concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), A = maximum adsorption potential ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and K = half saturation constant ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

To measure the degree of SO_4 adsorption reversibility, the 8 moist soils samples from the Bf horizon used for isotherm definition and to which only $^{35}SO_4$ was added were sequentially extracted 5 times with deionized water (10:1 solution:soil ratio) after the 24 h incubation. At each step, the test tubes were shaken for 30 m, centrifuged and the $^{35}SO_4$ concentration in the supernatant determined. The supernatant was then discarded and the extraction procedure was repeated 4 times. A final extraction was performed with NaH_2PO_4 (0.016 M) to extract any remaining $^{35}SO_4$. In another experiment, a moist soil sample of the Bf horizon was submitted to 10 consecutive water extractions following a 24 h incubation with $^{35}SO_4$. $^{35}SO_4$ and SO_4 in the supernatants were measured at each extraction to ensure that $^{35}SO_4$ accurately traced the behavior of SO_4 .

RESULTS

SO_4 concentrations in soil solutions

Similar temporal and vertical variations in SO_4 concentrations are observed at the four plots in soil solutions collected with zero-tension lysimeters (Figures 1 and 2). The SO_4 peaks observed in the LFH horizon during snowmelt and in the 1989 fall in the LFH horizon are synchronous at all plots. Similar trends are also observed with tension lysimeters (Figures 1 and

2). At plot 4, however, tension lysimeters yield much higher SO_4 concentration than zero-tension lysimeters during snowmelt.

Generally, SO_4 concentrations in the forest floor (LFH) show a marked temporal variability: they decrease from the beginning to the end of snowmelt, reflecting concentration observed in the infiltrating meltwater (Figure 2C) and show frequent variations the rest of the year. In the Bhf horizon, SO_4 concentrations also show a pronounced temporal variability. When the percolating water reaches the lower horizon (Bf1 and Bf2 for the tension lysimeters and Bf for the zero-tension), SO_4 concentration become less variable as reflected by decreasing coefficient of variation with depth (Table 1). Sulfate buffering differs between plots, however. Plot 4 shows a high variability at all depths with a CV of 71% for the Bf2 samplers ($n=3$) compared to 18% for the Bf2 samplers at plot 1. The high CVs for plot 4 are influenced by extreme values encountered during snowmelt for the LFH, Bhf and Bf1 samplers and by one high value during the fall for the Bf2 samplers (Figure 2).

Results for plot 2 are expressed separately in 1988 and 1989 in Table 1 because of their different trends in CVs with increasing depth. In 1988, CVs decrease with increasing depth as observed at the other plots but a high temporal variability was observed in the low Bf horizon in 1989. The differences between the two years are probably attributable to the uprooting of all trees in this plot by strong winds in late fall of 1988 which may have perturbed the soil's structure and enhanced decomposition processes.

Tension lysimeters generally gave higher SO_4 concentrations than zero-tension lysimeters (Table 1, Figures 1 and 2). The differences were most pronounced during snowmelt in the Bhf horizon at plot 4 (Figure 2). These observations are different from those reported by Haines et al. (1982) and Joslin et al. (1987). Haines et al. (1982) observed that zero tension lysimeters yielded higher SO_4 concentration than tension lysimeters made of porous ceramic at the litter-soil interface and at 30 cm at the Coweeta Hydrologic Laboratory, North Carolina. Joslin et al. (1987) observed that lateral flow collected with zero-tension lysimeter following storm events had higher SO_4 concentration than water collected with ceramic cup tension lysimeters in the Raven Fork watershed in western North Carolina. We attribute these differences to the fact that tension lysimeters can collect capillary water whereas zero-tension lysimeters only sample water moving freely into the soil during period of important infiltration.

SO_4 adsorption and desorption

Sulfate exchange kinetics are extremely rapid in the Bf horizon. The SO_4 concentration stabilised within 1-2 h in the three soil suspensions (Figure 3). During the experiment, pH (not shown) ranged from 4.41 to 4.57, from 4.27 to 4.58 and from 4.43 to 4.58 in soils A, B and C respectively. Added $^{35}\text{SO}_4$ (at $t=0$, Figure 3) rapidly equilibrated between the adsorbed and aqueous phases. In soil A and B respectively, over 50 % of the process was accomplished after only 2 minutes. In soil C, $^{35}\text{SO}_4$ adsorption proceeded more slowly at the beginning with only 4% of the adsorption taking place in the first 2 minutes. However, equilibrium conditions were reached in the three soils after 3 hours. In preliminary experiments, such a fast equilibration of $^{35}\text{SO}_4$ between the adsorbed and aqueous phases was also observed with dry and wet soils

samples from the Bhf and Bf horizons (data not shown). Rapid SO_4 adsorption has also been reported by Chao et al. (1962) and Rajan (1978). Courchesne & Hendershot (1990) reported that treated (exposed to 2, 3, and 5 mmol SO_4 per kg of soil) and untreated sample (no SO_4 addition) from the B horizon of the Lake Laflamme catchment desorbed 50% of their adsorbed SO_4 within 5 minutes.

The partition of SO_4 between solid and aqueous phases can be represented by a Langmuir isotherm, with an average r^2 of 0.95 ± 0.02 ($\pm \sigma$) for 8 samples of the Bf horizon (Table 2). The isotherm parameter A ranges from 11.6 to 48.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Table 2) which probably reflects variation in soil composition and pH (4.30 to 4.88). The native adsorbed SO_4 averages $36.7 \pm 12.1\%$ of the maximum adsorption potential, showing that the Bf horizon could adsorb more SO_4 if exposed to higher SO_4 concentrations.

The average $^{35}\text{SO}_4$ recovery after 5 consecutive water extractions is $61\% \pm 9\%$ ($\pm \sigma$) for 8 Bf samples previously exposed to $^{35}\text{SO}_4$ for 24 h (Figure 4). These results suggest that most of the adsorbed SO_4 pool present in the Bf horizon is readily exchangeable. The evolution of SO_4 and $^{35}\text{SO}_4$ concentrations in the supernatant during 10 consecutive water extractions of a Bf sample indicates that $^{35}\text{SO}_4$ recovery is representative of SO_4 recovery since the specific activity changes little during the consecutive extractions (Figure 5). The final extraction with NaH_2PO_4 , yielded an average $^{35}\text{SO}_4$ recovery of $102.2 \pm 3.7\%$ ($\pm \sigma$, $n=8$) showing that adsorbed $^{35}\text{SO}_4$ is fully recovered and that organic ^{35}S formation may be neglected on the 24 h time-scale and using a 5:1 solution:soil ratio.

DISCUSSION

During snowmelt, SO_4 concentrations in the upper horizons (LFH and to a lesser extent Bhf) reflect that of the infiltrating water (Figure 2C) which decreases markedly as the melt proceeds. The decrease in SO_4 concentration in meltwater is attributable to ion exclusion occurring during snow metamorphism (Davies et al. 1987). During the rest of the year, SO_4 shows frequent and sudden variations that may depend on changes in rain composition, microbial activity and root uptake. The increasing stability of SO_4 concentration with increasing depth (Table 1) reveals the presence of an important adsorbed SO_4 -S reservoir in the Bf horizon that buffers SO_4 concentration in infiltrating water.

On the time scale of weeks to a few years, this buffering mechanism appears to control SO_4 concentrations at the outlet since they were fairly constant from 1981 to 1992 despite important temporal variations in the water and SO_4 -S loading (Figure 6). Because of this constancy, the amount of SO_4 -S leaving the catchment on a weekly basis at the lake outflow is directly proportionnal to runoff: $\text{SO}_4\text{-S exported (kg)} = 0.128 \text{ runoff (cm)} + .012$, $r^2 = 0.96$, $n = 590$ (Figure 7). Since the lake water residence time is short (2 months), the stability of SO_4 concentration at the outlet cannot be attributed to a dampening effect by the lake. During the 1989 snowmelt, for instance, the average initial snowpack SO_4 concentration was $15 \pm 2.5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (average $\pm \sigma$, 16 cores taken around the 4 plots, Houle & Carignan, unpublished results) and the lake water volume was renewed 1.6 times during the 4 weeks-long melt that followed; yet the lake SO_4 concentration remained fairly constant and averaged $44 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ during the same interval (Couture 1992, pers. comm.).

At the Lake Laflamme catchment, the Bf horizon contains the most important $\text{SO}_4\text{-S}$ pool ($113 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) of which 84% is adsorbed (Houle & Carignan 1992). Because this pool represent about 16 years of the annual average wet $\text{SO}_4\text{-S}$ deposition on the catchment ($7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) it could be sufficient to account for the observed SO_4 concentration buffering in the soil solution, provided that SO_4 exchange reactions are rapid compared to the residence time of water in this horizon, and provided that SO_4 adsorption is reversible. Our results show that the exchange reactions are rapid since they reached an equilibrium within 3 h (Figure 3). Also, 60% of the previously adsorbed $^{35}\text{SO}_4$ can be recovered by 5 sequential water extractions (Figure 4) suggesting that the adsorbed SO_4 can be readily desorbed. Different extents of SO_4 desorption have been observed in soil samples from different locations (Chao et al. 1962; Neary et al. 1987; Curtin & Syers 1990; Harrison et al. 1989; Courchesne & Hendershot 1990). Harrison et al. (1989) studied desorption in 36 soil samples from 20 forested sites in north America. These authors concluded that an average of 36% of adsorbed SO_4 was retained irreversibly. Others have reported that SO_4 adsorption on Fe oxides (Turner 1988) or freshly ground Fe and Al oxides (Aylmore et al. 1967) was almost irreversible.

Water residence times in the Bf horizon (Roberge & Carignan, unpublished) are far in excess of the time needed for SO_4 adsorption and desorption reactions to reach equilibrium. At plot 1 for instance, the minimum time observed for water to move from the top to the bottom of the Bf horizon was 10 days during snowmelt.

Although both field observations and laboratory experiments show that adsorption-desorption reactions taking place in the Bf horizon can control SO_4 concentrations in the soil solution on a short term basis, it remains to be seen whether such reactions can explain net SO_4 -S losses by the catchment as observed between 1981 to 1992 (Table 3). In order to test this hypothesis, we simulated the catchment's response to different scenarios of SO_4 -S deposition. We used the aggregation method of Shaffer & Stevens (1991) to construct a "master" isotherm from the 8 isotherms found above for the Bf horizon. We assumed that SO_4 adsorption and desorption in the Bf horizon was the only mechanism governing SO_4 concentrations in water leaving the Bf horizon. For the purpose of modeling SO_4 concentrations, the Langmuir isotherm was expressed as follow:

$$\text{total SO}_4 = ((A \times [\text{SO}_4]) / (K + [\text{SO}_4])) + [\text{SO}_4] \quad (2)$$

where total SO_4 is the sum of adsorbed and aqueous SO_4 , and $[\text{SO}_4]$ is SO_4 concentration in the soil solution.

The evolution of SO_4 concentrations in water leaving the Bf horizon following a sudden increase or decrease in SO_4 deposition on the catchment was simulated iteratively. Calculations were performed for a 30-cm thick Bf horizon initially at equilibrium with a $25 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ SO_4 concentration. This concentration is equivalent to an annual SO_4 -S deposition of $7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. For each iteration, a volume of water corresponding to the annual average amount of water stored in the Bf horizon (120 mm, Roberge and Carignan, unpublished) was allowed to equilibrate with

the soil. The new SO_4 concentration in the soil water was solved by rearranging eq. 2 as a second degree polynomial:

$$[\text{SO}_4]^2 + (K - \text{TOTAL SO}_4 + A) \times [\text{SO}_4] - (K \times \text{TOTAL SO}_4) = 0. \quad (3)$$

Adsorbed SO_4 concentration was then calculated from eq. 1. Since the average (1981-1991) amount of water exported annually from the catchment is 840 mm, 7 iterations per year were performed. The results (Figure 8) indicate that the soil responds at different rates depending on whether the catchment is exposed to increased or decreased depositions. In every cases however, the simulated SO_4 concentrations reach 95% of the final equilibrium SO_4 concentrations within 4 years. We examined the effect of discretizing the Bf horizon into many layers. The simulated SO_4 concentrations were essentially unchanged, except for the first few months of the simulation. The effect of raising the slope isotherm value (or $A =$ maximum adsorption potential) on the simulated SO_4 concentration was also analysed; increasing A by as much as one order of magnitude did not produce a lag time long enough to explain the longterm (11 years, Table 3) SO_4 -S loss by the catchment. We thus conclude that the net SO_4 -S loss by the catchment is not attributable to SO_4 desorption.

The model was applied to the 12 years SO_4 -S deposition history recorded at the catchment in order to compare the calculated mean annual lake water SO_4 concentration to the observed values. Average annual SO_4 concentrations in wet deposition (rain + snow weighted for precipitation volume and corrected for evapotranspiration) were used as input. Although

calculated and observed values are significantly correlated ($r^2 = 0.48$, $n = 12$, $\alpha < 0.05$, Figure 9), an important and unexplained difference between observed and predicted SO_4 concentrations is observed.

Since SO_4 desorption does not appear to be sufficient to explain the long-term net loss of SO_4 by the catchment, other mechanisms must be invoked. The remaining possibilities include 1- an analytical bias arising from the different methodologies used to measure SO_4 concentrations in the lake's outlet (colorimetry) and in precipitation (ion chromatography), 2- an underestimation of dry deposition, 3- the weathering of S-bearing minerals, 4- the presence of a large adsorbed SO_4 -S pool below the Bf horizon, 5- a net mineralization of organic S reservoirs.

The imbalance in the SO_4 -S budget may be an artifact attributable to an analytical bias between the two methods used to measure SO_4 -S inputs and outputs. The colorimetric method may have overestimated SO_4 concentrations at the outlet because of interferences by humic substances (Cronan 1979). The colorimetric method used for measuring SO_4 concentration in the stream output was compared to ion chromatography by analysing SO_4 in 542 samples from 35 shield lakes (Bouchard & Haemmerli 1992). Although the SO_4 concentration measured with both methods are strongly correlated ($\text{SO}_4 \text{ chro.} = 1.08 \text{ SO}_4 \text{ col.} - 8.02$, $n = 542$, $r^2 = 0.93$), the colorimetric method gave significantly higher values (paired t-test, $\alpha < 0.05$, mean difference = $3.4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, Bouchard 1993, pers. comm.). This relationship indicates that SO_4 concentrations at the outlet of Lake Laflamme, may have been overestimated an average of 4.5

$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ between 1981 and 1992. When converted to a $\text{SO}_4\text{-S}$ export figure, the overestimation is equivalent to only $1.3\text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, suggesting that a possible analytical bias may only contribute for a part of the average net annual loss ($5\text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$).

Dry S deposition on the catchment appears to be too low to account for the imbalance between $\text{SO}_4\text{-S}$ inputs and outputs. A dry deposition value amounting to $\approx 40\%$ of the total deposition would be necessary to explain the observed discrepancy. This value appears unrealistically high since Barrie & Sirois (1986) estimated the contribution of dry deposition to only 16 and 12% of the total inputs for the years 1981 and 1982 using airborne SO_2 and SO_4 concentrations at the site and deposition velocities. Robitaille & Boutin (1990) found an average 13% SO_4 enrichment in throughfall and stemflow relative to bulk deposition from 1981 to 1987 in samples collected from June to October. Because canopy closure is nearly complete (94%) at this site, the SO_4 enrichment observed in throughfall and stemflow is thought to reflect dry S deposition (Lindberg & Garten 1989). The contribution of dry deposition to total S deposition at this site was the lowest recorded among 6 sites in eastern Canada and may be explained by its distance from industrial point sources (Sirois & Barrie 1988).

Weathering of S-bearing minerals is an unlikely source of internal $\text{SO}_4\text{-S}$ in this catchment. The amount of SO_4 that can be weathered from the till can be estimated from the S content and the Si:S ratio (323:0.27) reported for granites (Krauskopf 1967). Assuming that both elements are weathered in this proportion and that Si is not precipitated after its dissolution, the Si

concentration of the outlet (6 to 9 mg·l⁻¹) indicates that 0.03 to 0.24 μmol·l⁻¹ of SO₄ is attributable to weathering which corresponds to a SO₄-S exportation of only ≈0.05 kg·ha⁻¹.

Adsorbed SO₄ concentrations for the whole soil profile including samples from different depths in the C horizon are available for 3 pits dug in 1987 (Figure 10). The adsorbed SO₄ concentrations exhibit an increasing pattern from the surface to the Bf horizon and a decreasing pattern from the Bf horizon to the bottom of the C horizon. We estimated this additional adsorbed SO₄-S reservoir to ≈33 kg·ha⁻¹ which appears insufficient to account for the long-term SO₄-S loss by the catchment.

Sulfate budgets for the 2 plots for which we have at least one year of observations (14 months) also indicate that the source of unaccounted SO₄-S is located above the C horizon. In order to quantify the SO₄-S budgets, the SO₄-S fluxes in the incident precipitation (Couture 1994) corrected for dry S deposition (Barrie and Sirois 1986) were used as the input while SO₄ concentrations at the bottom of the Bf horizon and water fluxes out of the Bf horizon (720 mm annually, Roberge & Carignan, unpublished) were combined to yield the SO₄-S output for plot 1 and 2. The results show a SO₄-S loss at both plots and for the whole catchment (Table 4). Since over 95% of the roots are located in the first 50 cm soil profile (Barry 1984), SO₄ can not be taken up by roots below this depth and the SO₄-S fluxes out of the Bf horizon (50-60 cm) may be considered as a net loss.

These considerations point out to the long-term net mineralisation of soil organic S as a possible net $\text{SO}_4\text{-S}$ source in the catchment. The potential importance of this mechanism is supported by the size of the organic S reservoir ($1230 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, Table 4) which amounts to about 175 times the annual wet $\text{SO}_4\text{-S}$ deposition (Houle & Carignan 1992). A small annual loss of 0.4% of the soil organic S reservoir would be sufficient to explain long term $\text{SO}_4\text{-S}$ losses by this catchment. Furthermore, an oxygen isotope study of the dissolved SO_4 in the Lake Laflamme catchment demonstrated that 32-61% of the $\text{SO}_4\text{-S}$ leaving the catchment originated from organic S present in the soil (Gélineau et al. 1989).

Such $\text{SO}_4\text{-S}$ losses have been previously reported for other soils and catchment in northeastern America but have been attributed to other causes. For instance, the apparent net $\text{SO}_4\text{-S}$ loss at Hubbard Brook (HB) was attributed to unaccounted dry deposition (Likens et al. 1990). In Huntington Forest (HF), the increase in SO_4 concentration of the soil solution after its passage through the mineral soil was attributed to SO_4 desorption (Mitchell et al. 1992). Although Mitchell et al. (1992) attributed their observations to SO_4 desorption, they did not provide supporting data on the size of the adsorbed $\text{SO}_4\text{-S}$ pool, on SO_4 adsorption reversibility and on resilience of the soil $\text{SO}_4\text{-S}$ pool to changing S inputs.

At all three sites (Lake Laflamme, HB, HF), 90% of the total S content is found in the organic matter of the mineral soil (Houle and Carignan 1992; Mitchell et al. 1989; Mitchell et al. 1992) and these organic S pools represent 100 to 200 times the annual S deposit. Organic S

mineralisation could also have been responsible, at least in part, for the observed S losses at HB and HF but this possibility has been overlooked in both studies.

Long term trends in temperature, hydrology, atmospheric NO₃ loading and commercial exploitation of forest may have affected the mineralisation rates of soil organic S pools. In a context of global change, more attention should be devoted to the possibility that organic S reservoirs may be currently decreasing in soils since such a phenomenon could overcome the beneficial effects expected from the reduction of atmospheric S emissions recently observed in northeastern America (Hedin et al. 1987; Dillon & Lazerte 1992; Driscoll et al. 1989).

REFERENCES

- Aylmore F, Karim M & Quirk JP (1967) Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents. *Soil Sci.* 103:10-15.
- Barrie LA & Sirois A (1986) Wet and dry deposition of sulphates and nitrates in eastern Canada. *Water, Air, and Soil Poll.* 30:303-310.
- Barry R (1984) Prédiction de la teneur en eau du sol minéral dans la sapinière laurentienne de la Forêt Montmorency. M. Sc. thesis, Université Laval, Québec, 100 p.
- Bouchard A & Haemmerli J (1992) Trend detection in water quality time series of LRTAP-Québec network lakes. *Water, Air, and Soil Pollut.* 62:89-110.
- Chao TT, Harward ME & Fang SC (1962) Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:234-237.
- Courchesne F & Hendershot WH (1990) Kinetics of sulfate desorption from two spodosols of the laurentians, Quebec. *Soil Sci.* 150:858-866
- Couture S (1992) Etude sur la réponse du bassin versant de Lac Laflamme aux précipitations acides: juin 1981-mai 1990. Environnement Canada, Conservation et Protection, Région du Québec, Centre Saint-Laurent. 63 p.
- Couture S (1994) Réactions du bassin versant du Lac Laflamme aux changements dans la qualité des précipitations entre juin 81 et mai 1992. Environnement Canada, Conservation et Protection, Région du Québec, Centre Saint-Laurent. 113 p.
- Cronan CS (1979) Determination of sulfate in organically colored water samples. *Anal. Chem.* 51:1333-1335.

- Curtin D & Syers JK (1990) Extractibility and adsorption of sulphate in soils. *J. Soil Sci.* 41:305-312.
- D'Arcy P & Carignan R (1995) Influence of watershed topography on water quality in the Shield lakes of southeastern Québec. *Can. J. Fish. Aqua. Sci.* (in press)
- Davies TD, Brimblecombe P, Tranter M, Tsiouris S, Vincent CE, Abrahams P & Blackwood IL (1987) The removing of soluble ions from melting snowpack. HG Jones and WJ Orville-Thomas (eds), *Seasonal Snowcovers: Physics, Chemistry, Hydrology*, 337-392.
- Dillon PJ & Lazerte BD (1992) Response of the Plastic Lake catchment, Ontario, to reduced sulphur deposition. *Environmental Pollution.* 77:211-217.
- Driscoll CT, Likens GE, Hedin LO, Eaton JS & Bormann FH (1989) Changes in the chemistry of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 23:137-143
- Galloway JN, Norton SA & Church MR (1983) Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: a conceptual model. *Environ. Sci. Technol.* 17:541A
- Gélineau M, Carignan R & Tessier A (1989) Study of the transit of sulfate in a Canadian Shield lake watershed with stable oxygen isotope ratios. *Appl. Geochem.* 4:195-201.
- Haines BL, Waide JB & Todd RL (1982) Soil solution nutrient concentrations sampled with tension and zero-tension lysimeters: report of discrepancies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:658-661.
- Harrison RB, Johnson DW & Todd DE (1989) Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest foils. *J. Environ. Qual.* 18:419-426.

- Hedin LO, Likens GE & Bormann FE (1987) Decrease in precipitation acidity resulting from decreased SO_4 concentration. *Nature*. 325:244-246.
- Houle D & Carignan R (1992) Sulfur speciation and distribution in soils and aboveground biomass of a boreal coniferous forest. *Biogeochem.* 16:63-82.
- Joslin JD, Mays PA, Wolfe MH, Kelly JM, Garber RW & Brewer PF (1987) Chemistry of tension lysimeter water and lateral flow in spruce and hardwood stands. *J. Environ. Qual.* 16:152-160.
- Krauskopf KB (1967) Introduction to geochemistry. McGraw-Hill. 721 p.
- Lindberg SE & Garten CT Jr (1989) Sources of sulphur in forest canopy throughfall. *Nature*. 336:148-151
- Likens GE, Bormann FH, Hedin LO, Driscoll CT & Eaton JS (1990) Dry deposition of sulfur: a 23-year record for the Hubbard Brook Forest ecosystem. *Tellus*. 42B:319-329
- Mitchell MJ, David MB, Maynard DG & Tellang SA (1986) Sulfur constituents in soils and stream of a watershed in the Rocky Mountains of Alberta. *Can. J. For. Res.* 16:315-320
- Mitchell MJ, Driscoll CT, Fuller RD, David MB & Likens GE (1989) Effect of whole-tree harvesting on the sulfur dynamics of a forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:933-940
- Mitchell MJ, Burke MK & Shepard JP (1992) Seasonal and spatial patterns of S, Ca, and N dynamics of a Northern Hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry*. 17:165-189
- Neary AJ, Mistry E & Vanderstar L (1987) Sulphate relationships in some central Ontario forest soils. *Can. J. Soil Sci.* 67:341-352

- Rajan SSS (1978) Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 42:39-44
- Reuss JO & Johnson DW (1985) Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. *J. Environ. Qual.* 12:26-31
- Robitaille G & Boutin R (1990) Transferts d'éléments inorganiques solubles dans une forêt de sapins baumiers située dans la région boréale. Forêts Canada, Région du Québec, Rapport d'information LAU-X94F.
- Rochelle BP, Church MR & David MB (1987) Sulfur retention at intensively studied sites in the U.S.A. and Canada. *Water, Air, and Soil. Pollut.* 33:73-83.
- Shaffer PW & Stevens DL Jr (1991) Evaluation of procedures for aggregating nonlinear sulfate adsorption isotherm data. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 55:684-692.
- Sirois A & Barrie LA (1988) An estimate of the importance of dry deposition as a pathway of acidic substances from the atmosphere to the biosphere in eastern Canada. *Tellus.* 40B:59-80.
- Turner LJ (1988) Sorption of sulfate on iron oxide minerals: hematite and goethite. Ph. D. Thesis. McMaster University. Ontario. 158 p.

Table 1. Average SO_4 concentration ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) and coefficient of variation in soil solutions collected in 1988-1989 with tension and zero-tension lysimeters in each plot. The number of replicates is given in parentheses.

Site	Location	Tension	Zero-tension
1	LFH	45 ± 55% (73)	56 ± 69% (128)
	Bhf	55 ± 46% (97)	58 ± 65% (80)
	Bf1	51 ± 18% (93)	
	Bf2	63 ± 18% (98)	47 ± 16% (30)
2 (1988)	LFH	101 ± 79% (53)	47 ± 32% (60)
	Bhf	89 ± 76% (34)	51 ± 27% (69)
	Bf1	49 ± 27% (29)	
	Bf2	46 ± 23% (36)	51 ± 18% (87)
2 (1989)	LFH	66 ± 51% (51)	57 ± 67% (102)
	Bhf	81 ± 44% (36)	43 ± 30% (92)
	Bf1	69 ± 46% (56)	
	Bf2	86 ± 75% (38)	46 ± 15% (70)
3	LFH	75 ± 101% (29)	85 ± 73% (43)
	Bhf	143 ± 84% (62)	55 ± 16% (21)
	Bf1	99 ± 56% (60)	
	Bf2	87 ± 37% (91)	
4	LFH	160 ± 118% (47)	53 ± 96% (92)
	Bhf	238 ± 114% (45)	49 ± 69% (21)
	Bf1	130 ± 78% (61)	
	Bf2	110 ± 71% (91)	

Table 2. Langmuir isotherm parameters obtained for 8 Bf horizon soil samples and aggregated isotherm resulting from their aggregation. The r^2 values represent the fit between predicted and observed values of adsorbed SO_4 . Native adsorbed SO_4/A is the amount initially found in the sample divided by the maximum adsorption potential.

	A ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{SO}_4\text{-S}$)	K ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	r^2	Native adsorbed SO_4/A (%)
Bf1	30.0	51	0.96	43.8
Bf2	48.5	37	0.97	62.8
Bf3	37.9	279	0.95	22.9
Bf4	18.8	101	0.94	29.2
Bf5	16.5	52	0.95	32.0
Bf6	11.6	71	0.98	24.5
Bf7	24.2	63	0.95	41.7
Bf8	23.0	70	0.90	38.0
Aggregated isotherm:	22.9	51	----	----

Table 3. Annual SO₄-S budget for lake Laflamme catchment from 1982 to 1991 (Adapted from Couture (1994)).

Years	Wet atmospheric loading	Stream output	Net loss
	----- SO ₄ -S (kg·ha ⁻¹) -----		
1981	6.5	--	--
1982	7.0	8.9	1.9
1983	8.0	12.9	4.9
1984	7.7	11.4	3.7
1985	7.7	12.7	5.0
1986	6.1	14.5	8.4
1987	5.5	10.2	4.7
1988	8.2	12.4	4.2
1989	4.8	9.2	4.4
1990	5.6	10.1	4.5
1991	5.1	9.6	4.5

Table 4. Ecosystem S content (from Houle & Carignan 1992) and SO₄-S budgets for plots 1 and 2 and for the whole catchment calculated from September 1988 to October 1989 (14 months). Input value SO₄-S in bulk precipitations (from Couture 1994) are corrected for an estimated dry S deposition representing 14% of the total deposition (Barrie and Sirois 1984).

SO₄-S Fluxes (kg·ha⁻¹·14 months⁻¹)

	Input	Ouput	Net loss
<u>Plot 1</u>	-----		
zero-tension	8.9	12.6	3.7
tension	8.9	16.8	7.9
<u>Plot 2</u>			
zero-tension	8.9	13.0	4.1
tension	8.9	17.8	8.9
<u>Catchment</u>	8.9	12.8	3.9

Ecosystem S content (kg·ha⁻¹)

Balsam fir (with roots)	18.9
Herbaceous	4.2
Fallen boles	4.5
Soil	
organic S	1230
SO ₄ -S	137

Figure captions:

Figure 1. Seasonal evolution of SO_4 concentrations ($\pm \sigma$ of 1 to 7 replicate samples when applicable) in soil solutions at plot 1 and 2 collected with zero-tension (A) and tension lysimeters (B).

Figure 2. Seasonal evolution of SO_4 concentration in the soil solution collected with zero-tension (A) and tension lysimeters (B) at plot 3 and 4, and in meltwater (C) collected near the plot 3 during the 1989 snowmelt.

Figure 3. Adsorption of $^{35}\text{SO}_4$ (triangles) added at $t = 0$ onto 3 soil samples from the Bf horizon. Sulfate concentrations (open circles) were measured before and after adding $^{35}\text{SO}_4$ to confirm the presence of steady state conditions.

Figure 4. Average cumulative recovery ($\pm \sigma$) of $^{35}\text{SO}_4$ from 8 Bf soil samples after a 5 consecutive water extractions followed by a final H_2PO_4 extraction. $^{35}\text{SO}_4$ was added to the samples 24 h prior to the extraction.

Figure 5. Evolution of SO_4 and $^{35}\text{SO}_4$ concentrations in sequential water extracts from a Bf sample as a function of extraction number. The soil was incubated with $^{35}\text{SO}_4$ during 24 h prior to extraction.

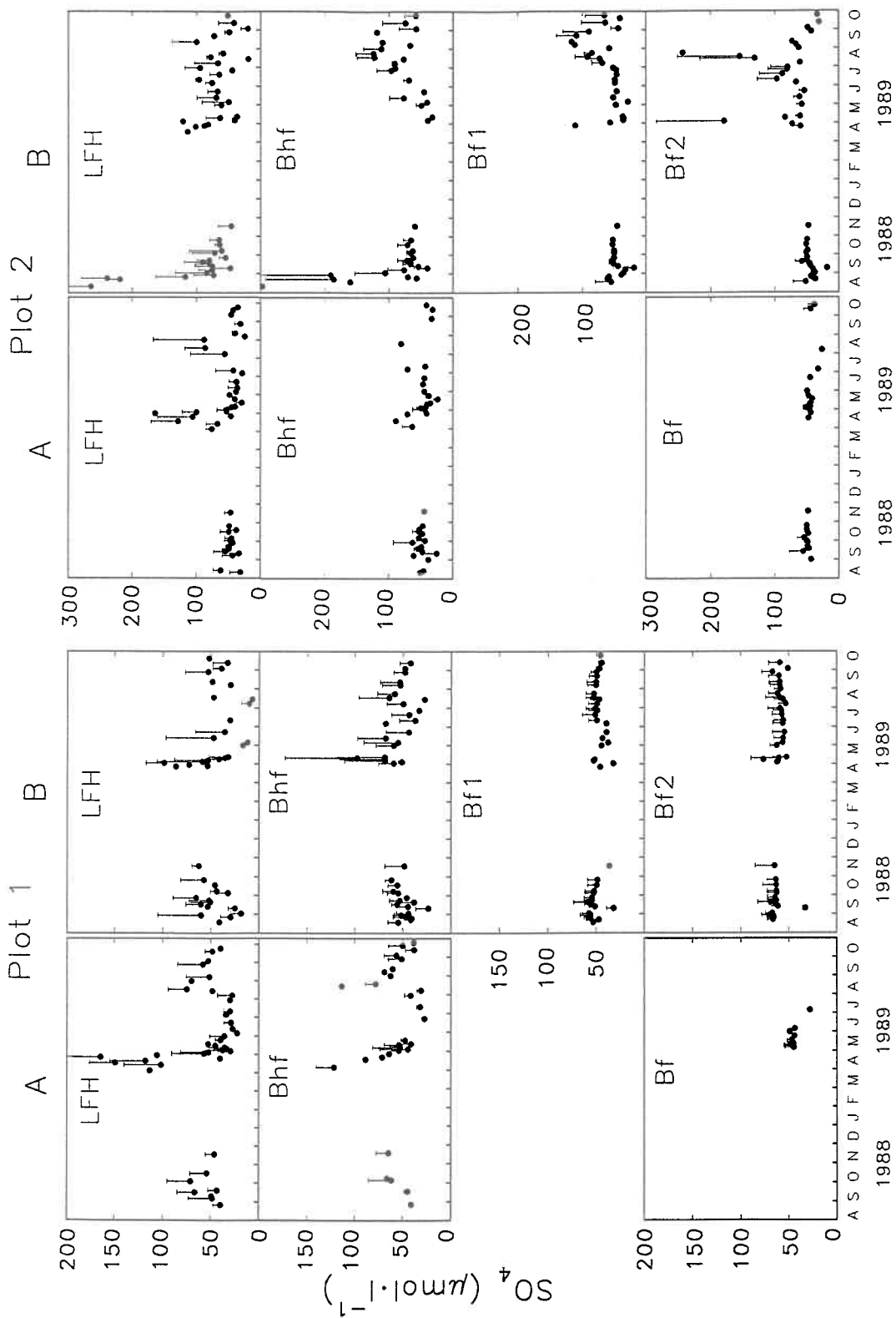
Figure 6. Weekly runoff (dotted line) and SO_4 concentration (solid line) at the lake's outlet from 1982 to 1992. The diamonds show the average annual SO_4 concentration in precipitation weighted for volume and corrected for evapotranspiration (adapted from Couture 1994).

Figure 7. Weekly SO_4 -S export at the outlet of lake Laflamme as predicted with runoff for the 1982-1992 interval (adapted from Couture 1994).

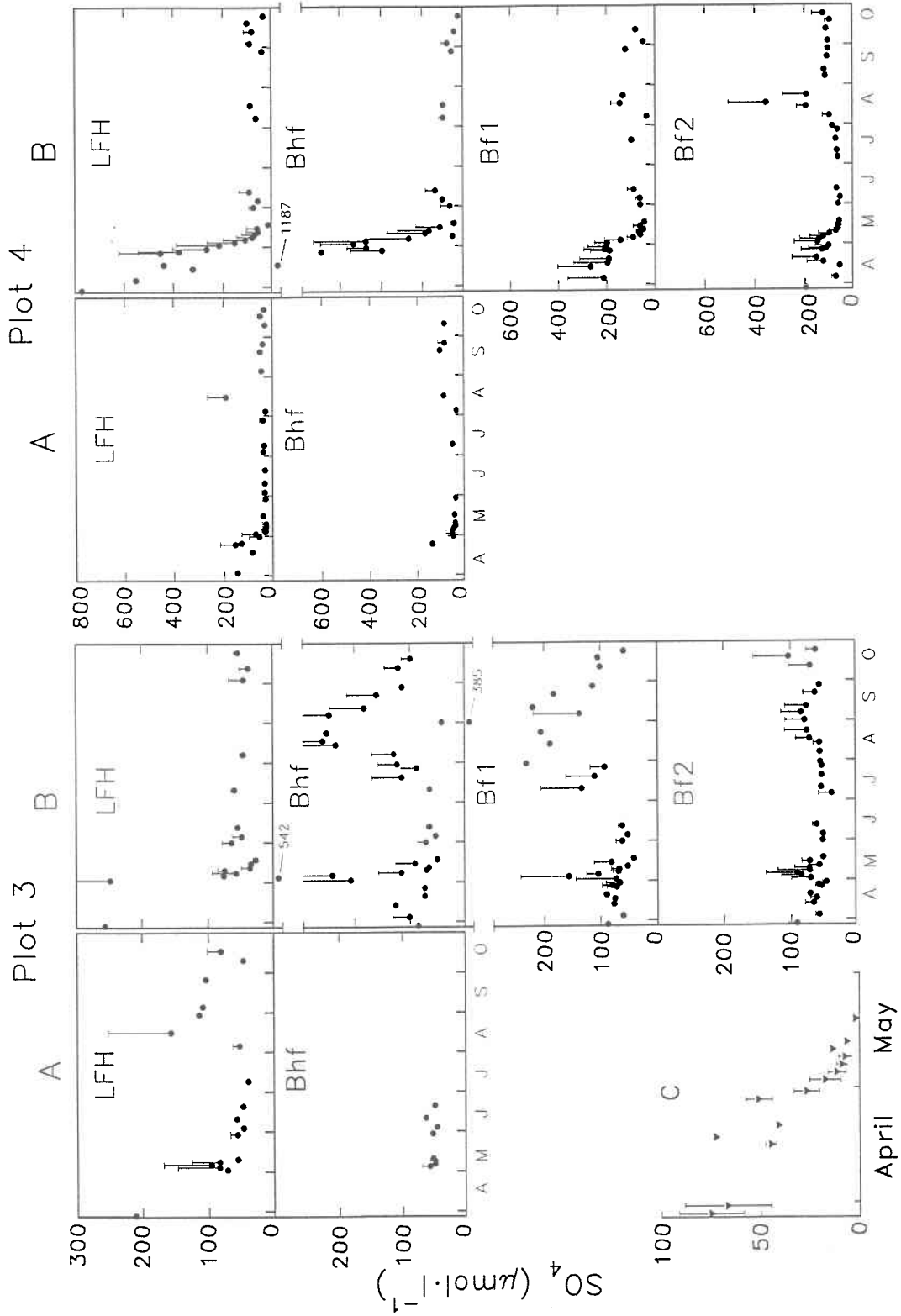
Figure 8. Predicted stream output SO_4 concentrations (solid line) resulting from different scenarios of SO_4 -S deposition on the catchment. The catchment is first assumed to be at steady state with respect to an annual SO_4 -S deposition of $6.67 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ before being submitted to SO_4 -S depositions of 13.33 (a) and $3.33 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ (b) (dotted lines). SO_4 -S is then returned to $6.67 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (c,d) upon establishment of new steady state conditions.

Figure 9. Observed (circles) and predicted (solid line) average annual lake's outlet SO_4 concentration using the aggregated adsorption isotherm. Predicted values were obtained by submitting the catchment to the mean annual SO_4 concentration in precipitation (weighted for volume and corrected for evapotranspiration) observed on the catchment from 1981 to 1992.

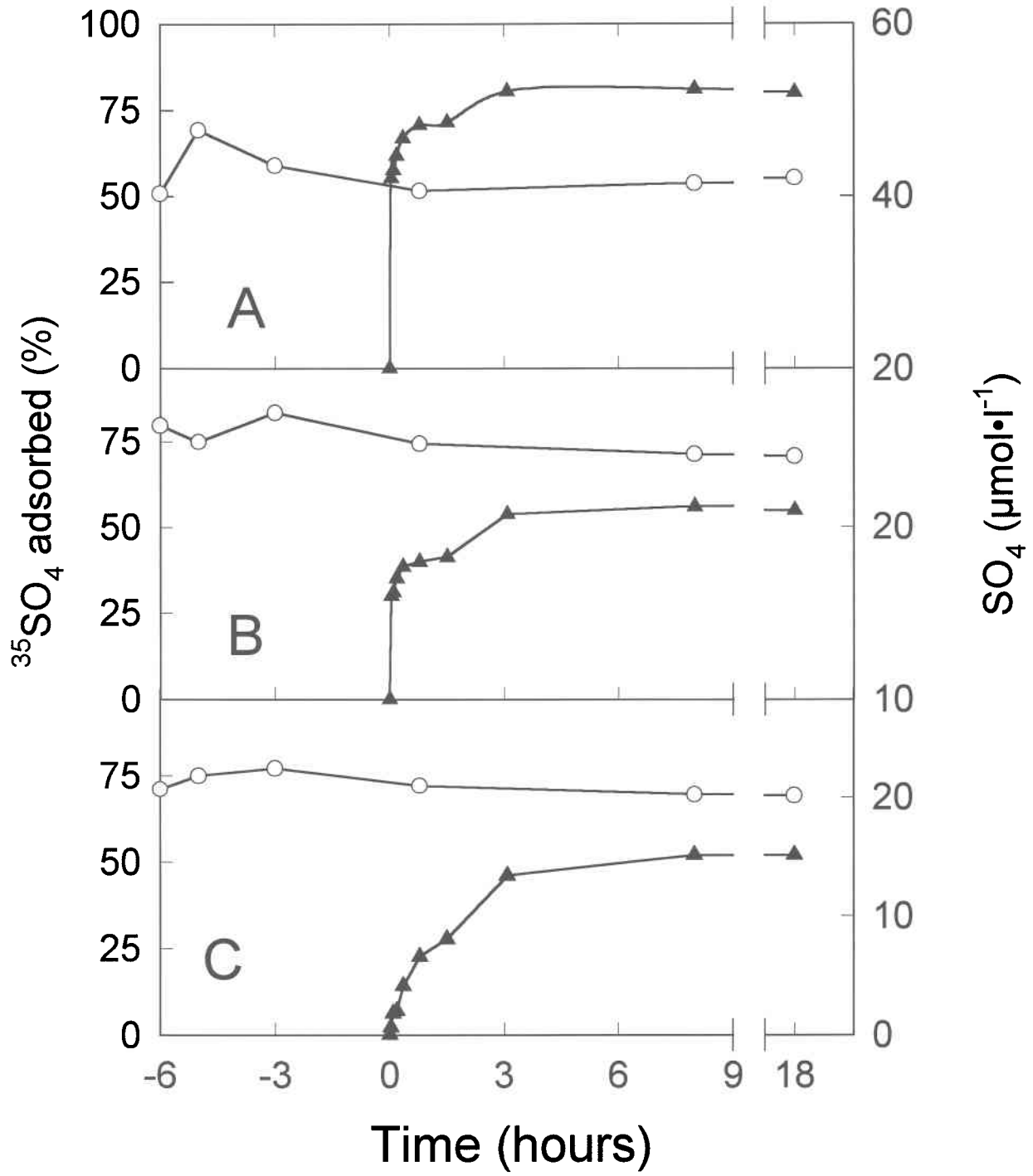
Figure 10. Adsorbed SO_4 -S concentrations in 3 soils profiles from the lake Laflamme catchment.

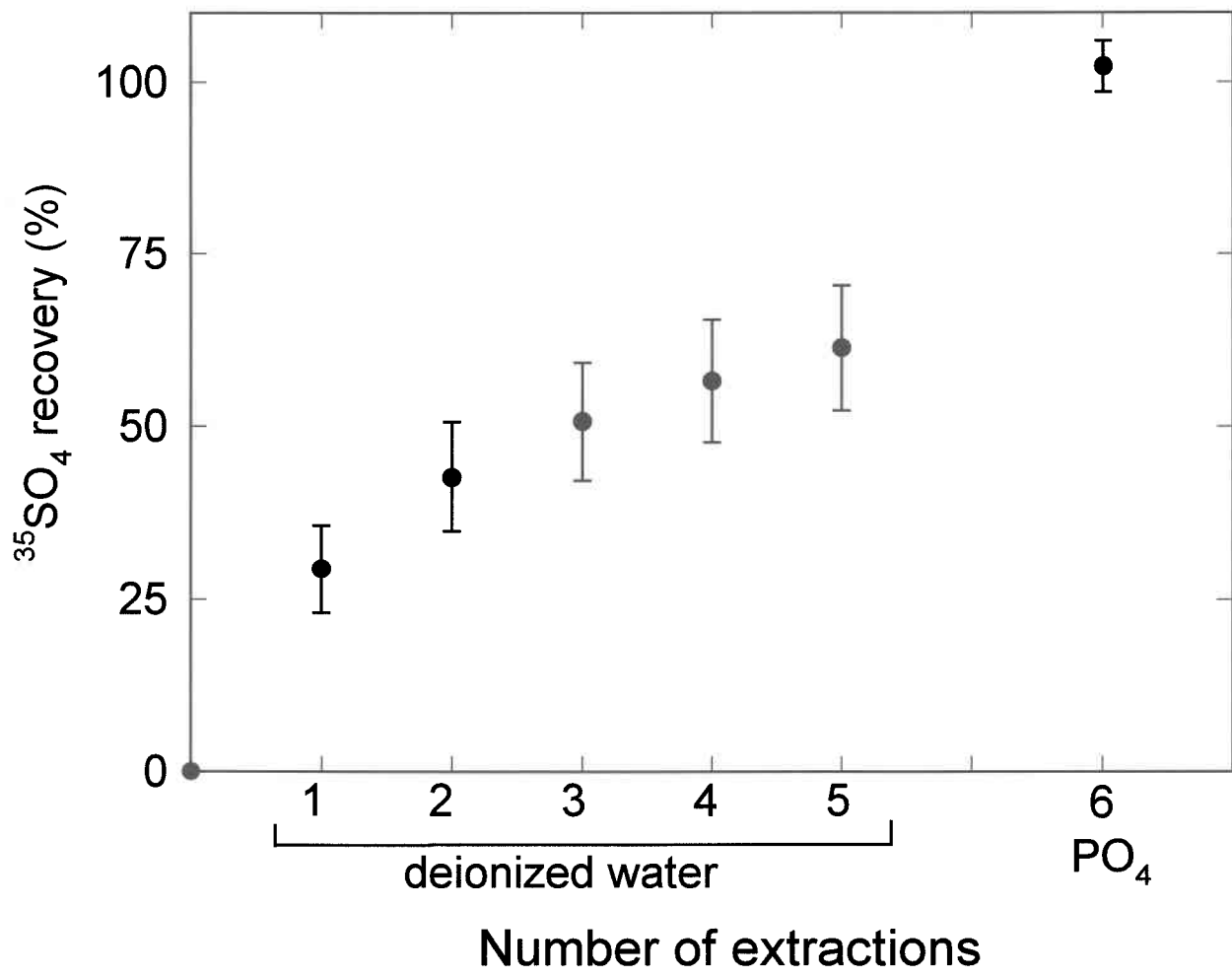


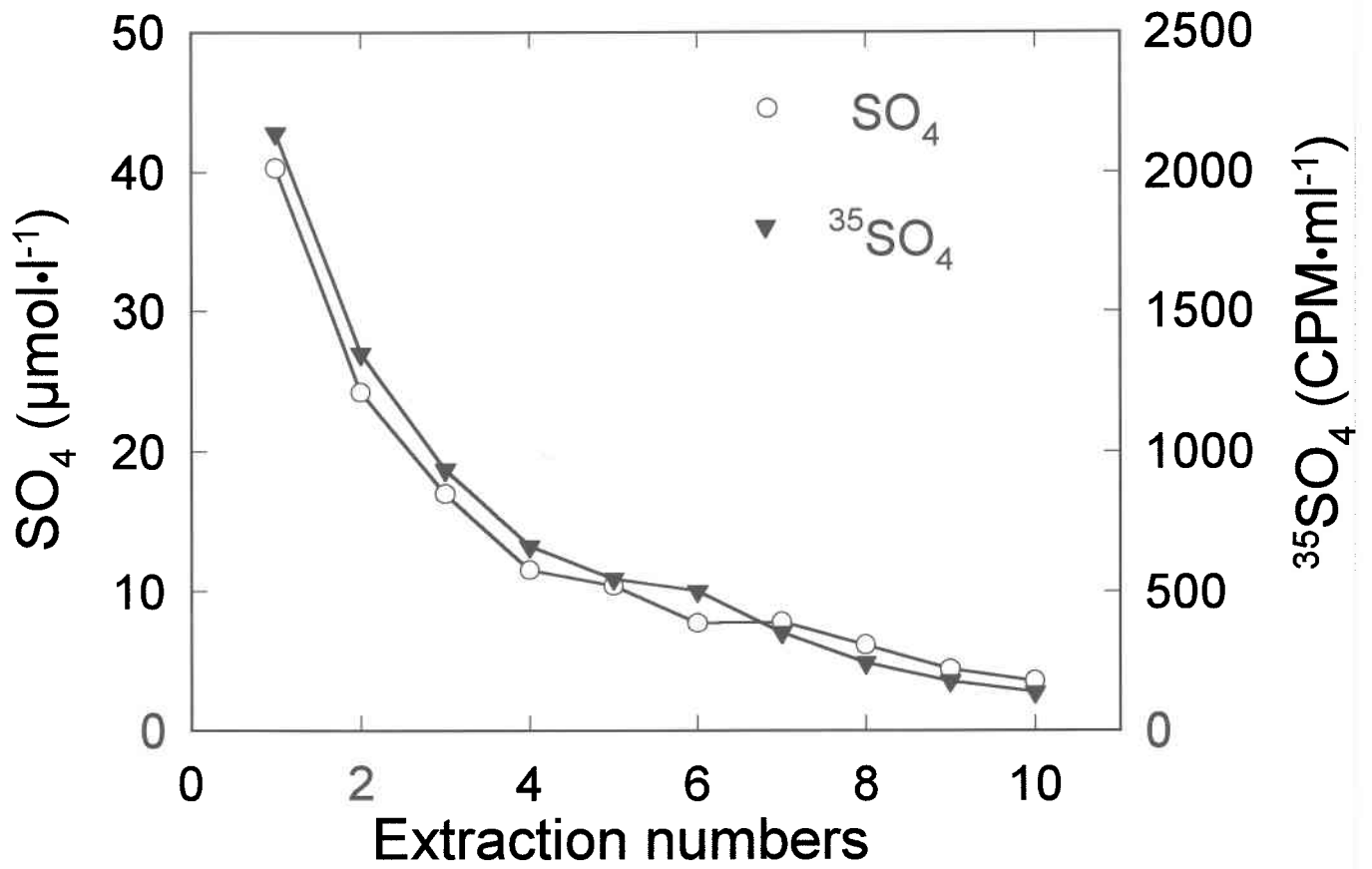
Months, 1988-89

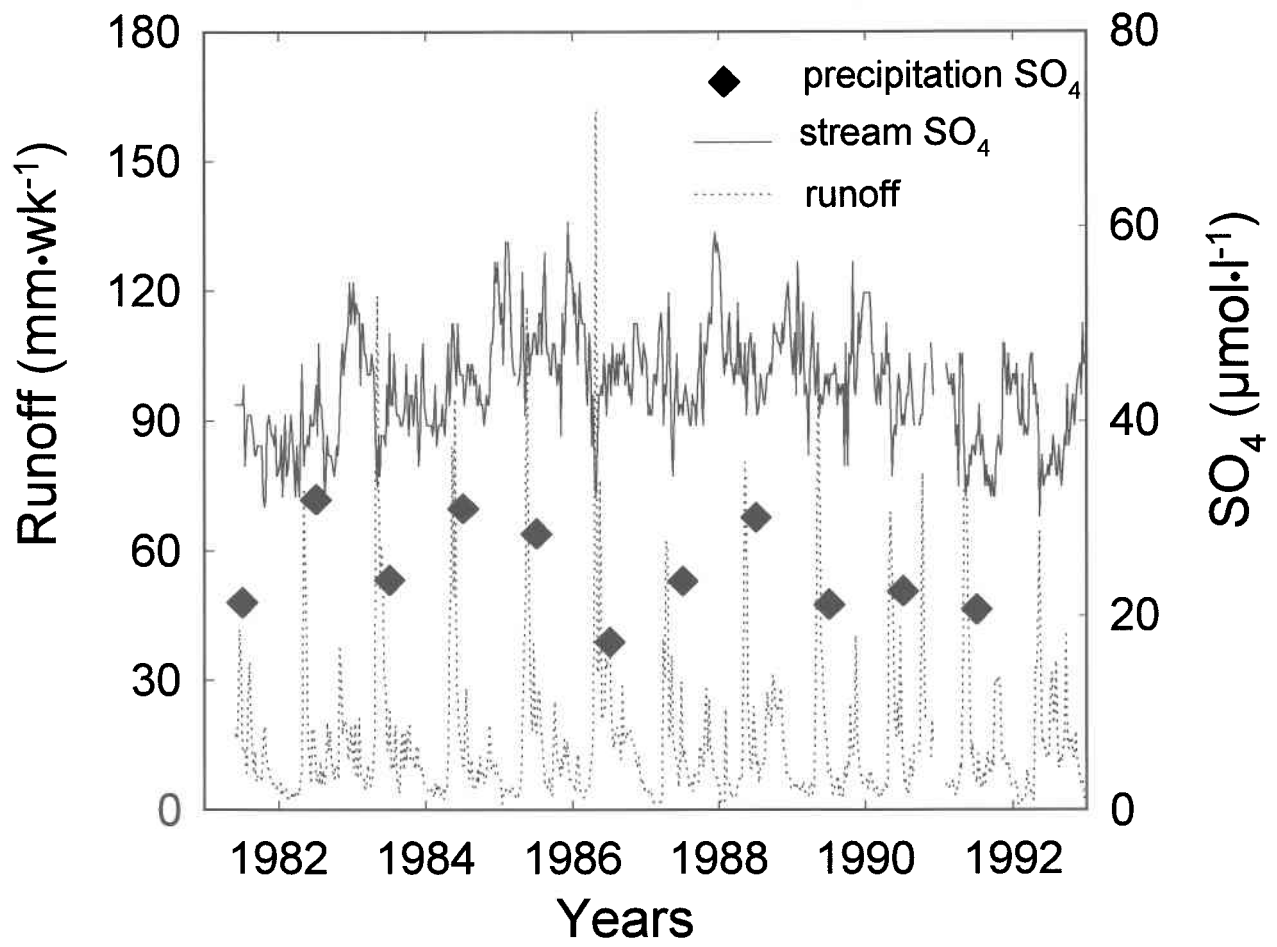


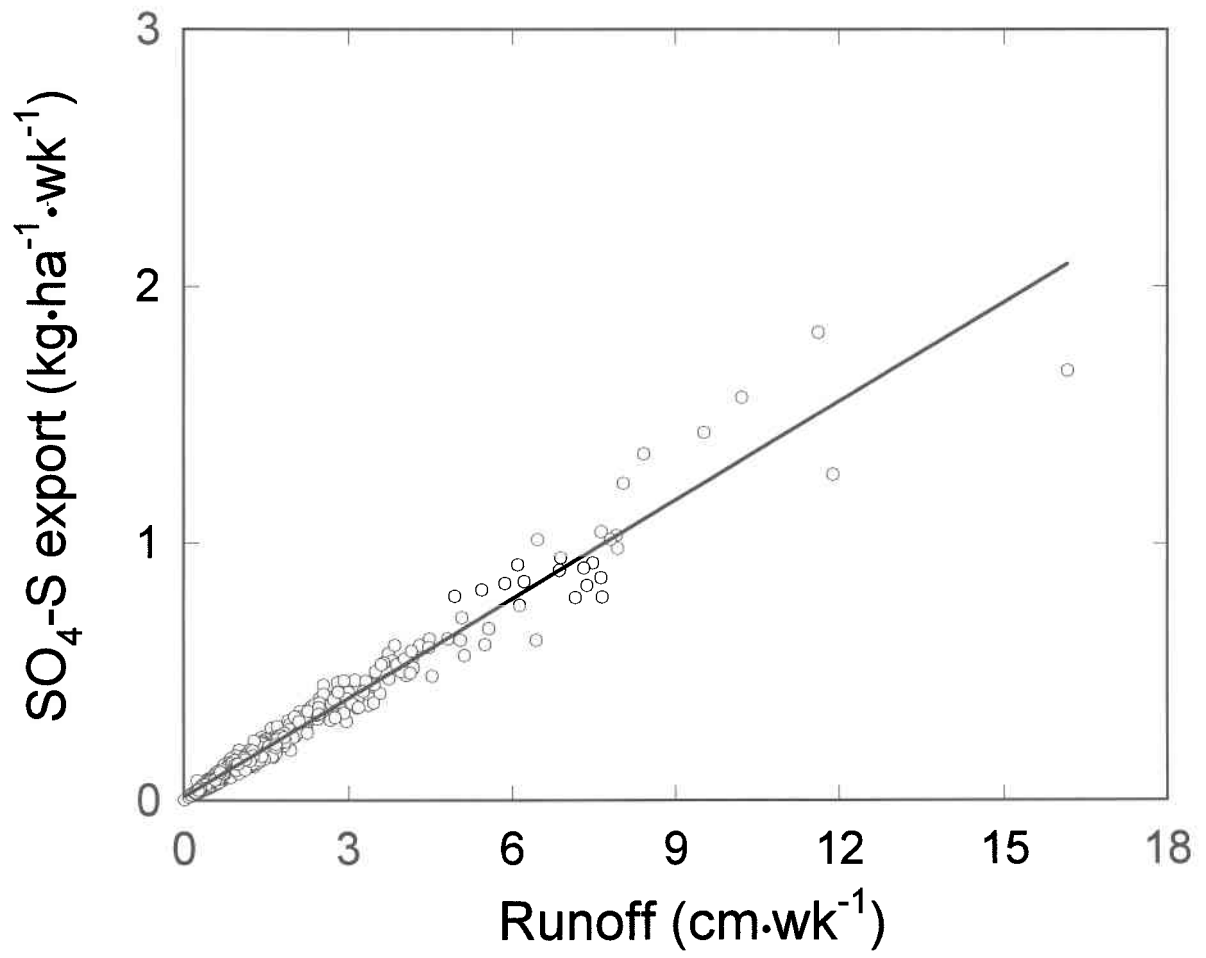
Months, 1989

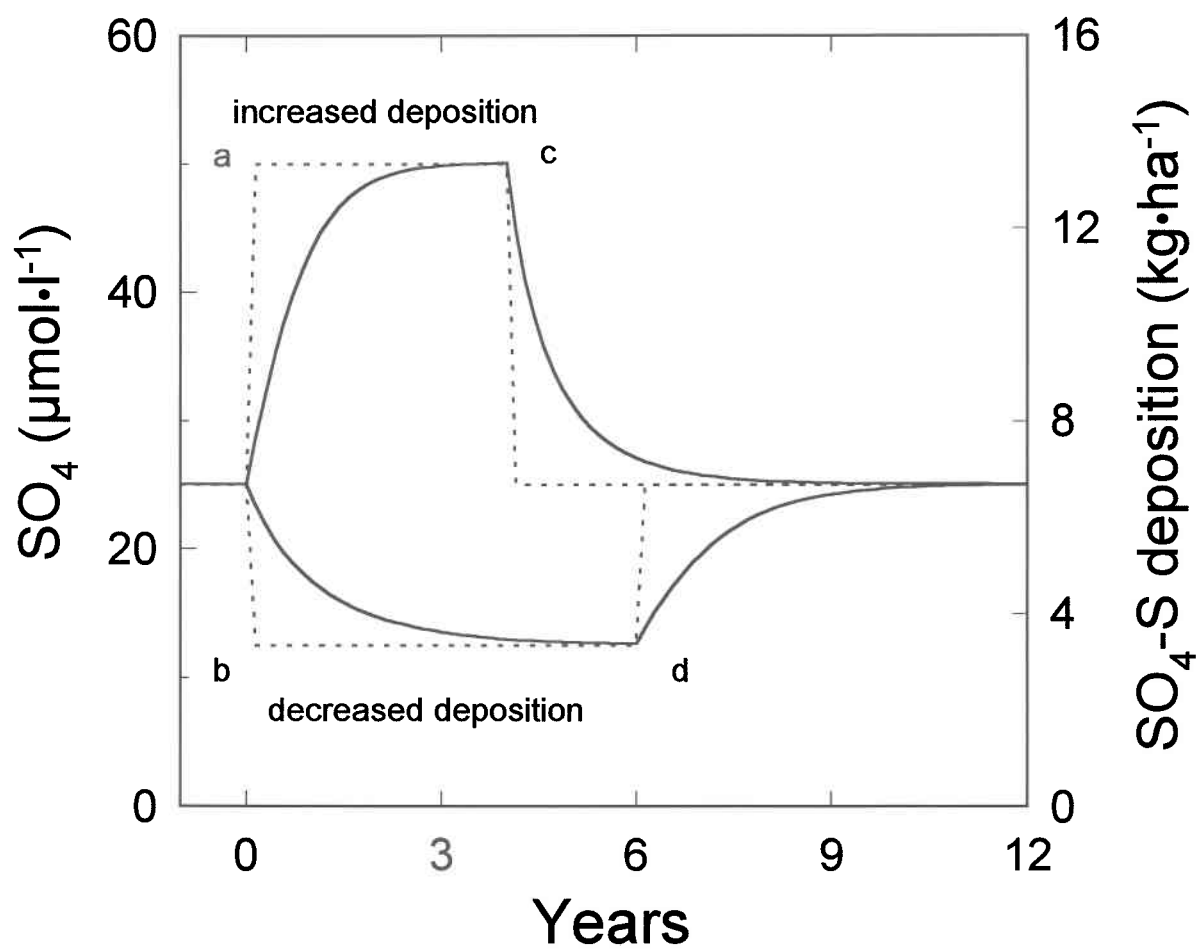


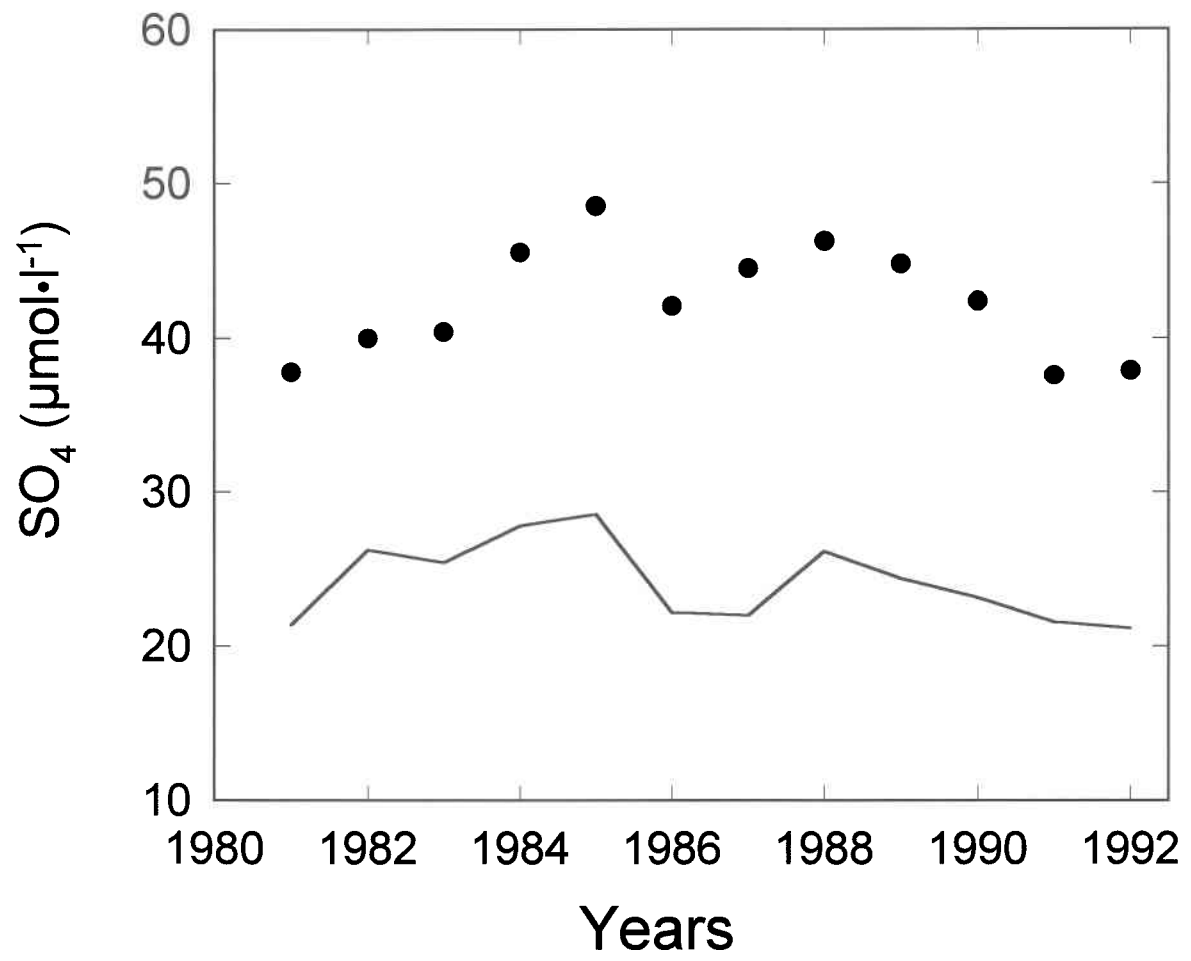


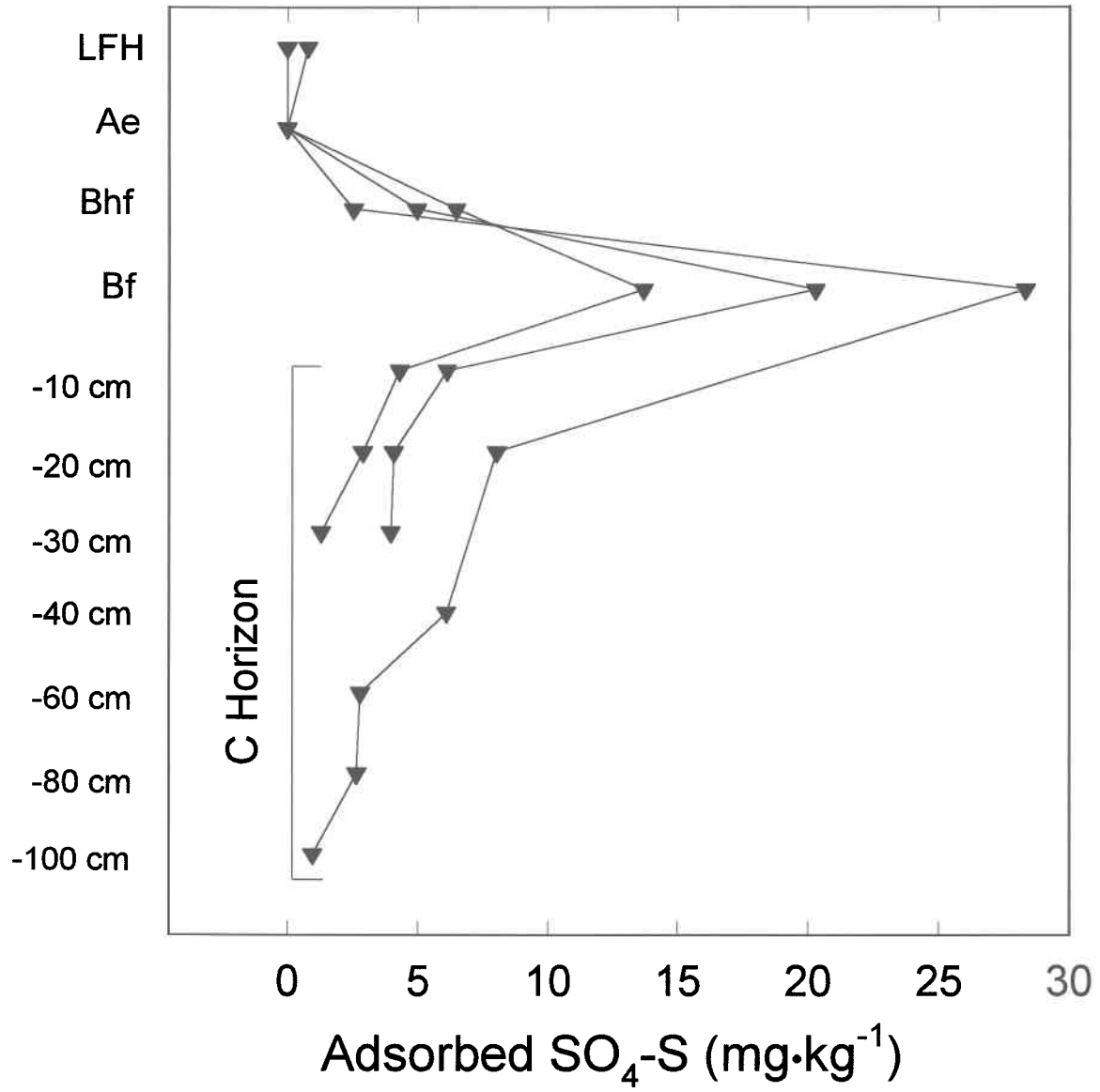












Dynamique des réservoirs de S organique dans les sols du bassin versant du lac Laflamme

Daniel Houle

Université du Québec
INRS-Eau, C.P. 7500
Ste-Foy (Québec), Canada
G1V 4C7

et

Richard Carignan

Université de Montréal
Dept. de sciences biologiques
90, av. Vincent-d'Indy, C.P. 6128, succ. A
Montréal, QC, Canada
H3C 3J7

RÉSUMÉ

Les taux d'incorporation de SO_4 et de minéralisation des réservoirs de S organique ont été mesurés dans les horizons (LFH, Ae, Bhf, Bf et C) de sol du bassin versant du lac Laflamme (47°17' N, 71°14' O) en utilisant le $^{35}\text{SO}_4$. Les échantillons de LFH ont incorporé de 23 à 77% du $^{35}\text{SO}_4$ ajouté pendant des incubations de durées variables (2 à 11 jours). Les quantités incorporées ont augmenté avec la température et avaient tendance à plafonner à la fin des incubations de longue durée (11 jours). A l'exception d'un échantillon de l'horizon Bhf lors d'une incubation de 12 jours, les sols minéraux ont incorporé < 15-20% du $^{35}\text{SO}_4$ ajouté, les quantités incorporées plafonnant généralement après 2 jours d'incubation. La stabilisation de l'incorporation et de l'activité spécifique du SO_4 en solution suggèrent qu'un équilibre isotopique est rapidement atteint dans les horizons minéraux. Un modèle de premier ordre à deux compartiments (SO_4 et S organique), supposant que les réactions d'incorporation et de minéralisation se déroulent simultanément, s'est révélé adéquat pour décrire les cinétiques d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$. Les constantes de vitesses d'incorporation et de minéralisation et les concentrations de SO_4 en solution (en supposant un équilibre isotopique) ont permis d'estimer que la taille des réservoirs organiques actifs dans l'ensemble du profil de sol, représentait moins de 1% du S organique total. Les concentrations moyennes de S organique soluble (SOS) dans les percolats (récoltés *in situ*) s'échappant des horizons LFH, Bhf et Bf étaient respectivement de 334, 282 et 143 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. En supposant que la diminution du SOS correspondait aux quantités adsorbées dans les horizons B, nous avons estimé que 12 800 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de S organique auraient pu être formés depuis la dernière glaciation soit environ 10 fois les quantités observées actuellement dans les horizons B. A partir de l'ensemble de ces observations, nous suggérons que les réservoirs de S organique présents dans les sols forestiers sont en grande partie formés par l'adsorption de SOS originant de la décomposition incomplète de la litière dans la couverture morte et que leur pouvoir d'incorporer directement le S atmosphérique est quasi inexistant à l'exception de la fraction (< 1%) active probablement composée de microorganismes. Malgré leur nature réfractaire, ces réservoirs peuvent cependant se dégrader lentement sous l'action des microorganismes et ainsi participer aux exportations de S- SO_4 du bassin.

INTRODUCTION

Les réactions d'adsorption et de désorption du SO_4 sont depuis longtemps reconnues comme des facteurs influençant fortement la dynamique du S dans les sols des écosystèmes forestiers (Chao et al. 1962; Johnson et Todd 1983; Fuller et al. 1985; Houle et Carignan 1995). La reconnaissance du rôle des microorganismes dans les réactions d'immobilisation et de minéralisation du SO_4 est toutefois plus récente et a reçu moins d'attention. Cependant, des études réalisées *in situ* (Strickland et al. 1985; Watwood et Fitzgerald 1988) et au laboratoire (Schindler et al. 1986; Fitzgerald et al. 1982; Watwood et Fitzgerald 1988; Swank et al. 1984) ont montré que des sols forestiers incubés pendant quelques jours en présence de $^{35}\text{S}\text{-SO}_4$ formaient des quantités appréciables de ^{35}S organique. Une partie du ^{35}S organique ainsi formé pouvait rapidement (24-48 h) être remobilisée sous forme de $^{35}\text{S}\text{-SO}_4$ (Strickland et Fitzgerald 1984; Strickland et al. 1984). D'autres auteurs (Foster 1989; MacDonald et al. 1995) ont montré que le S organique présent dans les horizons minéraux de surfaces et dans la couverture morte avaient de grands potentiels de minéralisation qui augmentaient avec la température.

Le S organique compose plus de 75 à 90% du S total présent à divers sites forestiers (Autry et al. 1990; Houle et Carignan 1992). Étant donné la taille et l'apparente réactivité de ces réservoirs, certains auteurs (Strickland et al. 1986; Autry et al. 1990) ont suggéré que l'incorporation du SO_4 à la matière organique jouerait un rôle plus important que l'adsorption du SO_4 sur les oxydes de Fe et d'Al pour accumuler le S dans les écosystèmes forestiers, du moins à long terme. Strickland et Fitzgerald (1984), Swank et al. (1985) et Autry et Fitzgerald

(1990) ont même proposé que l'incorporation du SO_4 augmenterait avec sa concentration en solution, suggérant ainsi que les réservoirs de S organique pourraient accumuler du S en réponse aux dépôts atmosphériques croissants.

Ces observations suggèrent que les réservoirs de S organique sont très dynamiques. D'autres auteurs (McLaren et al. 1985; Schindler et Mitchell 1987; Mitchell et al. 1989) soutiennent cependant que ces réservoirs (spécialement dans les sols minéraux) sont très peu réactifs et que seulement une faible proportion (<10%) pourrait être impliquée dans des réactions d'immobilisation et de minéralisation à court terme. De plus, Houle et Carignan (1992) ont démontré qu'il n'y a pas de relation entre la taille des réservoirs de S organique, la concentration en S total dans la couverture morte et les dépôts de SO_4 pour 10 écosystèmes forestiers suggérant que la taille de ces réservoirs est indépendante des dépôts et qu'ils n'accumulent pas le S d'origine atmosphérique contrairement aux hypothèses mentionnées précédemment (Strickland et Fitzgerald 1984; Swank et al. 1985; Autry et Fitzgerald 1990). En fait, d'après une étude récente de Houle et Carignan (1995), ces réservoirs, plutôt que d'accumuler du S, pourraient être à l'origine des pertes nettes de S observées au bassin versant du lac Laflamme pendant 11 années consécutives.

Il existe donc encore considérablement de contradictions dans la littérature concernant la réactivité réelle des réservoirs de S organique. Une compréhension claire et approfondie du rôle de ces réservoirs est pourtant nécessaire afin de prédire les effets des dépôts de S sur les écosystèmes forestiers. L'objectif de la présente étude est donc de caractériser la dynamique des

réservoirs de S organique présents dans le bassin versant du lac Laflamme. La réactivité de ces réservoirs sera étudiée à l'aide de mesures d'incorporation de $^{35}\text{SO}_4$ dans les sols du bassin, combinées à des mesures de concentrations de S organique soluble dans les solutions de sol récoltés *in situ*.

MÉTHODES

Incorporation

Les divers échantillons de sols (LFH, Ae, Bhf, Bf, C) utilisés pour les études d'incorporation ont été récoltés sur le bassin versant du lac Laflamme (47°17' N, 71°14' O) situé à 80 km au nord de la ville de Québec. Le type de sol présent sur le bassin est un podzol ferro humique orthique. Le peuplement forestier est composé à 90% de sapin baumier (*Abies balsamea*) et à 10% de bouleau blanc (*Betula papyrifera*). Des informations détaillées sur ce site sont disponibles dans d'autres publications (Houle et Carignan 1992; Houle et Carignan 1995).

Les expériences d'incorporation ont été réalisées avec des sols humides pour des périodes totales de 2 à 12 jours et à des températures de 1, 10 et 20° C. Préalablement aux expériences, les échantillons de LFH ont été doucement tamisés sur des mailles de grandes dimensions (2.5 cm) de manière à éliminer les débris grossiers (racines, feuilles, etc) alors que les sols minéraux ont été tamisés sur des mailles de 2 mm. Les échantillons ont ensuite été pesés (4-10 g) et déposés dans des éprouvettes. Un petit volume (50 μL par g de sol humide) d'une solution contenant

du $^{35}\text{SO}_4$ sans transporteur ("carrier free") était alors ajouté aux éprouvettes, qui étaient ensuite incubées à des températures et pour des périodes variant selon les différentes expériences. Un échantillon était prélevé en triplicata à différent temps et le $^{35}\text{SO}_4$ non incorporé dans la matrice organique était alors extrait avec 30 ml d'une solution de Na_2SO_4 0.25 M (LFH) ou de NaH_2PO_4 0.16 M (horizons minéraux) pendant 30 minutes sur un agitateur mécanique. Les éprouvettes ont ensuite été centrifugées, et les concentrations de $^{35}\text{SO}_4$ dans le surnageant ont été mesurées par scintillation liquide (ATOMLIGHT). La méthode du standard externe a été utilisée pour corriger pour l'absorption des photons par la solution ("quench"). Celle-ci était cependant très faible, absorbant dans les pires cas 3% des photons émis. Des tests préliminaires réalisés avec les 2 types d'extractants ont montré que 100% du $^{35}\text{SO}_4$ introduit dans l'échantillon pouvait être récupéré immédiatement après l'ajout (au temps=0). Le Na_2SO_4 0.25 M a été préféré au NaH_2PO_4 0.16 M pour les extractions de LFH à cause de l'incorporation très rapide observée dans des expériences préliminaires. Il est préférable dans ce cas, de terminer la réaction d'incorporation immédiatement à l'ajout de l'extractant par l'effet de dilution du $^{35}\text{SO}_4$ dans une quantité importante de SO_4 "froid" ("isotope flooding"). Le $^{35}\text{SO}_4$ incorporé pendant l'incubation est alors calculé par différence entre la quantité ajoutée et la quantité récupérée.

En plus des expériences réalisées en éprouvettes, d'autres expériences ont été réalisées sur des grandes quantités de sols. Des échantillons de 1000 g étaient alors déposés dans des récipients de plastique (type Tupperware) auxquels on ajoutait une solution de $^{35}\text{SO}_4$ (50 ml) dans les mêmes proportions eau:sol utilisées pour inoculer les éprouvettes. La solution de 50 ml était ajoutée en 100 jets distincts de 0.5 ml uniformément distribués afin de bien répartir le $^{35}\text{SO}_4$. A partir

de ces récipients, 10 g de sol étaient prélevés à différents temps en triplicata et extraits tel que décrit ci-haut pour mesurer l'incorporation. Des échantillons de 50 g étaient aussi prélevés en duplicata à différents temps et centrifugés (21 000 g) dans des bouteilles à double fond afin d'extraire la solution de sol sur laquelle on mesurait à la fois le SO_4 et le $^{35}\text{SO}_4$. Entre les prélèvements, les contenants étaient refermés hermétiquement pour prévenir les pertes d'eau par évaporation.

Mesure du S organique soluble (SOS) dans les solutions prélevées *in situ*

Toutes les solutions ont été récoltées entre les mois de mai et octobre 1989. Les pluvio-lessivats ont été récoltés à l'aide de 20 pluviomètres disposés à 1 m de distance à la périphérie d'un quadrat de 25 m². L'écoulement le long des fûts a été récolté à partir de 6 collecteurs disposés sur des sapins à proximité du quadrat. L'eau s'écoulant dans le sol a été récoltée à l'aide de lysimètres sans-tension disposés sur le côté nord du bassin. Une description complète des lysimètres et de leur installation est disponible dans Houle et Carignan (1995). Sur ces échantillons, les concentrations de SO_4 et de S total ont été mesurées par chromatographie ionique et émission au plasma respectivement (Mitchell et al 1986). Dans chaque série d'échantillons, un étalon de SO_4 (4 mg·l⁻¹) a été analysé régulièrement sur les 2 appareils pour s'assurer qu'il n'y avait pas de biais analytique. Les concentrations de S organique soluble (SOS) étaient ensuite obtenues par différence entre les concentrations de S total et les concentrations de SO_4 (Mitchell et al. 1986; David et Mitchell 1985; Homann et al. 1990; Houle et al. 1995).

RÉSULTATS

Incorporation

La première expérience, réalisée à 20° C et d'une durée totale de 48 h, a montré que l'incorporation atteignait 60% du $^{35}\text{SO}_4$ ajouté après 48 h d'incubation dans l'horizon LFH (Figure 1). L'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ semblait alors se poursuivre (Figure 1). Cependant, dans les horizons Ae, Bhf et Bf, l'incorporation plafonnait rapidement (< 8 h) à des valeurs inférieures à 10% du $^{35}\text{SO}_4$ ajouté. Dans une seconde expérience (Figure 2), des incubations ont été réalisées à différentes températures (LFH: 1, 10 et 20° C, Bhf: 1 et 10° C) et la durée de l'expérience a été doublée (96 h). Les échantillons de LFH ont incorporé en 96 h des quantités importantes de $^{35}\text{SO}_4$ (23, 48 et 71% respectivement pour des températures de 1, 10 et 20° C). Comme dans l'expérience précédente, l'incorporation semblait toujours se poursuivre après 96 h et ce aux trois températures. Dans l'horizon Bhf, les quantités de $^{35}\text{SO}_4$ incorporé étaient faibles (< 10%) et semblaient avoir plafonné après seulement 4 h d'expérience. La température a nettement favorisé l'incorporation dans l'horizon LFH alors que son effet était moins évident dans le cas de l'horizon Bhf.

Dans une troisième expérience d'une durée de 12 jours les échantillons de LFH (Figure 3) ont encore une fois incorporé des quantités importantes de $^{35}\text{SO}_4$ aux trois températures (1, 10 et 20° C). Pendant la durée de l'expérience, l'activité spécifique du SO_4 en solution a diminué rapidement dans les échantillons de LFH (Figure 3). Cette diminution ne peut être attribuée à

l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ puisqu'une quantité proportionnelle de SO_4 est également incorporée. La diminution de l'activité spécifique est donc causée par une minéralisation de SO_4 "froid" pendant l'incubation qui vient diluer le $^{35}\text{SO}_4$ présent en solution. Cette observation démontre que les réactions d'incorporation et de minéralisation se déroulent simultanément. En fait, les concentrations de SO_4 en solution ont montré une hausse pendant l'expérience surtout entre 4 et 12 jours (Tableau 1). Les résultats obtenus à 1°C sont quelque peu inconsistants lors des premiers jours d'incubation et sont possiblement attribuables à des légères fluctuations de température ayant permis la formation d'une petite quantité de glace dans l'échantillon, observée 24 h après le début de l'incubation. Il est connu que le gel et le dégel peuvent affecter les taux de minéralisation des réservoirs organiques (Walworth 1992). L'utilisation de l'azide de sodium, un inhibiteur de la respiration, a considérablement (mais pas totalement) réduit l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ dans l'horizon LFH (Figure 3).

L'incorporation (Figure 4) dans les échantillons provenant des horizons minéraux (Ae, Bhf, Bf, C) a plafonné rapidement. Les concentrations de $^{35}\text{SO}_4$ (Figure 5), de SO_4 (Tableau 1) et l'activité spécifique du SO_4 (Figure 5) en solution dans les sols minéraux ne montraient plus de changements après 4 jours d'incubations. Ces observations sont cohérentes avec le plafonnement de l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ (Figure 4) observé et suggèrent l'établissement d'un équilibre isotopique dès les premiers jours d'incubation.

S organique soluble (SOS)

Des concentrations appréciables de SOS (Tableau 2) ont été détectées dans la pluie en sous-bois ($309 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) et dans l'eau s'écoulant le long des fûts ($1021 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), le SOS représentant 20% et 28% du S total respectivement dans ces 2 types d'échantillons. Le SOS n'a pas été mesuré dans la pluie incidente, cependant on peut considérer que celle-ci ne contient pas de quantité significative de SOS (Homann et al. 1990). Le couvert forestier semble donc représenter une source importante de SOS. Les concentrations moyennes de SOS étaient de 334, 282 et $143 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau s'échappant des horizons LFH, Bhf et Bf respectivement (Tableau 2). La diminution de concentration du SOS à mesure que l'eau percole plus profondément dans le sol, se traduit par une diminution progressive de la contribution du SOS au S total qui passe ainsi de 20% (LFH) à 9% (Bf).

DISCUSSION

Incorporation

Les expériences d'incorporation ont montré que le taux d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ diminuait avec le temps dans tous les horizons; dans l'horizon LFH un plateau semble sur le point d'être atteint après 12 jours d'incubation (Figure 3) alors que dans les horizons minéraux, l'incorporation est généralement caractérisée par un plafonnement 2 à 4 jours après le début des incubations (Figure 4). Ces expériences ont aussi démontré que la température stimulait l'incorporation alors que

l'azide de sodium (un inhibiteur de la respiration) la réduisait fortement (Figure 3). Ces observations suggèrent que les microorganismes aérobiques jouent un rôle prépondérant dans l'incorporation du SO_4 . L'incapacité de l'azide de sodium à réduire complètement l'incorporation est possiblement attribuable à la présence d'enzymes extracellulaires qui auraient un certain potentiel pour incorporer le SO_4 (Strickland et al. 1984). Des résultats similaires concernant l'effet de la température et de l'azide de sodium ont été observés dans d'autres études (Watwood et al. 1986; Fitzgerald et al. 1983; Fitzgerald et al. 1985). Cependant les plus basses températures d'incubations utilisées étaient de 5°C et c'est la première fois qu'on démontre que des quantités appréciables de ^{35}S organique peuvent être formées à 1°C . Ces résultats suggèrent que les réactions d'incorporation et de minéralisation peuvent se produire sur une grande partie de l'année, et ce, même pendant la fonte des neiges, période où la température du sol oscille autour du point de congélation.

Les concentrations de SO_4 en solution ont augmenté pendant l'incubation dans les échantillons de LFH (Tableau 1), les quantités de S- SO_4 ainsi produites correspondaient à des potentiels de minéralisation nette de 7.3, 9.3 et 11.8 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ respectivement pour des températures de 1, 10 et 20°C (en supposant une augmentation linéaire des concentrations entre 1 et 11 jours d'incubation). En raison du faible nombre d'observations et des perturbations encourues par les échantillons lors des traitements en laboratoire, les potentiels de minéralisation ainsi calculés ne sont qu'une estimation de ceux pouvant se produire *in situ*. Il semble cependant que la minéralisation de S à partir de la couverture morte ait une importance quantitative considérable puisque les valeurs estimées sont comparables aux dépôts atmosphériques annuels de S- SO_4 sur

le bassin ($7 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$). Dans les sols minéraux les concentrations de SO_4 et l'activité spécifique sont demeurées passablement stables pendant les 12 jours d'incubations (Tableau 1, Figure 5) suggérant qu'il n'y pas eu de minéralisation nette de SO_4 . Il est cependant possible qu'une petite quantité de SO_4 ait été minéralisée et adsorbée immédiatement sans changements notables des concentrations en solution.

Globalement, les résultats suggèrent que les réservoirs organiques ne forment pas de quantités importantes de S organique à partir du SO_4 . Cependant ces réservoirs recyclent une fraction importante du SO_4 à travers les réactions d'incorporation et de minéralisation. Ces observations supportent les conclusions d'une étude de Gélinau et al. (1989) réalisée à partir des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la molécule de SO_4 démontrant que de 32 à 61 % du SO_4 quittant le bassin du lac Laflamme avait été réduit puis ré-oxydé.

Dans le but d'estimer les constantes de vitesses d'incorporation du SO_4 et de minéralisation du S organique, un modèle d'incorporation du premier ordre a été appliqué aux résultats expérimentaux. Dans le cas d'un échantillon de couverture morte (LFH) où les réactions d'adsorption et de désorption peuvent être considérées comme négligeables et dans lequel les réactions d'incorporation et de minéralisation se produisent simultanément, nous pouvons utiliser le modèle suivant:



La vitesse de disparition du SO_4 de la solution est donnée par:

$$-d[\text{SO}_4]/dt = k_1 \cdot [\text{SO}_4] - k_{-1} \cdot [\text{S organique}] \quad (2)$$

Cette équation intégrée et appliquée au cas de l'ajout de $^{35}\text{SO}_4$ donne:

$$[^{35}\text{SO}_4] = [^{35}\text{SO}_4]_0 \cdot [k_1 \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} + k_{-1}] / (k_1+k_{-1}) \quad (3)$$

où $[^{35}\text{SO}_4]_0$ est l'activité initiale en solution.

La quantité de ^{35}S organique formé en fonction du temps peut donc être décrite par:

$$^{35}\text{S organique} = 1 - [[^{35}\text{SO}_4]_0 \cdot [k_1 \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} + k_{-1}] / (k_1+k_{-1})] \quad (4)$$

Lorsque des conditions d'état stationnaire sont préservées pendant les incubations, ce modèle peut être appliqué aux résultats expérimentaux avec une méthode d'ajustement de courbe afin d'estimer les constantes k_1 et k_{-1} . Ensuite, les vitesses d'incorporation et de minéralisation peuvent être calculées par:

$$V_{inc} = k_1 \cdot [SO_4] \text{ et } V_{min} = k_{-1} \cdot [S \text{ organique}] \quad (5) \quad (6)$$

où $[SO_4]$ est la concentration de SO_4 en solution.

Toujours en supposant que des conditions d'état stationnaire sont préservées pendant l'incubation:

$$V_{inc} = V_{min}, \quad (7)$$

$$k_1 \cdot [SO_4] = k_{-1} \cdot [S \text{ organique}] \quad (8)$$

$$k_1 / k_{-1} = [S \text{ organique}] / [SO_4]. \quad (9)$$

Le temps de renouvellement (TR) et la taille des réservoirs organique peuvent être calculés respectivement par:

$$TR = [S \text{ organique}] / (k_1 \cdot [SO_4]) \quad (10)$$

et

$$[S \text{ organique}] = (k_1 \cdot [SO_4]) / k_{-1} \quad (11)$$

Dans le cas des horizons (Bhf, Bf et C) où la quantité de SO_4 adsorbé est importante (Houle et Carignan 1992), ce modèle n'est pas parfaitement exact puisque l'incorporation et l'adsorption du $^{35}\text{SO}_4$ se produisent simultanément. Les cinétiques d'incorporation et d'adsorption devraient idéalement être décrites par des modèles à plusieurs compartiments. Cependant, étant donné que l'adsorption du SO_4 se produit de façon quasi instantanée (Houle et Carignan 1995) dans les horizons Bhf et Bf (et présumément C), un équilibre entre le $^{35}\text{SO}_4$ adsorbé et soluble est rapidement atteint au début de l'incubation, et le modèle ci-haut peut s'appliquer adéquatement sur une période d'incubation de quelques jours. Dans les horizons minéraux, les concentrations de SO_4 n'ont pas varié de façon notable pendant les incubations, suggérant que des conditions d'équilibre ont été préservées. Bien que les concentration de SO_4 aient augmentées dans les échantillons de LFH surtout entre 4 et 11 jours, nous avons supposé que des conditions d'équilibre étaient préservées. En fait, si on applique le modèle aux résultats entre 0 et 4 jours d'incubation (alors que des conditions d'équilibre sont bien préservées), on obtient sensiblement les mêmes résultats.

Les courbes obtenues par la procédure décrite ci-haut s'ajustent généralement bien aux valeurs expérimentales (Figures 3 et 4). Les constantes k_1 et k_{-1} et les erreurs standards qui leur sont associées, les temps de renouvellement des compartiments de S organique (en supposant que la totalité de ces réservoirs est échangeable), ainsi que l'estimation de la fraction active du compartiment de S organique (en utilisant l'équation (11)) sont présentés au tableau 3. Dans certains cas (Ae 10° et C 1°), les erreurs standards des constantes k_1 et k_{-1} sont très élevées et n'ont pas été utilisées pour estimer les flux de S. Cependant, le rapport k_1/k_{-1} quant à lui,

dépend uniquement de la répartition du ^{35}S à l'équilibre et peut être utilisé pour estimer la fraction active du réservoir de S malgré des erreurs standards élevées.

Les temps de renouvellement apparents des réservoirs de S organique (équation 10) varient de 2 (LFH et Ae) à 12 ans (C), ce qui est très rapide en regard de la nature réfractaire des réservoirs de S organique, dont la majeure partie (>90%) serait peu active (McLaren et al. 1985; Schindler et Mitchell 1987). En fait, la taille des réservoirs actifs, calculée à partir de l'équation 8, représente seulement 1% du S organique total dans l'horizon LFH et nettement moins de 1% dans tous les autres horizons (Tableau 3). Ces valeurs apparaissent faibles mais elles correspondent aux valeurs de biomasse microbienne (<1% du poids sec) mesurées dans divers sols forestiers (Anderson et Domsh 1978; Jenkinson et Powlson 1976; David et al. 1982). Ces résultats sont aussi comparables à ceux de McLaren et al. (1985) démontrant que de 3 à 6% du S organique présent dans des échantillons de sols agricoles était réactif. Les pourcentages plus élevés observés par ces auteurs sont probablement attribuables à la plus grande réactivité de la matière organique des sols agricoles comparativement à la matière organique des sols forestiers.

Il semble donc que les réservoirs de S organique dans les sols du bassin du lac Laflamme soient constitués à plus de 99% par du S réfractaire, et que le S organique pouvant incorporer du SO_4 sur de courte période soit strictement associé aux microorganismes.

Comparaison avec d'autres études

L'interprétation des résultats faite ici concernant l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ contraste fortement avec l'interprétation faite dans de nombreuses études (Watwood et al. 1986; Watwood et Fitzgerald 1988; Watwood et al. 1988; Autry et Fitzgerald 1990; Autry et Fitzgerald 1991a, 1991b, 1991c), où il est mentionné que l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ est linéaire en fonction du temps, et ce, dans plusieurs types de sol. Il faut préciser que toutes ces études sont issues d'une même équipe de recherche et que la répétition de cette interprétation n'est pas nécessairement une preuve de sa véracité. Ces divergences d'interprétations mènent à des points de vue totalement opposés quant au rôle des réservoirs de S organique dans les écosystèmes forestiers.

En effet, si l'on suppose que l'incorporation est linéaire, on conclut à une accumulation nette de S organique dans les sols étudiés. Au contraire, si l'incorporation plafonne à des valeurs relativement faibles, on conclut que les réservoirs organiques participent activement au recyclage du SO_4 dans les sols mais qu'ils n'accumulent pas de S sur une base nette.

En supposant que l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ soit linéaire, la mesure du taux d'incorporation peut être faite en utilisant un seul temps d'incubation (48 h) et en calculant la pente entre 0 et 48 h. L'hypothèse de la linéarité de l'incorporation a mené à l'utilisation de cette procédure dans plusieurs autres études (Autry et Fitzgerald 1990; Autry et Fitzgerald 1991a, 1991b, 1991c). Il est surprenant, cependant, que ces auteurs soutiennent que l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ soit linéaire sur une période de 48 h, alors qu'ils ont eux-mêmes démontré qu'une fraction importante du ^{35}S organique nouvellement formé pendant l'incubation peut être rapidement (24-48 h) remobilisée sous forme de $^{35}\text{S-SO}_4$ (Strickland et Fitzgerald 1984; Strickland et al. 1984). Il est aussi impossible d'un point de vue théorique, selon le modèle d'incorporation réversible

du premier ordre décrit ci-haut que l'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ soit linéaire. En fait, les différences fondamentales entre les travaux de ces auteurs et le présent travail reposent davantage sur l'interprétation faite des résultats que sur les résultats eux-mêmes comme on peut en conclure suite à l'examen d'une figure reproduite directement d'un article de Watwood et al. 1988 (Figure 6) et du commentaire s'y rattachant:

"Incubations for the assay were conducted for 48h because time course experiments showed this interval to be well within the range of constant linearity for the formation process (Fig. 1)."

Il semble, au contraire, que ces résultats démontrent que l'incorporation n'est pas linéaire spécialement si on considère le fait que l'ordonnée à l'origine doit nécessairement être égale à 0 puisqu'il ne peut y avoir de ^{35}S organique formé avant même l'ajout du $^{35}\text{SO}_4$. Un modèle d'incorporation du premier ordre tel que celui décrit ci-haut a été appliqué aux résultats (Watwood et al. 1988) de la figure 6. (Pour obtenir les valeurs numériques, la figure a été agrandie par photocopie, puis les observations ont été reproduites sur papier millimétrique et reportés sur les axes). Ce modèle s'ajuste beaucoup mieux aux résultats expérimentaux (Figure 7) en plus d'offrir un cadre conceptuel acceptable reposant sur des équations de bases décrivant l'incorporation de traceurs radioactifs. D'autres résultats (Watwood et al. 1986; Fitzgerald et al. 1983) ont été réanalysés avec le même succès.

Il semble donc que les interprétations de ces auteurs soient inexactes et que les résultats ainsi obtenus doivent être considérés avec une grande prudence. Par exemple, Autry et Fitzgerald

(1991) et Fitzgerald et Autry (1992) ont mesuré des potentiels de formation et d'accumulation de S organique à saturation en SO_4 pour des sols de divers sites forestiers. Un de ces sites (Smokies Tower) aurait un potentiel d'accumulation de S organique à saturation de $3255 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ soit $1\,188\,075 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. Si l'on suppose un ratio molaire C:S de 100:1 pour la nouvelle matière organique ainsi formée, les sols de Smokies Tower pourrait former $31 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ de C soit 3 fois les quantités actuellement présentes à ce site. Ainsi après 2 jours d'incubation, les échantillons de sols déposés dans les éprouvettes devraient avoir multiplié leur poids par 6 et ce sans source extérieure de C. Ces résultats suggèrent que ces auteurs ont interprété des artéfacts méthodologiques, qui sont possiblement dus à une mauvaise interprétation de la cinétique d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$. Ces auteurs soutiennent aussi que la capacité d'échantillons de sol provenant de divers sites (dont Smokies Tower) à former du S organique (telle qu'estimée par leur méthode de saturation en SO_4) devrait être corrélée avec la quantité de S organique présente à ces sites:

"the capacity of a site to retain S as organic S should therefore be correlated to the capacity of soil samples taken from that site to form organic S"

Dans le but d'évaluer cette possibilité, les quantités de S organique présentes à ces sites (compilation tirée de Johnson et Lindberg 1992) et leur potentiel d'accumulation (Fitzgerald et Autry 1992) ont été comparés (Figure 8). Les résultats de cette analyse démontrent clairement qu'il n'y a aucune relation entre ces variables suggérant que les potentiels d'accumulation proposés (Autry et Fitzgerald 1990; Fitzgerald et Autry 1992) n'ont aucune utilité pratique.

S organique soluble

La majorité (>99%) du S organique présent dans les horizons minéraux semble donc être très peu réactif à court terme. Étant donné la taille considérable de ces réservoirs et leur apparente incapacité à former du S organique sur une base nette, on peut s'interroger sur leur provenance. Selon certains auteurs (David et al. 1987; Mitchell et al. 1989), une fraction du S organique des horizons minéraux pourrait avoir été formée par l'adsorption de SOS percolant dans le profil de sol et provenant de la couverture morte. Dans le but d'estimer le potentiel de formation de S organique par ce processus, nous avons d'abord calculé la différence de concentration de SOS entre la solution s'écoulant de l'horizon LFH et celle s'écoulant de l'horizon Bf (Tableau 2) en supposant que la différence correspondait à la quantité s'adsorbant dans les horizons B, puis nous l'avons multipliée par l'écoulement annuel (800-900 mm) sous l'horizon Bf. Le potentiel de formation de S organique ainsi estimé est de $1.6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$, ce qui est considérable (23%) par rapport aux dépôts atmosphériques annuels ($7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$). Cette valeur est environ 5 fois plus élevée que celle calculée par Mitchell et al. (1989) pour un site de la forêt de Huntington. Les différences de concentrations de SOS observées entre le haut et le bas du profil de sol étaient faibles pour ce site. Cependant, une estimation rapide pour plusieurs sites pour lesquels les concentrations de SOS ont été publiées (Homann et al. 1990), suggère des potentiels de formation se rapprochant de celui estimé pour le bassin du lac Laflamme. Si l'on suppose que les forêts sont établies depuis 8000 ans, ce processus (au taux actuel) aurait pu former $12\,800 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de S organique dans les horizons B soit environ 10 fois les quantités observées actuellement (Houle et Carignan 1992). Le mécanisme proposé possède donc largement la

capacité d'avoir constitué les réservoirs de S organique dans les horizons B. Quoique cette estimation demeure passablement grossière, elle suggère qu'une fraction importante du SOS s'écoulant sous l'horizon LFH est décomposée soit avant ou après avoir été adsorbée dans les horizons B, sans quoi les quantités de S organique accumulées seraient de beaucoup supérieures à ce qu'elles sont présentement. Il est difficile de préciser si du S organique s'accumule présentement dans les horizons B par ce mécanisme. Étant donné que le bassin perd du S sur une base nette (Houle et Carignan 1995) cela apparaît cependant peu probable. Dans le cas où ce mécanisme produirait une accumulation annuelle constante, les écosystèmes forestiers n'ayant pas subi la dernière glaciation devraient avoir des quantités de S organiques plus importantes que les sites "jeunes". Or, il n'y a pas de différences marquées entre les sites situés au nord de la limite de la dernière glaciation et ceux situés au sud (selon les résultats d'une compilation tirée de Johnson et Lindberg 1992) suggérant que les quantités de S organique formées annuellement sont décomposées sensiblement au même taux.

CONCLUSION

A partir de l'ensemble des observations, il est possible de suggérer un mécanisme décrivant la dynamique du S organique dans le bassin versant du lac Laflamme. Ainsi, les réservoirs de S organique présents dans les sols minéraux seraient, à plus de 99%, formés par l'adsorption de SOS originant de la décomposition incomplète de la litière dans la couverture morte. De plus la possibilité que ces réservoirs incorporent directement le SO_4 serait quasi inexistante à

l'exception de la fraction (<1%) constituée par les microorganismes. Les microorganismes recyclent activement le S déposé par voie atmosphérique, cependant il n'y a aucune raison pour qu'ils accumulent du S à court terme, à moins que leur biomasse augmente de façon spectaculaire, ce qui est peu probable puisqu'un tel changement nécessiterait des changements tout aussi spectaculaires dans la nature de la matière organique dont ils disposent pour combler leur besoin en énergie. Il est cependant possible que l'activité des microorganismes (et incidemment le taux de dégradation de la matière organique) soit affectée par des tendances à moyen et long terme de la température, de l'hydrologie, des dépôts atmosphériques de N et de la santé des peuplements forestiers. Dans un contexte de changement global, les réservoirs de S organique contenus dans les sols pourraient se dégrader plus rapidement et affecter les bilans de S des bassins versants (Houle et Carignan 1995).

A la lumière de ces informations, l'absence de relation entre les dépôts atmosphériques de S et les quantités de S organique stockées à divers sites forestiers (Houle et Carignan 1992), apparaît plus facilement explicable. En effet, sachant que la formation de ces réservoirs a probablement nécessité des milliers d'années et qu'ils sont largement réfractaires, il est fort peu probable qu'ils aient eu le temps de réagir aux augmentations des dépôts de S observées depuis quelques décennies seulement.

RÉFÉRENCES

- Anderson, J.P.E., et K.H. Domsch. 1978. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil Biol. Biochem.* 10:215-221.
- Autry, A.R., et J.W. Fitzgerald. 1990. Application of the heterotrophic method to organosulfur formation in forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 22: 743-748.
- Autry, A.R., et J.W. Fitzgerald. 1991a. Potential for organic sulfur accumulation in a variety of forest soils at saturating sulfate concentration. *Biol. Fertil. Soils* 10:281-284.
- Autry, A.R., et J.W. Fitzgerald. 1991b. Determination of kinetic parameters for sulfur processing potentials: verification of the constant specific activity approach. *Soil Biol. Biochem.* 23:1003-1004.
- Autry, A.R., et J.W. Fitzgerald. 1991c. Organosulfur formation in forest soils: site comparison of kinetic parameters. *Soil Biol. Biochem.* 23:689-693.
- Autry, A.R., J.W. Fitzgerald et P.R. Caldwell. 1990. Sulfur fraction and retention mechanisms in forest soils. *Can. J. For. Res.* 20: 337-342.
- David, M.B., M.J. Mitchell et T.J. Scott. 1987. Importance of biological processes in the sulfur budget of a northern hardwood ecosystem. *Biol. Fert. Soils* 5: 258-264.
- David, M.B., M.J. Mitchell et J.P. Nakas. 1982. Organic and inorganic sulfur constituent of a forest soil and their relationship to microbial activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 847-852

- David, M.B., M.J. Mitchell et T.J. Scott. 1987. Importance of biological processes in the sulfur budget of a northern hardwood ecosystem. *Biol. Fert. Soils* 5:258-264
- David, M.B., D.F. Grigal, L.F. Ohmann et G.Z. Gertner. 1988. Sulfur, carbon, and nitrogen relationships in forest soils across the northern Great lakes states as affected by atmospheric deposition and vegetation. *Can. J. For. Res.* 18:1386-1391.
- Fitzgerald, J.W., J.T. Ash, T.C. Strickland et W.T. Swank. 1983. Formation of organic sulfur in forest soils: a biologically mediated process. *Can. J. For. Res.* 13:1077-1082
- Fitzgerald, J.W., T.L. Andrew et W.T. Swank. 1984. Availability of carbon-bonded sulfur for mineralization in forest soils. *Can. J. For. Res.* 14: 839-843
- Fitzgerald, J.W., T.C. Strickland et J.T. Ash. 1985. Isolation and partial characterization of forest floor and soil organic sulfur. *Biogeochemistry.* 1:155-167.
- Fitzgerald, J.W. et A.R. Autry. 1992. Organo sulfur dynamics including mineralization and immobilization of various organic fractions. pp 118-129. Dans: *Atmospheric deposition and forest nutrient cycling*. Edité par DW Johnson et SE Lindberg. 1992. Springer-Verlag New York inc.
- Foster, N.W. 1989. Influences of seasonal temperature on nitrogen and sulfur mineralization/immobilization in a maple-birch forest floor in central Ontario. *Can. J. Soil Sci.* 69:501-514.
- Gélineau, M., R. Carignan et A. Tessier. 1989. Study of the transit of sulfate in a Canadian Shield lake watershed with stable oxygen isotope ratios. *Appl. Geochem.* 4:195-201.

- Homann, P.S., M.J. Mitchell, H. Van Miegroet et D.W. Cole. 1990. Organic sulfur in throughfall, stemflow, and soil solutions from temperate forests. *Can. J. For. Res.* 20: 1535-1539.
- Houle, D. et R. Carignan. 1992. Sulfur speciation and distribution in soils and aboveground biomass of a boreal coniferous forest. *Biogeochemistry* 16: 63-82.
- Houle, D. et R. Carignan. 1995. Role of SO_4 adsorption and desorption in the long-term S budget of a coniferous catchment on the Canadian Shield. *Biogeochemistry* (sous presse).
- Jenkinson, D.S. et D.S. Powlson. 1976. The effects of biological treatments on metabolism in soil. V. A method for measuring soil biomass. *Soil Biol. Biochem.* 8:209-213.
- MacDonald N.W., D.R. Zak et K.S. Pregitzer. 1995. Temperature effects on kinetics of microbial respiration and net nitrogen and sulfur mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:233-240.
- McLaren R.G., J.I. Keer et R.S. Swift. 1985. Sulphur transformations in soils using sulphur-35 labelling. *Soil Biol. Biochem.* 17:73-79.
- Mitchell, M.J., M.B. David, D.G. Maynard et S.A. Telang. 1986. Sulfur constituents in soils and streams of a watershed in the Rocky Mountains of Alberta. *Can. J. For. Res.* 16: 315-320.
- Mitchell, M.J., C.T. Driscoll, R.D. Fuller, M.B. David et G.E. Likens. 1989. Effect of whole-tree harvesting on the sulfur dynamics of a forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 933-940.
- Qualls, R.G. et B.L. Haines. 1992. Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 578-586.

- Rochelle, B.P., M.R. Church et M.B. David. 1987. Sulfur retention at intensively studied sites in the U.S.A. and Canada. *Water, Air, and Soil. Pollut.* 33:73-83.
- Schindler, S.C., M.J. Mitchell, T.J. Scott, R.D. Fuller et C.T. Driscoll. 1986. Incorporation of ³⁵S-sulfate into inorganic and organic constituents of two forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:457-462
- Strickland, T.C. et J.W. Fitzgerald. 1984. Formation and mineralization of organic sulfur in forest soils. *Biogeochem.* 1:79-95
- Strickland, T.C., J.W. Fitzgerald et W.T. Swank. 1984. Mobilization of recently formed forest soil organic sulfur. *Can. J. For. Res.* 16:549-553
- Strickland, T.C., J.W. Fitzgerald et W.T. Swank. 1985. In situ measurements of sulfate incorporation into forest floor and soil organic matter. *Can. J. For. Res.* 16:549-553
- Strickland, T.C., J.W. Fitzgerald et W.T. Swank. 1986. In situ mobilization of ³⁵S-Labelled organic sulphur in litter and soil from a hardwood forest. *Soil Biol. Biochem.* 18:463-468
- Swank, W.T., J.W. Fitzgerald et J.T. Ash. 1984. Microbial transformation of sulfate in forest soils. *Science* 223: 182-184
- Turner, J. et M.J. Lambert. 1980. Sulfur nutrition of forest. In: Shriner DS, Richmond CR & Lindberg SE (Ed) *Atmospheric sulfur deposition: Environmental impact and health effects* (pp 321-334). Ann Arbor, Michigan
- Turner, J., D.W. Johnson et M.J. Lambert. 1980. Sulphur cycling in a Douglas-fir forest and its modification by nitrogen applications. *Oecologia Plantarum* 15:27-35

- Walworth, J.L. 1992. Soil drying and rewetting, or freezing and thawing, affects soil solution composition. *Soil Sci. Soc. Am J.* 56:433-437.
- Watwood, M.E., J.W. Fitzgerald et J.R. Gosz. 1986. Sulfur processing in forest soil and litter along an elevational and vegetative gradient. *Can. J. For. Res.* 16:689-695
- Watwood, M.E. et J.W. Fitzgerald. 1988. Sulfur transformations in forest litter and soil: results of laboratory and field incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1478-1483
- Watwood, M.E., J.W. Fitzgerald, W.T. Swank, et E.R. Blood. 1988. Factors involved in potential sulfur accumulation in litter and soil from a coastal pine forest. *Biogeochemistry.* 6:3-19.

Tableau 1. Concentrations de SO_4 (\pm écart type, $n=2$) dans les solutions de sols récoltées par centrifugation.

Horizons	T°	Jours					
		0.5	1	4	11	12	
LFH	1		12.69 \pm 1.39	12.52 \pm 1.92	17.9 \pm 0.85		
	10		9.65 \pm 0.44	9.89 \pm 1.02	16.27 \pm 1.08		
	20		10.44 \pm 0.05	12.86 \pm 0.19	18.78 \pm 0.30		
Ae	1	11.49 \pm 0.45		12.46 \pm 1.26			-----
	10	9.87 \pm 0.15		9.48 \pm 0.10			-----
Bhf	1	4.05 \pm 0.25		3.60 \pm 0.00			4.77 \pm 0.31
	10	4.06 \pm 0.26		6.00 \pm 0.15			3.52 \pm 0.12
Bf	1	4.34 \pm 0.08		4.87 \pm 0.03			4.90 \pm 0.10
	10	4.82 \pm 0.53		5.04 \pm 0.00			4.40 \pm 0.02
C	1	4.24 \pm 0.04		4.48 \pm 0.03			5.21 \pm 0.05
	10	5.72 \pm 0.02		4.70 \pm 0.04			4.26 \pm 0.00

Tableau 2. Concentrations moyennes (\pm écart type) et contribution du S organique soluble (SOS) au S total dans les pluviollessivats, l'écoulement le long des fûts et les solutions de sols récoltées à l'aide des lysimètres sans tension.

Type de collecteur	SOS ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	SOS / S Total (%)
Pluviollessivats (n=13)	309 \pm 317	19.5 \pm 13.8
Écoulement le long du fût (n=21)	1021 \pm 839	27.9 \pm 11.0
LFH (n=47)	334 \pm 261	20.1 \pm 10.1
Bhf (n=30)	281 \pm 265	14.1 \pm 8.3
Bf (n=5)	143 \pm 72	8.6 \pm 4.3

Tableau 3. Constantes (\pm erreur standard, SE) d'incorporation du SO_4 (k_1) et de minéralisation (k_2) des réservoirs de S organique, temps (TR) de renouvellement des réservoirs (en supposant que tout le réservoir est échangeable), et taille des réservoirs de S activement impliqués dans les échanges en S.

Horizons	T °C	jour ⁻¹			TR ⁴ an	S actif mg/kg	% du S _{org.} ⁵
		k_1	SE (%)	k_2			
LFH	AZ (20)	0.10	21.9	0.49	29.8	-----	-----
	1	0.25	46.0	0.74	56.3	2.73	0.16
	10	0.23	7.1	0.08	20.8	20.20	1.15
	20	0.48	5.9	0.18	11.7	21.30	1.22
Ae	1	0.22	30.5	1.67	34.0	0.15	0.13
	10	19.58	2263	75.24	2263	0.24	0.22
Bhf	1	0.79	112.7	2.63	122.4	0.22	0.05
	10	0.35	24.9	0.40	34.4	0.71	0.14
Bf	1	0.25	24.3	2.16	26.7	0.08	0.04
	10	0.15	62.6	1.05	72.3	0.10	0.05
C	1	4.33	156500	22.46	156600	0.07	0.07
	10	0.45	41.9	0.70	50.4	0.08	0.08

⁴ Basé sur 200 jours d'activité annuelle, en supposant que les réservoirs de S (Houle et Carignan 1992) sont totalement réactifs.

⁵ Les concentrations de S organique utilisées pour ces calculs proviennent de Houle et Carignan (1992).

⁶ SE trop élevée pour estimer TR.

Légendes des figures.

Figure 1. Cinétiques d'incorporation (moyennes \pm écart-types, n=3) du $^{35}\text{SO}_4$ dans 4 horizons de sol récoltés sur le bassin du Lac Laflamme.

Figure 2. Cinétiques d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ en fonction de la température dans 2 horizons de sol récoltés sur le bassin du Lac Laflamme.

Figure 3. Cinétiques d'incorporation (cercle) du $^{35}\text{SO}_4$ en fonction de la température dans l'horizon LFH. Les courbes s'ajustant aux valeurs d'incorporations proviennent d'un modèle de premier ordre à 2 compartiments. L'incorporation dans des échantillons traités à l'azide de sodium (losange ouvert) et l'activité spécifique du SO_4 en solution (triangle) sont aussi indiquées.

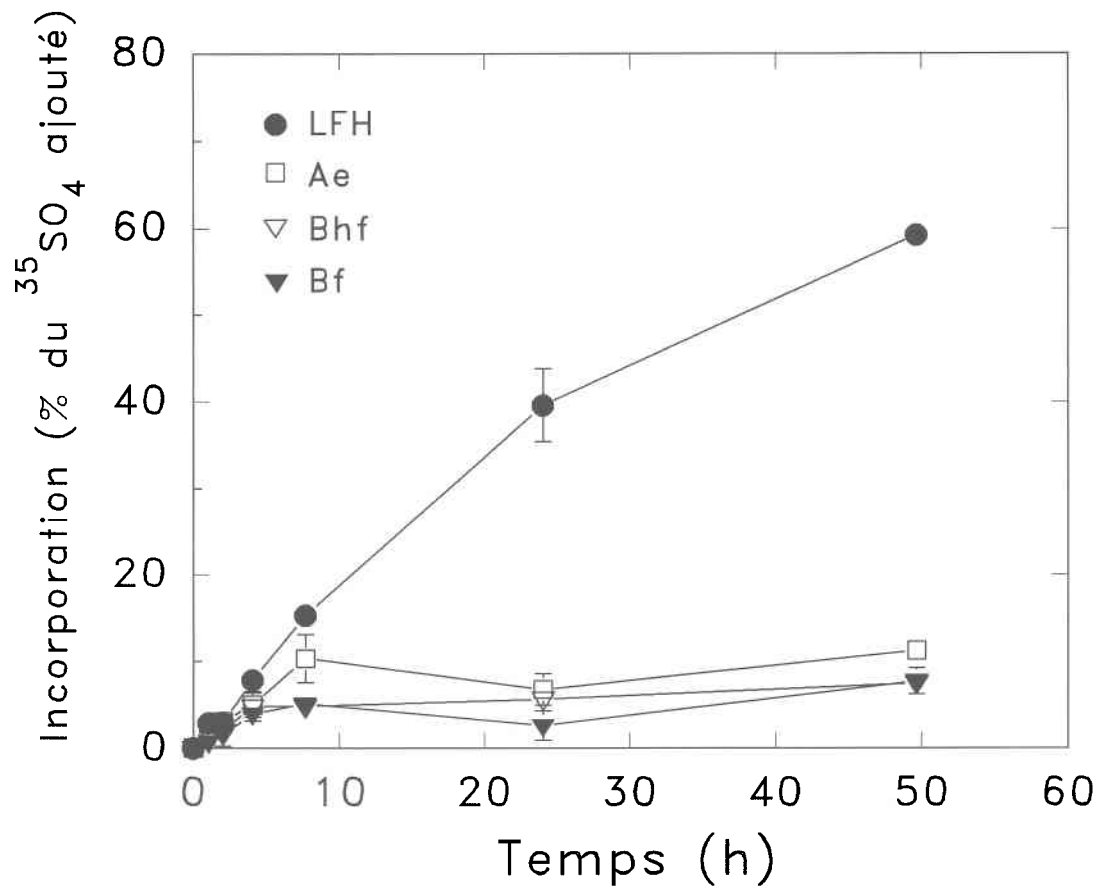
Figure 4. Cinétiques d'incorporation du $^{35}\text{SO}_4$ en fonction de la température dans les horizons minéraux. Les courbes s'ajustant aux valeurs d'incorporations proviennent d'un modèle de premier ordre à 2 compartiments.

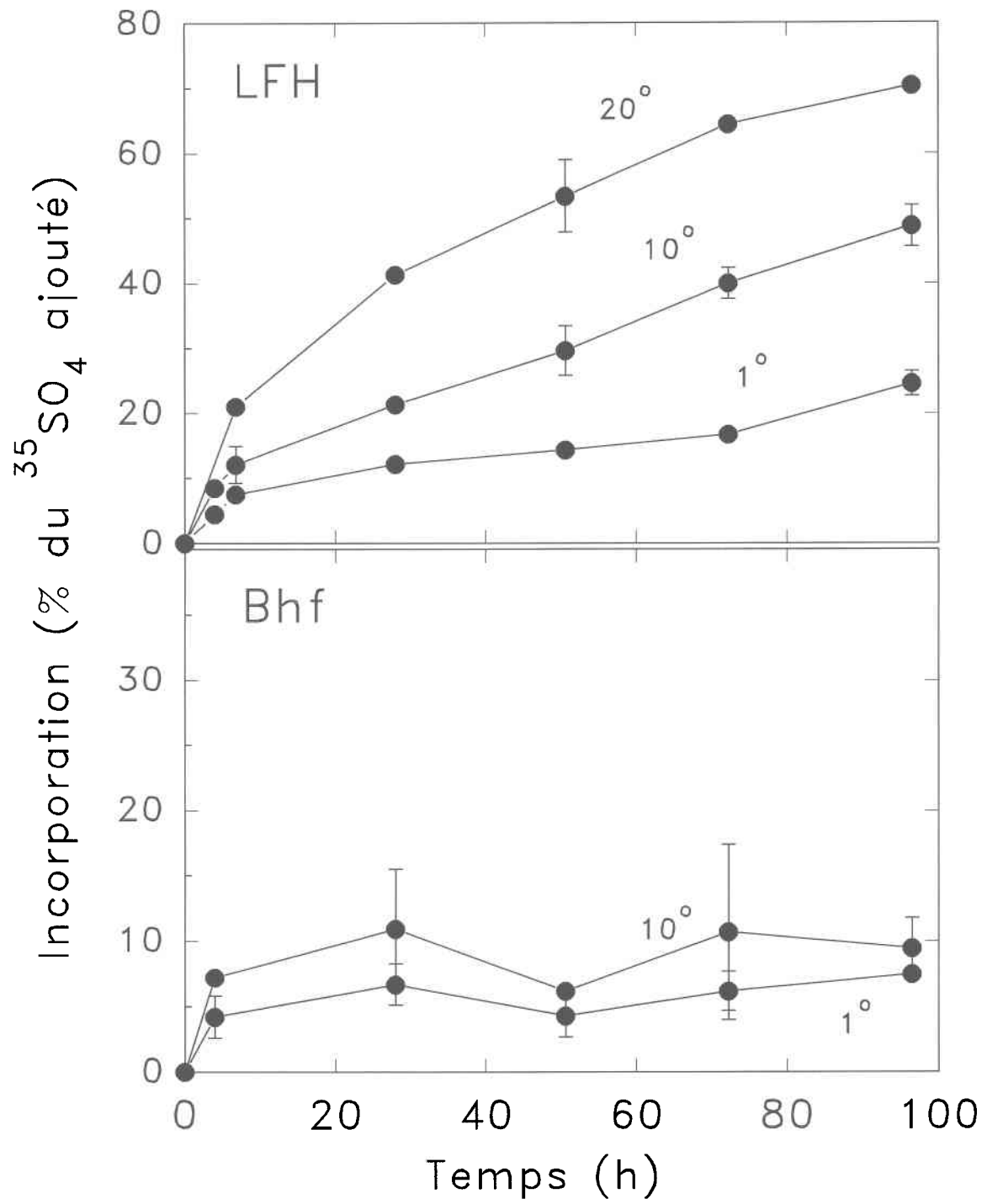
Figure 5. Concentration de $^{35}\text{SO}_4$ (cpm/l) et activité spécifique du SO_4 dans les solutions de sols récoltées par centrifugation dans les horizons minéraux (Ae, Bhf, Bf et C) à 1 et 10.

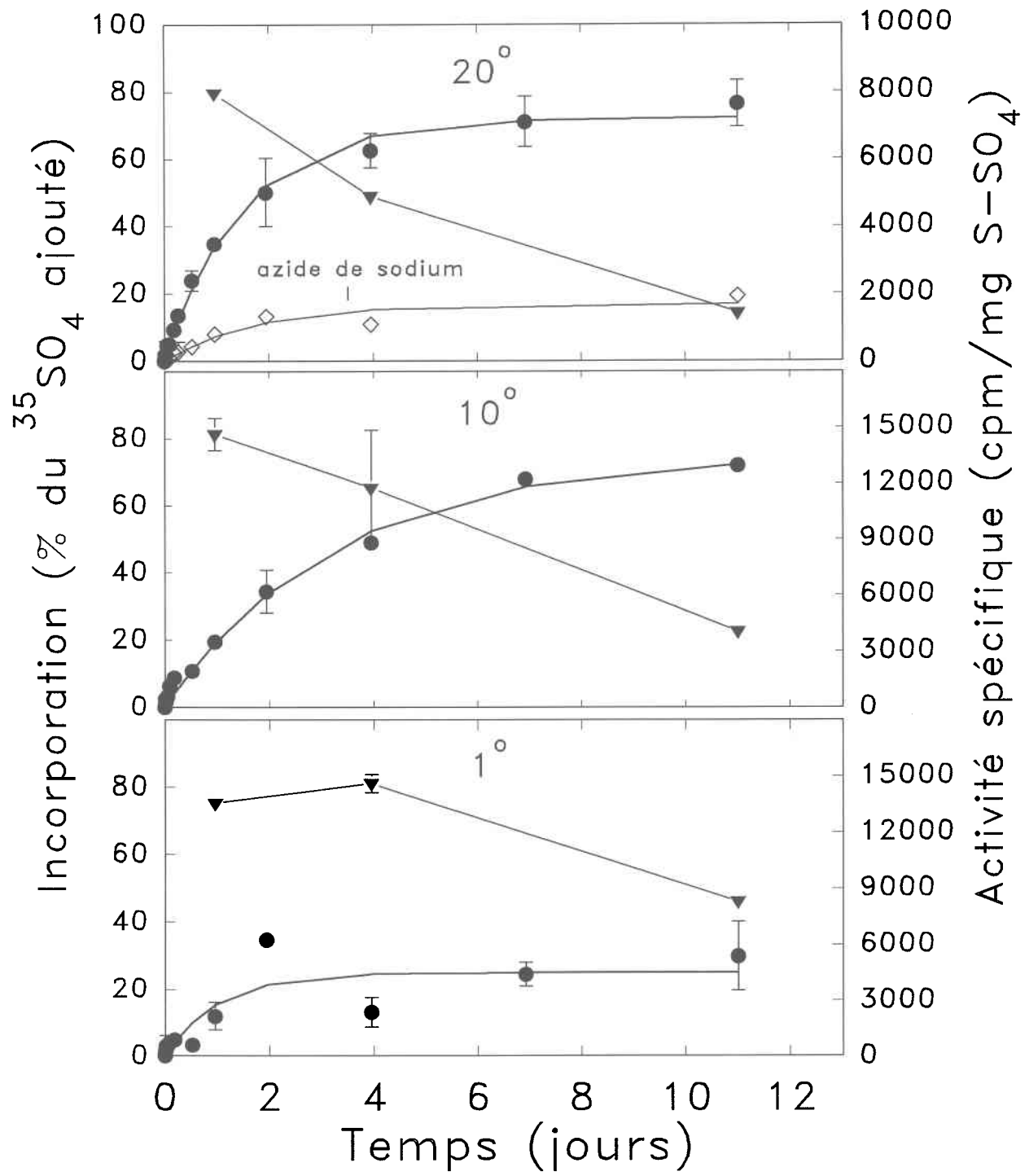
Figure 6. Reproduction intégrale de la figure 1 tirée d'une publication de Watwood et al. (1988).

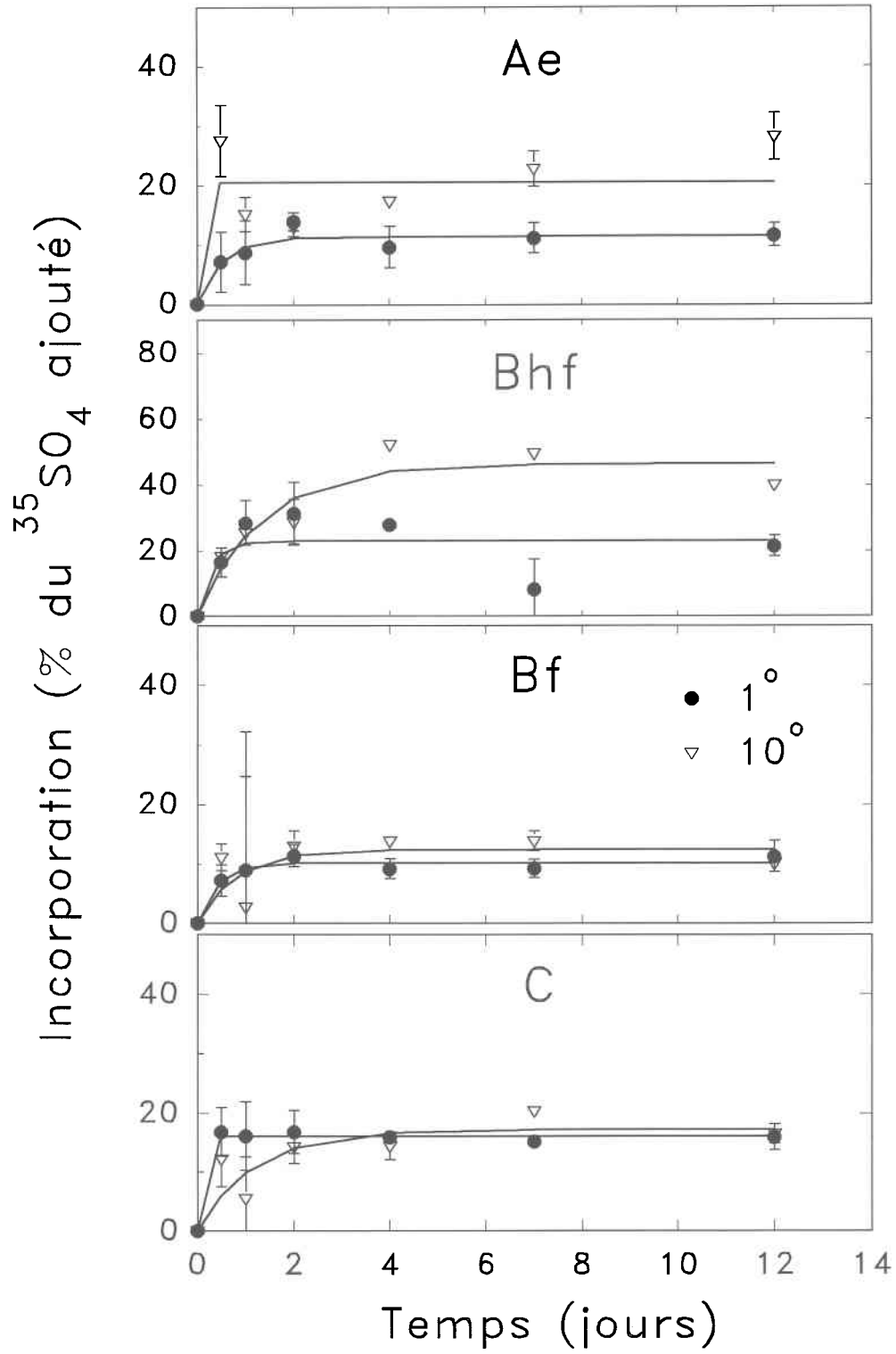
Figure 7. Ajustement d'un modèle de premier ordre aux résultats d'incorporation de Watwood et al. (1988) (voir figure précédente).

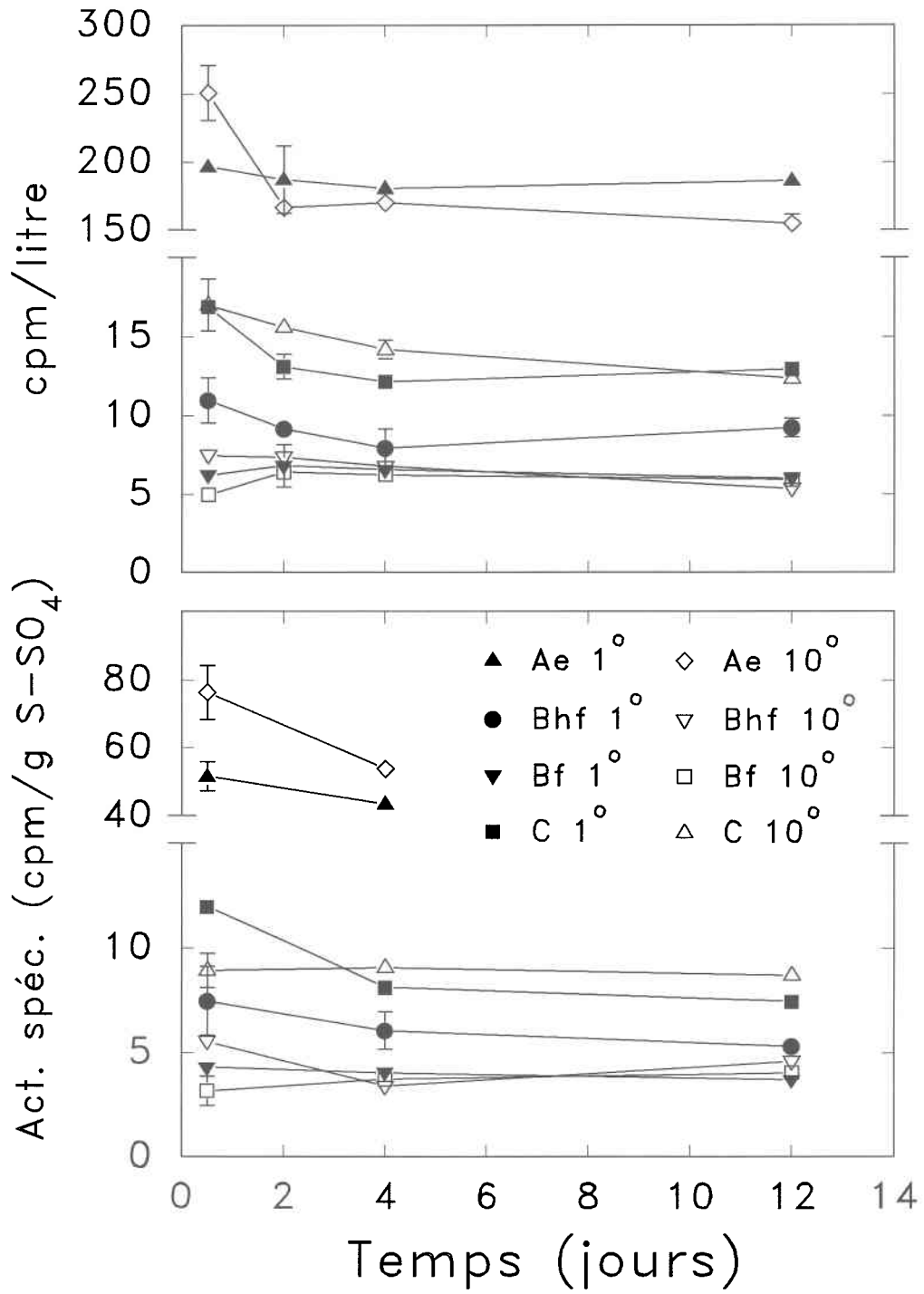
Figure 8. Relation entre les potentiels d'accumulation de S organique à saturation (PASOS) tels que mesurés par Fitzgerald et Autry (1990) et les quantités de S organique présente à 11 sites forestiers de l'Amérique du Nord (compilation faite à partir de Johnson et Lindberg 1992).











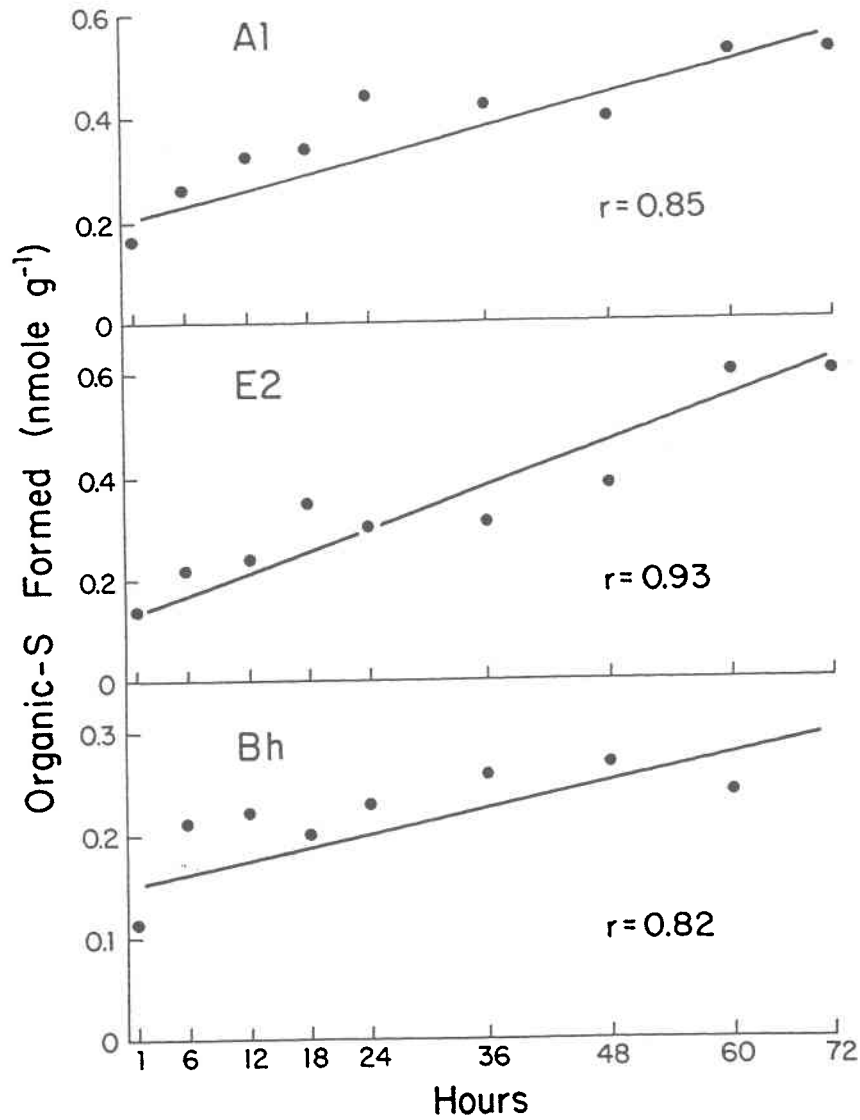


Fig. 1. Relationship between organic S formation and incubation time for various mineral horizons of a coastal pine forest. Composites of samples collected from all nine plots during February, 1985 were assayed. The correlation coefficient (r) is given for each horizon.

