



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 335 (2003) 1199–1206



Géosciences de surface

Le rôle des plantes dans le transfert du silicium à la surface des continents

Jean-Dominique Meunier

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

Reçu le 31 mars 2003 ; accepté le 28 juillet 2003

Rédigé à l'invitation du Comité de lecture

Résumé

Le silicium est après l'oxygène l'élément le plus abondant de la lithosphère (27% en poids). Les plantes et les microorganismes des sols participent activement aux processus d'altération des minéraux silicatés. Les plantes sont également capables d'accumuler jusqu'à plusieurs pour cent de Si dans leur biomasse. L'importance des plantes sur les taux d'exportation de silicium dissous dans les eaux de surface est discutée ici. **Pour citer cet article :** J.-D. Meunier, C. R. Geoscience 335 (2003). © 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

The role of plants in the transfer of silicon at the surface of the continents. Silicon is the most abundant element after oxygen in the lithosphere (27 wt%). Plants and soil microorganisms are important contributors to the weathering of silicates. Plants are able to accumulate several percent of Si in the biomass. The importance of plants in the rates of Si output to surface waters is discussed in this paper. **To cite this article:** J.-D. Meunier, C. R. Geoscience 335 (2003). © 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : altération des silicates ; cycle biogéochimique du silicium ; interactions sol-plantes ; silice biogène ; phytolithes

Keywords: biogeochemical cycle of silicon; biogenic silica; phytoliths; silicate weathering; soil-plants interactions

Abridged English version

1. Introduction

Silicon is the most common element of the lithosphere after oxygen. The dissolved silicon in rivers can be useful to quantify chemical weathering rates. However, values can be misinterpreted if the role of biota, and particularly plants are neglected. The aim

of this review is to point out the role of plants in the silicon transfer from the continents to the ocean at time scales at which environmental changes affecting sustainable development are concerned.

2. Silicon in plants

Silicon is generally considered as a non-essential element for the biota because no Si–O–C or Si–C bonds have been demonstrated so far. Silicon is yet beneficial for the growth of many plants because it has

Adresse e-mail : meunier@cerege.fr (J.-D. Meunier).

many important effects in relation to biotic and abiotic stresses (Fig. 1). The amount of silicon accumulated in plants is highly variable and is a function of plant species and soil type (Table 1).

The experiments of Lovering and Angel [29,30] about 40 years ago demonstrated that Si accumulated in plants may be significant enough to affect the weathering processes and soil formation. Man activity, through the intensive cropping of Si accumulative plants (e.g., sugar cane) is also responsible for a significant decrease of Si in soils within a few decades.

Most of the silicon in the plants forms opal-A particles called phytoliths. The role of phytoliths and soil silicates as a source of dissolved silicon in soil solutions can be estimated using a steady-state approach of the biogeochemical cycle of silicon. For example, in the rain forest ecosystem of Congo (Brazzaville), Alexandre et al. [1] showed that 74% of the dissolved silica in the soil solution originated from the dissolution of phytoliths.

3. Biogenic silicon in soils

In soils, biogenic silica particles are frequent. They are mostly represented by phytoliths, which are far more common than diatoms and sponges spicules. Phytolith particles do not weather at the same rates. If the production of phytoliths is higher than their dissolution rates, they may accumulate in soil. Such a case is described on the volcanic island of La Réunion (Indian Ocean), where a 15-cm-thick phytolith horizon has been favoured by the presence of Si-accumulating bamboos and easily available Si from trachytic ashes [37]. Natural and anthropogenic (ground cleaning) fires are also a factor that increases the release and concentration of phytoliths in soils.

The biogenic silica also plays a role in the neoformation of soil minerals. Lucas et al. [32] show that the input of silica released by plants in the topsoils is responsible for the neoformation of kaolinite in Brazilian latosols. The role of phytoliths in other formations such as silcrete is not yet evidenced.

4. Biogenic silica in streams

Riverine dissolved silica is the major source of nutrients for marine diatoms that plays a major role

(1) in the ocean biology and (2) in the control of CO₂ level. Several authors have recently shown that the flux of dissolved silicon follows a decreasing trend in some rivers equipped with dams. According to Humborg et al. [24], the decrease of silica is linked to a lower rate of chemical erosion after immersion of vegetated areas. The statement that plants increase the chemical weathering rates by a factor of 2 to 8 has been demonstrated in several watershed studies. Several mechanisms can explain the role of plants in increasing weathering rates: (1) the increase of acidity around roots and below the litter, which favours the hydrolysis of silicates and the liberation of chemical elements in soils; (2) the release of silicon from the decomposing organic matter is more rapid than the chemical alteration of soil and parent rock minerals. In order to determine whether the dissolved silica has a biogenic (phytoliths) or non-biogenic (soil minerals) origin, several tracers are currently developed. The first one uses the stable isotopes of silicon and the second one uses the Ge/Si ratios. For instance, Derry et al. [11] have used Ge/Si for tracing the silica in volcanic soils of Hawaii. They show that dissolved silicon in some waters is controlled by phytoliths rather than primary minerals.

1. Introduction

Le silicium représente, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de la lithosphère. Dans le cycle biogéochimique du silicium [38], les mécanismes d'altération des silicates fournissent le silicium dans les eaux du sol, puis des rivières pour alimenter les océans [47]. Les teneurs en silicium dissous mesurées dans les cours d'eaux peuvent être utilisées pour quantifier les taux d'altération chimique. Cependant, les mesures peuvent être mal interprétées si l'on ne tient pas compte du biota, en particulier des plantes. Or, dans le cycle biogéochimique terrestre du silicium, le rôle des plantes est encore mal quantifié. Cette revue a pour objectif de montrer le rôle des plantes dans les transferts du silicium des continents jusqu'aux océans, aux échelles de temps concernant les changements qui interviennent dans les problématiques liées au développement durable (10¹ à 10⁴ ans).

2. Le silicium dans les plantes

Contrairement à la lithosphère, le silicium ne constitue pas un élément majoritaire dans le biota, à quelques exceptions près (certaines algues comme les diatomées et les *Equisetaceae*). Le silicium est souvent considéré comme un élément non essentiel pour le biota, car aucune liaison de type Si–O–C ou Si–C n’a été observée jusqu’à présent [18]. Cette notion d’essentialité est néanmoins contestée [15,16], car le silicium est souvent bénéfique pour la croissance de nombreuses plantes [33]. La Fig. 1 montre les effets bénéfiques sur des plantes soumises à différents stress. Les interactions entre le silicium et d’autres éléments

comme l’aluminium, le manganèse, le phosphore ou l’azote sont nombreuses. En particulier, le silicium des solutions du sol peut jouer le rôle de désintoxication vis-à-vis de l’aluminium dans le cas d’écosystèmes soumis aux pluies acides.

Dans les plantes terrestres, les teneurs en silicium sont supérieures à la moyenne établie pour la biosphère (Tableau 1). La teneur en silicium varie d’un facteur 100 en fonction du type de plantes et du milieu de croissance. Les valeurs de Si mesurées sont équivalentes à celles de certains macro-nutriments comme le calcium, le magnésium ou le phosphore. Ma et al. [33] ont analysé les teneurs en Si de 147 espèces d’angiospermes qu’ils ont fait croître sur un sol de même

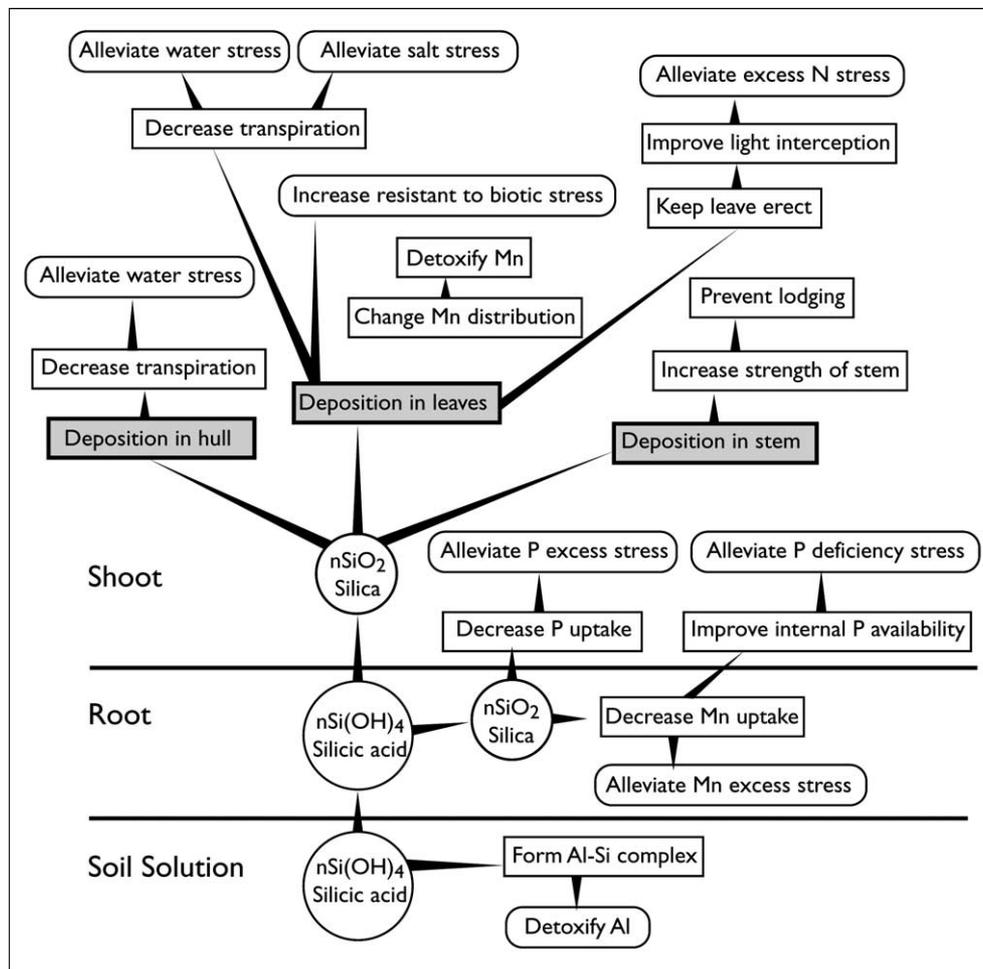


Fig. 1. Rôles du silicium dans les plantes [33].

Fig. 1. Roles of silicon in plants [33].

Tableau 1

Proportion de Si et d'autres éléments dans quelques compartiments de la surface de la terre [15,18]

Table 1

Abundance of silicon and of other elements of some compartments in the Earth's surface [15,18]

| Element | Lithosphere (%) | Biota (%) | Crop plants (%) |
|---------|-----------------|-----------|-----------------|
| Si | 27,7 | 0,03 | 0,1–10 |
| O | 47,4 | 24,9 | – |
| H | 1,5 | 49,8 | – |
| C | 0,48 | 24,9 | – |
| N | 0,03 | 0,27 | 0,5–6 |
| Ca | 4,1 | 0,07 | 0,1–6 |
| K | 2,1 | 0,05 | 0,8–8 |
| Mg | 2,3 | 0,03 | 0,05–1 |
| P | 1,0 | 0,03 | 0,15–0,5 |
| S | 0,26 | 0,17 | 0,1–1,5 |
| Al | 8,2 | 0,02 | 0,00001–0,05 |

nature. Les résultats montrent que les plantes ont un comportement spécifique vis-à-vis de Si. Les plantes contenant plus de 1% de Si sont considérées comme accumulatrices.

Une partie des éléments pompés par les plantes est stockée dans la biomasse, alors qu'une autre partie est réinjectée dans le sol par les retombées annuelles de débris morts. Les travaux de Lovering et Engel [29, 30] ont montré que les quantités de Si mobilisées par les plantes peuvent jouer un rôle important dans les processus d'altération et de formation des sols :

A forest of silica-accumulator plants averaging 2.5 per cent of silica and 16 tons dry weight new growth per year would extract about 2000 tons of silica per acre in 5000 years-equivalent to the silica in 1 acre foot of basalt [29].

La productivité en Si en fonction des écosystèmes n'est pas une relation bien établie, car les études de biomasse et de litières prenant en compte le Si sont encore trop peu nombreuses. La productivité annuelle des principaux écosystèmes à la surface des continents est intimement liée aux conditions climatiques [10]. Les forêts tropicales sont les plus productives, avec $20 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de matière sèche produite. Dans la forêt amazonienne, Lucas et al. [32] montrent que chaque année, 41 kg ha^{-1} de Si biogène sont réinjectés dans le sol. Les cultures de plantes accumulatrices de silicium, comme la canne à sucre ou le riz, peuvent entraîner

un appauvrissement rapide du stock de silicium des sols. Les valeurs de Si recyclé par la canne à sucre peuvent dépasser les 100 kg ha^{-1} par récolte [4]. En Australie, par exemple [5], trente ans de culture de canne à sucre ont entraîné une diminution du Si facilement soluble (extractible par $0,01 \text{ M CaCl}_2$) de plus de la moitié par rapport aux valeurs mesurées dans les zones non cultivées (respectivement 5,3 et $13,1 \text{ mg kg}^{-1}$). L'utilisation d'amendement silicaté est ainsi une pratique courante depuis les années 1950, en particulier au Japon [28].

Absorbé sous forme soluble (H_4SiO_4) par les racines, le silicium précipite dans les parties aériennes de la plante sous la forme de particules d'opale A, amorphe en DRX, de formule $\text{SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$, appelées phytolithes. Plusieurs sites de silicification sont identifiés : (1) les parois cellulaires, (2) les vides cellulaires et (3) les espaces intercellulaires [45]. La forme des phytolithes peut constituer un caractère taxonomique. Malgré l'abondante littérature concernant les phytolithes depuis leur découverte au début du XIX^e siècle [36,42,45], les processus de biosilicification mis en jeu sont encore mal connus. En particulier, on ne sait pas si des processus biochimiques sont déterminants dans la silicification. Les observations au HRTEM montrent que les phytolithes sont constitués d'un réseau aléatoire d'unités tétraédriques SiO_4 connectées entre elles par des liaisons covalentes Si–O–Si [43]. Les données de spectroscopie infrarouge montrent que les phytolithes ont une structure semblable au gel de silice et aux autres formes de silice biogène, comme les diatomées et les spicules d'éponges [43,46].

Une approche du cycle biogéochimique peut permettre de quantifier le rôle des plantes dans les bilans d'altération. Markewitz et Richter [34] ont déterminé les flux de silice dans l'écosystème expérimental de la forêt de Calhoun (Caroline du Sud, USA). Le flux de silice dissoute entre la plante et le sol est de $17,26 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$. Alors que le flux de Si accumulé dans la biomasse atteint $2,32 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ et que la quantité de Si redéposée avec la matière organique sur le sol est de $11,95 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, les auteurs en concluent que les plantes augmentent les taux d'altération chimique de 82%. Cette approche n'est applicable que dans le cas où les vitesses de dégradation des matières organiques sont lentes et ne peut donc pas être appliquée aux forêts tropicales humides, par exemple. C'est pourquoi, une autre approche du cycle

biogéochimique, utilisée par Bartoli [3] et Alexandre et al. [1] prend en compte la vitesse de dissolution de la silice biogène.

Dans cette approche, on postule que l'écosystème est à l'état stationnaire ; on peut déduire le flux de Si dissous des minéraux du sol (F_m) grâce à l'équation suivante :

$$F_m = (F_b + F_a) - (F_p + F_s)$$

avec F_b le flux de silice biogène dissoute dans le sol, F_a le flux de Si atmosphérique, F_p le flux de Si pompé par les plantes, F_s le flux de Si exporté du sol en solution.

Bartoli [3] compare le cycle du silicium dans deux écosystèmes forestiers tempérés, développés sur des grès triasiques situés à des altitudes de 600 m, sous une pluviométrie annuelle de 1200 à 1400 mm : l'un sous forêt de décidus (sur sol brun), l'autre sous forêt de conifères (sur podzol). Le modèle biogéochimique montre que l'écosystème de forêt décidue est caractérisé par des flux F_m et F_s faibles par rapport à F_p et à F_a : 85% du silicium soluble des eaux du sol proviennent du compartiment biologique. Inversement, l'écosystème forestier de conifères se caractérise par un faible cycle biologique et un flux élevé de Si (85%) provenant de l'altération de la silice non biogène. Une approche semblable a été utilisée par Alexandre et al. [1] dans un écosystème constitué d'une forêt tropicale développée sur latosols au Congo : environ 74% du silicium dissous dans le sol sont issus de l'altération des phytolithes.

3. La silice biogène dans les sols

Différentes catégories de particules de silice biogène se rencontrent dans les sols [7]. Les phytolithes sont les plus fréquentes. Parmi les autres particules, on rencontre surtout des diatomées et des spicules d'éponges. Ces particules peuvent également être fournies aux sols par des apports atmosphériques [48].

Dans les sols, les phytolithes peuvent, soit se dissoudre, soit être préservés de l'altération. Dans les latosols du Congo, Alexandre et al. [1] montrent qu'environ $5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de phytolithes sont stockés dans le sol. En effet, les phytolithes ne se dissolvent pas tous à la même vitesse. L'origine de ces différences

de solubilité n'est pas connue dans le détail, mais plusieurs hypothèses sont évoquées : (1) les morphotypes offrant une grande surface spécifique s'altèrent plus vite ; (2) certains phytolithes sont protégés de l'altération dans des agrégats organo-minéraux ; (3) il se produit une altération par des bactéries spécifiques aux types de phytolithes [49]. Alexandre et al. [1,2] montrent que la distribution des phytolithes dans le sol est bien corrélée avec celle du C organique : dans les deux cas, on observe une diminution, puis une stabilisation de la quantité de phytolithes avec la profondeur. Il est alors possible de modéliser le comportement de la silice biogène grâce à un modèle bi-compartimental classiquement appliqué pour la matière organique des sols : un premier compartiment de phytolithes contient les particules qui se dissolvent rapidement et un deuxième compartiment contient des particules stables, qui migrent vers le bas du profil, donnant ainsi une distribution constante avec la profondeur.

Si la productivité de phytolithes est très supérieure à la vitesse de dissolution, un puits de silice biogène peut se former. Un cas de figure remarquable a été décrit sur des andosols de l'île de la Réunion [37]. Sous la litière, un horizon d'environ 15 cm d'épaisseur, presque entièrement constitué de phytolithes, s'est déposé en moins de 4000 ans. La comparaison des morphotypes rencontrés dans le sol avec ceux qui sont extraits de différentes plantes actuelles montre que l'horizon riche en phytolithes résulte d'un recyclage de silicium par des forêts de bambous particulièrement accumulatrices en silice (jusqu'à 58 mg g^{-1} dans les tiges). Ce puits de silice biogène dans le sol s'explique par la combinaison de plantes hyperaccumulatrices et de roches parentales très siliceuses et rapidement altérables [39].

Dans les latosols brésiliens, Alexandre et al. [2] ont montré que les phytolithes sont de bons traceurs des changements forêts/savanes au cours de l'Holocène, malgré les nombreuses difficultés qui viennent perturber l'interprétation de l'archivage des sols (mécanismes de dénudation, colluvionnement, bioturbation, dissolution et translocation sélectives). Les phytolithes qui résistent à l'altération peuvent être utilisés comme *proxies* des changements de végétation enregistrés au cours du développement des sols [44]. Herbauts et al. [21] ont montré que les pratiques de brûlis (essartage) entraînent des accumulations importantes

de phytolithes de graminées dans les 20 premiers centimètres des sols. Grâce à l'utilisation de techniques spectroscopiques, Pironon et al. [46] ont montré que les accumulations de phytolithes des sols de l'île de la Réunion [37] résultaient de paléoincendies non anthropiques. Les incendies ont donc un impact sur le cycle biogéochimique du silicium, car ils constituent une cause possible de puits de silice biogène dans les sols. Cependant, les cendres riches en phytolithes accumulées le long des pentes peuvent être également rapidement lessivées par la pluie [20].

La silice biogène peut avoir un impact sur la néoformation de silicates des sols. Il y a 40 ans, Erhart [17] suggérait : « Au cours de cette migration vers le bas [...] cette silice hydratée peut intervenir dans la formation des minéraux argileux. » Cette hypothèse a été démontrée 30 ans plus tard par Lucas et al. [32], qui montrent que le recyclage du silicium par les plantes est la principale source de Si responsable de la néoformation de l'horizon superficiel de kaolinite de certains latosols du Brésil. Parce que l'opale A, amorphe, est la forme de silice la plus soluble du système Si-H₂O [13], certains auteurs ont suggéré que le silicium issu de la dissolution des phytolithes pourrait constituer une source possible de silicium pour expliquer les silicifications de surface, en particulier les silcrètes [7, 35], mais les preuves manquent.

4. La silice biogène dans les eaux

D'après des études récentes [23,25], les flux de silicium des rivières sont en diminution et de sévères conséquences sur l'environnement sont à craindre. Le silicium des rivières constitue la source majeure de nutriments pour les diatomées marines qui jouent deux rôles environnementaux fondamentaux : premièrement, comme puits de carbone, et deuxièmement, comme éléments majeurs dans la chaîne alimentaire. Cette baisse du silicium dissous dans les rivières serait la conséquence de la construction de barrages. Plusieurs mécanismes sont proposés : (1) l'eutrophisation qui retient les nutriments dans les lacs artificiels et provoque des *blooms* de diatomées d'eaux douces consommatrices de silicium [22], (2) la submersion des surfaces, préalablement recouvertes par les sols et la végétation, qui serait responsable d'une baisse des taux de silicium dissous issu de l'altération chimique

[24]. Le rôle des plantes dans les bilans d'exportation de silicium est démontré quantitativement par les travaux de Drever et Zobrist [14], et de Moulton et al. [40]. Ces auteurs ont montré que les flux de silicium exporté de zones végétalisées étaient environ deux à huit fois plus importants que dans les zones dépourvues de végétation. Plusieurs mécanismes permettent d'expliquer cette augmentation du silicium dissous dans les rivières en présence de végétation : (1) les fortes teneurs en CO₂ et la production d'acides et composés à caractère fortement complexant dans la rhizosphère favorisent l'altération des minéraux du sol et le lessivage du silicium [26]; (2) la silice recyclée par les plantes s'altère plus vite que les autres formes siliceuses des sols [31]. Est-il possible de déterminer si le silicium transporté dans les eaux provient de la dissolution de minéraux silicatés des sols ou de la silice biogène, phytolithes en particulier ? Le traçage de l'origine du silicium dissous fait l'objet de plusieurs études prometteuses, basées sur l'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques. La première approche utilise les isotopes stables du silicium ²⁸Si et ³⁰Si. Les valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ des eaux de rivières sont plus positives que celles des roches ignées, suggérant ainsi qu'il existe un fractionnement isotopique lors de l'altération [9,12]. Cette hypothèse a été testée par Ziegler et al. [50], qui montrent expérimentalement que la précipitation de phytolithes ainsi que la néoformation d'aluminosilicates provoquent bien un fractionnement des isotopes du Si, mais d'autres travaux seront nécessaires pour déterminer si les valeurs sont suffisamment discriminantes pour tracer les sources du silicium. Une autre approche est basée sur l'utilisation des rapports Ge/Si. Les eaux de rivières, dans divers environnements géologiques, tendent à s'aligner le long d'une courbe de mélange entre un pôle 1, caractérisé par des teneurs en Si élevées et un rapport Ge/Si faible, qui serait contrôlé par l'altération de minéraux primaires, et un pôle 2, caractérisé par des teneurs en Si faible et un rapport Ge/Si élevé, qui serait contrôlé par l'altération des minéraux secondaires des sols, enrichis préférentiellement en Ge [41]. Derry et al. [11] ont appliqué cette approche aux chronoséquences des roches volcaniques d'Hawaï et montrent que des eaux caractéristiques du pôle 1 sont contrôlées, non pas par les silicates des roches parentales, mais par les phytolithes. Bien que d'autres études soient nécessaires pour confirmer les résultats de Derry et al. [11], cette ap-

proche montre que la silice biogène recyclée par les plantes peut avoir un impact important sur les bilans globaux de silicium.

Le silicium dissous transporté par les rivières peut s'insolubiliser et sédimenter avant de rejoindre les océans. Les organismes siliceux comme les diatomées, les algues et les éponges sont susceptibles de réguler le silicium dissous [6,8,19,27]. L'impact des *blooms* de diatomées dans les environnements tempérés est bien établi. Par exemple, le long de la Seine, on enregistre des variations des teneurs en silicium, inversement corrélées aux teneurs en chlorophylle, indicatrices du développement planctonique [19]. Dans les bassins amazoniens, le cycle du silicium apparaît entièrement contrôlé par l'activité biologique, depuis le sol jusqu'aux rivières et aux sédiments [6]. Cependant, le manque de données ne permet pas actuellement d'effectuer un bilan quantitatif fiable de l'impact des processus biologiques sur le cycle terrestre du silicium.

5. Conclusion

L'importance du rôle des plantes dans le cycle du silicium a été soulignée par plusieurs études, en milieu tropical aussi bien qu'en milieu tempéré, qui ont établi l'impact qualitatif et quantitatif des plantes sur la cinétique et le résultat de l'altération. Le rôle des plantes dans la régulation du cycle global du Si est actuellement posé dans des questions environnementales globales, comme celle de l'abaissement inquiétant des teneurs en Si dissous en amont des barrages. Or, les études réalisées sont encore trop fragmentaires, limitées dans l'espace et le temps, ou insuffisamment détaillées. Il importe de les compléter et de mettre au point de nouveaux traceurs. Parmi les nouvelles techniques, l'étude des phytolithes, celle des rapports Ge/Si et celle des isotopes stables de Si apparaissent particulièrement prometteuses.

Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien du Programme national sur les sols et l'érosion. A. Alexandre, S. Kirman et deux relecteurs anonymes ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

Références

- [1] A. Alexandre, J.-D. Meunier, F. Colin, J.-M. Koud, Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 677–682.
- [2] A. Alexandre, J.-D. Meunier, A. Mariotti, F. Soubiès, Late Holocene paleoenvironmental record from a latosol at Salitre (southern Central Brazil). Phytolith and carbon isotope evidence, *Quat. Res.* 51 (1999) 187–194.
- [3] F. Bartoli, The Biogeochemical cycle of silicon in two temperate forest ecosystems, in: R. Hallberg (Ed.), *Environmental Biogeochemistry*, *Ecol. Bull. (Stockholm)* 35 (1983) 469–476.
- [4] S. Berthelsen, A.D. Noble, A.L. Garside, An assessment of soil and plant silicon levels in North Queensland, *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* 21 (1999) 92–100.
- [5] S. Berthelsen, A.D. Noble, A.L. Garside, Silicon research down under: past, present and future, in: L.E. Datnoff, et al. (Eds.), *Silicium in Agriculture*, *Stud. Plant Sci.* 8 (2001) 241–256.
- [6] A. Chauvel, I. Walker, Y. Lucas, Sedimentation and pedogenesis in a central Amazonian black water basin, *Biogeochemistry* 33 (1996) 77–95.
- [7] J. Clarke, The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith, *Earth Sci. Rev.* 60 (2003) 175–194.
- [8] D.J. Conley, Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget, *Limnol. Oceanogr.* 42 (1997) 774–777.
- [9] C. De La Rocha, M.A. Brzezinski, M.J. DeNiro, A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 2467–2477.
- [10] J. Demangeot, Les milieux « naturels » du globe, Armand Colin, 337 p.
- [11] L.A. Derry, A.C. Kurtz, O.A. Chadwick, Ge/Si ratios as indicators of mineral and biogenic sources of silica in Hawaiian watersheds, in: *Abstracts Volume, 6th Int. Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface*, Honolulu, Hawaii, 2002, pp. 79–81.
- [12] C.B. Douthitt, The geochemistry of the stable isotopes of silicon, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) 1449–1458.
- [13] P.M. Dove, Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments, in: A.F. White, S.L. Brantley (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, *Rev. Mineral.* 31 (1995) 235–290.
- [14] J.I. Drever, J. Zobrist, Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 3209–3216.
- [15] E. Epstein, The anomaly of silicon in plant biology, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 91 (1994) 11–17.
- [16] E. Epstein, Silicon, *Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.* 50 (1999) 641–664.
- [17] H. Erhart, Sur le cycle de la silice hydratée dans la biosphère, *C. R. Acad. Sci. Paris* 256 (1963) 3731–3734.
- [18] C. Exley, Silicon in life: a bioinorganic solution to bioorganic essentiality, *J. Inorg. Biochem.* 69 (1998) 139–144.
- [19] J. Garnier, G. Billen, M. Coste, Seasonal succession of diatoms and chlorophytae in the drainage network of the Seine River: observations and modeling, *Limnol. Oceanogr.* 40 (1995) 750–765.

- [20] D.M. Hart, Phytoliths and fire in the Sydney Basin, New South Wales, Australia, in: A. Pinilla, J. Juan-Tresserras, M.J. Machado (Eds.), *The State of the Art of Phytoliths in Soils and Plants*, CSIC, Centro de Ciencias Medioambientales Monographas 4, Madrid, 1997, pp. 101–110.
- [21] J. Herbauts, S. Berthelon, W. Gruber, Relation entre pratique de l'essartage et distribution des phytolithes dans deux sols forestiers de l'Ardenne belge, *Pedologie XL-3* (1990) 225–242.
- [22] C. Humborg, V. Ittekkot, A. Cociasu, B. Bodungen, Effect of Danube Sea biogeochemistry and ecosystem structure, *Nature* 386 (1997) 385–388.
- [23] C. Humborg, D.J. Conley, L. Rahm, F. Wulff, A. Cociasu, V. Ittekkot, Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments, *Ambio* 29 (2000) 45–50.
- [24] C. Humborg, S. Blomqvist, E. Avsan, Y. Bergensund, E. Smedberg, Hydrological alterations with river damming in northern Sweden: implications for weathering and river biogeochemistry, *Global Biogeochem. Cycles* 16 (3) (2002) 12-1–12-13.
- [25] V. Ittekkot, L. Rahm, D.P. Swaney, C. Humborg, Perturbed silicon cycle discussed, *EOS Trans., AGU* 81 (2000) 198.
- [26] E.F. Kelly, O.A. Chadwick, T.E. Hilinski, The effect of plants on mineral weathering, *Biogeochemistry* 42 (1998) 21–53.
- [27] K.O. Konhauser, H. Mann, W.S. Fyfe, Prolific organic SiO₂ precipitation in a solute-deficient river: Rio Negro, Brazil, *Geology* 20 (1992) 227–230.
- [28] G.H. Korndorfer, I. Lepsch, Effect of silicon on plant growth and crop yield, in: L.E. Datnoff, et al. (Eds.), *Silicium in Agriculture*, *Stud. Plant Sci.* 8 (2001) 133–147.
- [29] T.S. Lovering, Significance of accumulator plants in rock weathering, *Bull. Geol. Soc. Am.* 70 (1959) 781–800.
- [30] T.S. Lovering, C. Engel, Translocation of silica and other elements from rock into *Equisetum* and three grasses, *US Geol. Surv. Prof. Paper* 594 B (1967) 1–16.
- [31] Y. Lucas, The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping, *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 29 (2001) 135–163.
- [32] Y. Lucas, F.J. Luizao, A. Chauvel, J. Rouiller, D. Nahon, The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of soils, *Science* 260 (1993) 521–523.
- [33] J.F. Ma, Y. Miyake, E. Takahashi, Silicon as a beneficial element for crop plants, in: L.E. Datnoff, et al. (Eds.), *Silicium in Agriculture*, *Stud. Plant Sci.* 8 (2001) 17–39.
- [34] D. Markewitz, D.D. Richter, The *bio* in aluminum and silicon geochemistry, *Biogeochemistry* 42 (1998) 235–252.
- [35] E.F. McBride, Silicification of carbonate pebbles in a fluvial conglomerate by groundwater, *J. Sediment. Petrol.* 58 (1988) 862–867.
- [36] J.-D. Meunier, F. Colin (Eds.), *Phytoliths: Applications in Earth Sciences and Human History*, A.A. Balkema Publishers, 2001, p. 378.
- [37] J.-D. Meunier, F. Colin, C. Alarcon, Biogenic silica storage in soils, *Geology* 27 (1999) 835–838.
- [38] J.-D. Meunier, A. Alexandre, F. Colin, J.-J. Braun, Intérêt de l'étude du cycle biogéochimique du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux, *Bull. Soc. géol. France* 172 (5) (2001) 533–538.
- [39] J.-D. Meunier, F. Colin, S. Kirman, D. Traoré, D. Strasberg, Weathering rates in a volcanic tropical island: La Réunion, Indian Ocean, in: *Abstracts Volume, 6th Int. Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface*, Honolulu, Hawaiï, 2002, pp. 37–40.
- [40] K.L. Moulton, J. West, R.A. Berner, Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering, *Am. J. Sci.* 300 (2000) 539–570.
- [41] R.J. Murnane, R.F. Stallard, Germanium and silicon in rivers of the Orinoco drainage basin, *Nature* 344 (1990) 749–752.
- [42] D.M. Pearsall, D.R. Piperno (Eds.), *Current Research in Phytolith Analysis: Applications in Archaeology and Paleoecology*, MASCA Research Papers in Science and Archaeology, Vol. 10, University of Pennsylvania, 1993, p. 207.
- [43] C.C. Perry, Chemical studies of biogenic silica, in: S. Mann, J. Webb, J.P. Williams (Eds.), *Biominalisation: Chemical and Biochemical Perspectives*, VCH Publishers, 1989, pp. 223–256.
- [44] A. Pinilla, J. Juan-Tresserras, M.J. Machado (Eds.), *The State of the Art of Phytoliths in Soils and Plants*, CSIC, Centro de Ciencias Medioambientales Monographas 4, Madrid, 1997, p. 288.
- [45] D.R. Piperno, *Phytoliths. An Archaeological and Geological Perspective*, Academic Press, London, 1988, 280 p.
- [46] J. Pironon, J.-D. Meunier, A. Alexandre, R. Mathieur, L. Mansuy, A. Grosjean, E. Jarde, Individual characterization of phytoliths: experimental approach and consequences on paleoenvironment understanding, in: J.-D. Meunier, F. Colin (Eds.), *Phytoliths: Applications in Earth Sciences and Human History*, A.A. Balkema Publishers, 2001, pp. 329–341.
- [47] P. Tréguer, D.M. Nelson, A.J. Van Bennekom, D.J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, The silica balance in the world ocean: a reestimate, *Science* 268 (1995) 375–379.
- [48] P.C. Twiss, A Cumudgeon's view of grass phytology, in: J.-D. Meunier, F. Colin (Eds.), *Phytoliths: Applications in Earth Sciences and Human History*, A.A. Balkema Publishers, 2001, pp. 7–25.
- [49] F. Watteau, G. Villemin, Ultrastructural study of the biogeochemical cycle of silicon in the soil and litter of a temperate forest, *Eur. J. Soil Sci.* 52 (2001) 385–396.
- [50] K. Ziegler, O.A. Chadwick, E.F. Kelly, M.A. Brzezinski, $\delta^{30}\text{Si}$ as tracer for Si pathways during basalt weathering in arid environments, in: *Abstracts Volume, 6th Int. Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface*, Honolulu, Hawaiï, 2002, pp. 103–106.