

2.3.3. Le Cycle du silicium

Introduction :

Silicium, aluminium et fer sont les plus abondants des éléments dans l'écorce terrestre après l'oxygène, plus de 75 % des roches affleurant à la surface du globe sont constituées de silicates et d'aluminosilicates (tableau 9). Ces éléments sont ainsi toujours présents parmi les produits libères par l'altération des roches et, étant peu ou très peu solubles dans des conditions oxydantes, ils participent à la précipitation des minéraux secondaires des sols. La plupart des minéraux des roches et des sols sont des silicates et des oxydes de fer et d'aluminium, les carbonates n'étant abondants que dans des milieux géologiques ou pédologiques spécifiques.

En particulier parce que ces éléments ne font pas partie des nutriments majeurs traditionnels et se présentent le plus souvent sous forme de minéraux ou d'édifices complexes rarement purs et souvent mal ordonnés. Or, leurs propriétés et comportements à la surface du globe sont déterminés par des interactions contrôlées en grande partie par l'activité biologique, déterminante quant à leur mobilité et quant au résultat final de la formation des sols.

Tableau 7 : Ordre de grandeur de l'abondance des éléments majeurs dans différents compartiments de la surface terrestre (1 adapte de Rudnick et Gao, 2003 ; 2 Open University, 1989)

	Croûte continentale supérieure ¹	Réservoir océanique ²
	(% pondéraux)	(Tonnes)
O	48,0	
Si	30,5	$2,64 \cdot 10^{12}$
Al	8,3	$5,29 \cdot 10^8$
Fe	3,9	$7,27 \cdot 10^7$
Ca	2,6	$5,45 \cdot 10^{14}$
K	2,3	$5,02 \cdot 10^{14}$
Na	2,4	$1,42 \cdot 10^{16}$
Mg	1,5	$1,71 \cdot 10^{15}$
Ti	0,4	$1,32 \cdot 10^9$
C	0,3	$3,7 \cdot 10^{13}$
Mn	0,08	$1,32 \cdot 10^8$

Il s'agit de l'élément le plus abondant dans l'écorce terrestre après l'oxygène. Le cycle global du silicium comporte trois compartiments, continental, océanique et atmosphérique, aux stocks très inégaux : considérant les trois premiers mètres de roche, le stock continental est de l'ordre de $3,8 \cdot 10^{17}$ kg, le stock océanique est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{15}$ kg et le stock atmosphérique est limité aux particules présentes dans les aérosols.

Le silicium est presque toujours présent parmi les produits libères par l'altération des roches. Il est relativement soluble dans l'eau ($\approx 10^{-2,7}$ mol.kg⁻¹ à 20 °C), sa concentration dans les eaux des sols et des nappes est contrôlée par les cinétiques de dissolution des minéraux des roches et par les

dissolutions/ précipitations des minéraux secondaires des sols, majoritairement des argiles. Il est transfère des continents vers les océans sous forme dissoute ($\approx 157\ 109\ \text{kg.an}^{-1}$) et dans les particules détritiques ($\approx 4\ 400\ 109\ \text{kg.an}^{-1}$) (Seebeck 1979). Sous forme dissoute, dans des conditions usuelles des eaux naturelles (pH 3-8), le silicium est essentiellement sous forme d'acide silicique H_4SiO_4 . Il se complexe peu avec les matières organiques naturelles, mais peut se combiner avec l'aluminium dans toutes les gammes de pH pour former des monomères et polymères aluminium-silicium (Doucet *et al.* 2001) susceptibles d'évoluer vers la néoformation de minéraux Al-Si.

Dans les solutions de sol, la concentration de silicium dissous varie selon le pH en suivant les variations de solubilité des aluminosilicates ; dans des conditions acides (pH < 5), elle diminue au fur et à mesure que le pH augmente.

Gérard *et al.* (2003) observent dans un sol forestier acide des concentrations de l'ordre de $10^{-3}\ \text{M}$ à pH 3,9 et de l'ordre de $10^{-4}\ \text{M}$ à pH 4,6. Dans des conditions basiques (pH > 7), sa concentration augmente avec le pH. La concentration moyenne mondiale dans les eaux de rivières est de l'ordre de $10^{-3,8}\ \text{mol.kg}^{-1}$, mais la variabilité est grande dans le temps et l'espace, par exemple supérieure à $10^{-3,5}\ \text{mol.kg}^{-1}$ pour le Paraná mais inférieure à $10^{-4,5}\ \text{mol.kg}^{-1}$ pour le Saint-Laurent (Seebeck et Helmer, 1989). Le silicium est l'un des rares éléments dont la concentration dans les eaux de rivières est généralement supérieure à la concentration dans l'eau de mer (de $10^{-4,2}$ à $10^{-5,3}$). Dans les rivières et les océans, il constitue un nutriment souvent limitant et sa concentration est contrôlée par l'activité biologique selon des mécanismes assez bien connus. Il est précipite sous forme d'opale par des organismes tels que diatomées, radiolaires ou éponges ; la sédimentation océanique de silice biogénique se situe autour de $188\ 109\ \text{kg.an}^{-1}$.

Le rôle du cycle du silicium à l'échelle du globe et des temps géologiques est aujourd'hui bien établi : acquisition de la composition moyenne de la croûte continentale, cycles sédimentaires, relation entre cycle du silicium et du carbone.

La partie biologique océanique de son cycle est également très documentée (Tréguier *et al.* 1995). La composante biologique continentale de ce cycle est beaucoup moins bien connue. Le peu d'intérêt porte aux aspects biologiques du cycle du silicium en milieu continental vient de ce que le silicium n'était pas jusqu'ici, en raison de son abondance, considéré comme un nutriment limitant, et que son rôle dans la physiologie végétale n'était pas encore clairement identifié. Malgré tout, on sait depuis longtemps qu'il est un composant essentiel des rhyolithes et plusieurs études récentes ont montré la nécessité de mieux connaître sa bio géochimie continentale (Lucas *et al.*, 1993 ; Conley, 2002 ; Basile-Doelsch *et al.*, 2005).

Cet intérêt récent a plusieurs origines : le recyclage biologique est susceptible de jouer un rôle essentiel quant à la nature des minéraux secondaires formes dans les sols ; il joue un rôle physiologique encore mal connu mais certain pour un grand nombre de plantes ; il participe aux bilans globaux ; la silice biogène est enfin susceptible de servir de traceur des processus d'altération ainsi que de marqueur des paléo-environnements.

2.3.3.1 Recyclage biologique du silicium en milieu continental et son impact sur la pédogenèse

2.3.3.1.1 Recyclage biologique et équilibres minéraux-solutions

L'effet du recyclage biologique de silicium sur la pédogenèse a été mis en évidence à partir de l'étude des couvertures de sol très évoluées des pays équatoriaux. Celles-ci constituent des modèles géochimiques particulièrement intéressants du fait de la disparition quasi-totale des minéraux primaires les plus solubles. Les considérations géochimiques y sont ainsi simplifiées, les minéraux secondaires pouvant être considérés comme potentiellement à l'équilibre avec les conditions physicochimiques locales. Il apparaît alors une contradiction apparente entre la composition minéralogique observée des sols et la séquence de stabilité des minéraux secondaires dans le système silicium-aluminium. Si l'on considère que les concentrations dans la solution du sol du silicium et de l'aluminium dissous sont minimales quand l'eau de pluie commence à s'infiltrer puis qu'elles augmentent progressivement en profondeur avec le temps de résidence de l'eau, on s'attend à observer des horizons superficiels gibbsitiques alumineux, hautement lixiviés, au-dessus d'horizons kaolinitiques, plus riches en silicium. Or c'est généralement l'inverse qui est observé : la kaolinite est le minéral dominant dans les horizons de surface et quand des horizons gibbsitiques sont observés, ils se situent en profondeur sous forme d'altérites gibbsitiques, d'horizons bauxitiques ou d'accumulations diffuses de gibbsite.

La recherche des processus à l'origine de cette anomalie apparente a conduit à examiner le rôle des plantes. La quantification des éléments recyclés par la forêt et réinjectés en surface du sol par la dégradation de la litière a alors montré que les solutions ayant percolé la litière sont susceptibles d'être saturées par rapport à la kaolinite (Lucas *et al.*, 1993 ; Furian *et al.*, 2002) ; les horizons kaolinitiques superficiels des sols des régions équatoriales apparaissent ainsi comme une conséquence directe de l'activité biologique. Il est apparu également que ce mécanisme n'est pas spécifique des forêts équatoriales. L'examen de nombreux cas tant tropicaux que tempérés, a montré que les forêts recyclent des quantités de silicium de l'ordre de 20 à 50 kg.ha⁻¹.an⁻¹ (Lucas, 2001), le maximum de l'ordre de 1 000 kg.ha⁻¹.an⁻¹ ayant été observé pour des forêts de bambou de la Réunion (Meunier *et al.*, 1999).

En climat tempéré, la plus grande abondance des minéraux silicatés altérables est cependant susceptible de diluer suffisamment la composante biologique dans la composante géochimique pour que la concentration en silicium puisse être utilisée pour tracer l'altération des silicates primaires dans un sol (Gérard et Ranger, 2004). En revanche, dans les milieux dans lesquels la disponibilité de Si est faible (minéraux primaires peu solubles, milieux fortement lixiviés), la silice biogénique joue un rôle **essentiel** sur les équilibres minéraux-solutions. On est cependant encore loin de savoir décrire ces effets de manière satisfaisante.

2.3.3.2 Bio géochimie du silicium, bilans globaux et grands cycles

2.3.3.2.1. Effets à moyen et long terme des pratiques culturales sur les propriétés des sols

L'évaluation des effets à moyen et long terme, pour les différents types de sols, d'une modification anthropique du couvert végétal passe par la compréhension des mécanismes aussi bien que par la

mise en œuvre d'études sur site permettant d'établir des bilans de masse au moins à l'échelle d'un profil. On estime que 210 à 224 106 tonnes de silicium sont exportées des sols par les récoltes chaque année (Matichenkov et Calvert, 2002). *Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs globales de silicium exporté des continents vers les océans.* Cette exportation de silicium n'est-elle pas susceptible de favoriser un appauvrissement progressif des sols et une diminution de leur fertilité ? Les cultures de graminée à forte exportation de silicium (canne à sucre, riz) sont à cet égard à prendre en considération, en particulier pour les milieux dans lesquels les apports allochtones de silicium (irrigation, aérosols) sont à un niveau très bas.

2.3.3.2.2. Nouvelles questions.

Si l'on considère que les plantes ont permis le maintien sur les surfaces continentales d'un stock de silicium important, quels en ont été les effets cumulés à très long terme ? Le milieu forestier a permis au cours des temps pédologiques le maintien sur les continents d'un stock de silicium dont l'ordre de grandeur (200 Tmol.an^{-1}) serait celui de la totalité du stock océanique (240 Tmol.an^{-1}) (Conley, 2002). Il convient d'évaluer l'impact de cette dynamique sur la composition moyenne des sédiments océaniques susceptible de jouer, à très long terme, sur la composition de la croûte continentale elle-même.

Par ailleurs, dans quelle mesure les actions anthropiques (cultures, barrages) modifient-elles le cycle du silicium et quelles en sont les conséquences ? D'après Ittekkot *et al.* (2000), les flux de silicium des rivières sont en diminution, principalement en conséquence de l'eutrophisation et de la construction de barrages qui permettent le développement de diatomées d'eau douce consommatrices de silicium. L'exportation par les cultures est elle-même susceptible de participer à la diminution des flux de silicium. Ce dernier étant un nutriment limitant en milieu marin, il peut en résulter une perturbation notable de la production phytoplanctonique marine.

2.3.3.2.3. Le silicium et la production végétale

2.3.3.2.4. Importance agronomique du silicium

Bien que le silicium soit fortement recyclé par de nombreuses espèces de plantes, ce n'est que depuis peu de temps que les agronomes s'y intéressent (Epstein, 1999). Il n'est avéré comme nutriment essentiel que pour certaines espèces, mais son utilisation comme fertilisant est bénéfique pour de nombreuses espèces, monocotylédones aussi bien que dicotylédones (Datnoff *et al.*, 2001). Il augmente la qualité et la productivité des cultures aussi variées que le riz et la canne à sucre ou la laitue. Il agit soit directement, par son rôle dans les propriétés mécaniques des tissus ou dans le métabolisme, ou indirectement, par son rôle sur les propriétés du sol et de sa phase aqueuse. La plupart des mécanismes à l'origine de ces effets sont encore, cependant, mal connus.

2.3.3.2.5. Absorption racinaire du silicium

L'absorption racinaire spécifique du silicium à partir de la solution du sol n'a fait l'objet que de très peu d'études, contrairement à l'aluminium, plus largement étudié en raison de son

caractère phytotoxique. Il s'agit cependant d'un mécanisme fondamental, car il va régler non seulement la quantité de silicium absorbé par la plante, mais également les concentrations relatives dans la solution du sol des éléments majeurs qui participent aux précipitations de minéraux secondaires (silicium, aluminium, fer. . .). La simple observation des teneurs en silicium des tissus des différentes espèces de plantes montre qu'il ne s'agit probablement pas d'une simple absorption passive : les arbres d'une même forêt amazonienne montrent des teneurs en silicium dans les feuilles et les bois allant, selon les espèces, de moins de 5 % à plus de 80 % de la matière minérale. De telles différences impliquent des processus d'absorption active ou de limitation de l'absorption, selon les espèces, dont il convient de rechercher l'utilité pour la plante.

2.3.3.2.6. Précipitation du silicium dans les tissus

La polymérisation de l'acide silicique dans les cellules végétales des diatomées fait l'objet d'un nombre croissant d'études, qui ont montré des mécanismes spécifiques et une cinétique de précipitation remarquablement rapide par rapport à ce qui peut être obtenu *in vitro*. Plusieurs équipes travaillent actuellement à déterminer la nature des biomolécules impliquées (Hildebrand, 2003). L'intérêt économique potentiel de ces travaux (obtention rapide de matériaux siliceux à grandes surfaces spécifiques) amène à s'intéresser aux plantes supérieures et en particulier au riz. Il importe également de s'intéresser à la nature et aux lieux d'accumulation de silicium dans les tissus. De tels travaux, outre les éléments de compréhension concernant son rôle physiologique, permettront d'aborder le problème de la solubilité différentielle des accumulations de silicium à l'altération. Une étude de Watteau et Villemain (2001) montre par exemple la diversité des accumulations de silicium dans les tissus du hêtre : phytolithes classiques, revêtements, accumulations diffuses. Ces différentes formes le libèrent avec des cinétiques différentes lors de la minéralisation des tissus. Des travaux comparables ont également été menés sur des pins.

2.3.3.3. Rôles physiologiques spécifiques du silicium

Il s'agit là d'un vaste champ de recherche qui concerne à la fois les mécanismes à l'interface sol-racine et le milieu intérieur à la plante. Le rôle des précipitations de silice sur le comportement mécanique des tissus est bien établi (Rafi *et al.*, 1997), tandis que le rôle des phytolithes comme constituant des fenêtres lumineuses sur les cellules mésophylliennes est une hypothèse moins argumentée. Le rôle du silicium sur la résistance à la sécheresse et à l'excès d'humidité (hydromorphie) reste à établir, tandis que son effet bénéfique sur la résistance aux métaux toxiques (manganèse, aluminium, zinc et autres métaux) est avéré, même si les mécanismes restent encore à établir. L'effet de la disponibilité du silicium sur la toxicité aluminique est le processus qui a été le plus étudié. Les mécanismes mis en jeu sont divers. La coprecipitation de silicium et d'aluminium sous forme d'aluminosilicate dans la solution du sol, donc en amont de la plante, joue un rôle effectif mais seulement à pH pas trop faible (>4-5). L'évidence de processus *in planta* est croissante, telle que des coprecipitations aluminium-silicium dans les tissus végétaux ou la stimulation de l'exsorption d'acides organiques complexants par le silicium. Enfin, les effets indirects du silicium sur l'absorption d'autres nutriments sont avérés dans certains cas : l'affinité du silicium pour l'aluminium améliore par exemple la biodisponibilité du phosphore.

2.3.3.4. Le développement de nouveaux outils

2.3.3.4.1. Traceurs géochimiques du silicium et datations absolues

Le développement de traceurs géochimiques du silicium sera très utile. Deux approches sont actuellement en cours de développement. La première est basée sur l'utilisation des rapports germanium/silicium. Les eaux de rivières tendent à s'aligner le long d'une courbe de mélange entre un pôle 1 caractérisé par des teneurs élevées en silicium et un rapport germanium/silicium faible et un pôle 2 caractérisé par des teneurs en silicium faible et un rapport germanium/silicium élevé. D'après Kurtz *et al.* (2002), les eaux de composition égales au pôle 1 seraient contrôlées par les phytolithes. La deuxième approche est basée sur l'utilisation des isotopes du silicium. Les valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ des eaux de rivières sont plus positives que celles des roches parentales, suggérant qu'il existe un fractionnement isotopique lors de l'altération (De la Rocha *et al.*, 2000). Plusieurs puits des isotopes du silicium sont envisagés : phytolithes, argiles et ciments siliceux. Par ailleurs, le développement de techniques permettant une datation des minéraux secondaires, telle que la RPE appliquée aux minéraux argileux, permettra d'évaluer la stabilité des minéraux secondaires et, indirectement, le rôle à long terme du recyclage biologique.

2.3.3.4.2. La silice biogénique comme marqueur paléo-environnemental

Les phytolithes présentent des formes caractéristiques des végétaux dans lesquels ils ont été précipités. À l'instar des pollens, ils sont des marqueurs potentiels de l'histoire paléo-environnementale. L'utilisation des phytolithes comme marqueurs suppose que leur âge moyen augmente avec la profondeur. Ce principe a été vérifié pour un ferralsol brésilien par comparaison avec les enregistrements polliniques d'une tourbière voisine, dans une région marquée par des alternances forêt-savane (Alexandre *et al.*, 1997).