

1950, Vol 20

Manganèse.

ANC 207

RECHERCHES SUR LA CHLOROSE,
PAR CARENCE DE MANGANÈSE,
DES
CULTURES IRRIGUÉES A L'EAU D'ÉGOUT

par

S. TROCME, G. BARBIER et J. CHABANNES
(Versailles).

PLAN

Introduction.

1^{re} partie. — Diagnostic et traitement de la maladie.

1. *Diagnostic.*
2. *Expériences de traitement.*
 - a) par pulvérisation sur les feuilles;
 - b) par incorporation de sels manganeux dans le sol.

Conclusion.

II^e partie. — Recherches sur l'évolution du manganèse dans le sol.

1. *Bibliographie.*
2. *Matériaux utilisés et techniques.*
 - a) Matériaux.
 - b) Techniques analytiques.
3. *Causes de la carence de manganèse en terrain d'épandage.*
 - a) Lessivage de Mn du sol par l'eau d'égout.
Action réductrice des matières organiques en voie d'oxydation.
 - b) Protection du manganèse préexistant dans le sol par les humates
 - c) Conclusion.
4. *Causes de l'inactivation des sels manganeux dans le sol.*
 - 1^o *Oxydation biologique.*
 - 2^o *Possibilité de fixation pour des causes non biologiques.*
 - a) Cas d'une argile de sol.
 - b) Cas d'une kaolinite.
 - c) Action du calcaire.
 - d) Action des humates.

Conclusion générale.

INTRODUCTION

Depuis la fin du siècle dernier, les eaux d'égout de la ville de Paris sont épurées, avant d'être évacuées dans la Seine, par filtration à travers les sols d'alluvions sableuses qui bordent le fleuve en aval de la capitale. Ces sols très poreux se prêtent particulièrement bien à l'oxydation biologique de la matière organique de l'eau d'égout. Les cultures maraîchères installées sur les quelque 5 000 ha ainsi fertilisés ont en général prospéré jusqu'à présent (1). Cependant, depuis 25 ans au moins, les surfaces les plus fortement irriguées se distinguent par une végétation dépréciée, chlorotique, et ne produisent plus qu'un faible tonnage de légumes dépréciés. Elles sont dénommées terres « usées » ou terres « brûlées » par les usagers : ce sont de légères dépressions de terrain où l'eau épandue se rassemble, ou des bandes contiguës aux fossés d'irrigation, larges de 10 m ou plus, ou encore des parcelles longtemps soumises à une irrigation intensive, la surface d'épandage devant épurer un minimum d'eau d'égout ; ces dernières pièces sont devenues si peu fertiles qu'elles ont été parfois complètement abandonnées. Leur sol, comme celui des cuvettes ou des bordures des fossés, est particulièrement coloré par l'humus, parfois presque noir, alors que les parties saines sont de couleur claire. Bien qu'aujourd'hui les eaux d'égout subissent une décantation avant d'être épandues, contrairement à autrefois, elles apportent encore une quantité considérable de matière organique (210 g de matière organique sèche par m³, soit 8,4 t par ha pour une irrigation de 4 m par an).

1^{re} PARTIE

DIAGNOSTIC ET TRAITEMENT DE LA MALADIE

1. Diagnostic.

Des recherches sur les causes de cette maladie furent entreprises il y a plus de 20 ans par Mazé et Eveno (2) ; ils conclurent à une chlorose ferrique, curable par des pulvérisations de perchlorure de fer à 0,05 p. mille, ou de sulfate ferreux à 0,1 p. mille, et recommandèrent des applications de sels de fer au sol. Ce procédé de traitement ne semble plus susceptible de guérir le genre de chlorose dont souffrent actuellement la plupart des légumes ; les cultivateurs des champs d'épandage ont renoncé à le mettre en pratique.

En 1943, la Station Centrale d'Agronomie a été consultée pour savoir si l'irrigation à l'eau d'égout avait appauvri les terrains d'épandage, comme le pensaient certains usagers. Des analyses de sols ayant porté sur plusieurs couples de parcelles contiguës, ont montré que l'irrigation intensive a enrichi la couche superficielle en divers principes fertilisants, par rapport à l'irrigation modérée (libre).

Analyse des terres (couche labourée).

| Régime d'irrigation | Fromanville | | Haute-Borne | | Ferme des Noyers | | | |
|---|-------------|---------|-------------|---------|------------------|---------|-------|---------|
| | libre | intens. | libre | intens. | libre | intens. | libre | intens. |
| CO ₃ Ca p. cent | 1,1 | 3,1 | 0,3 | 4,4 | 1,8 | 3,3 | 2,2 | 3,5 |
| Argile — | 7,1 | 6,7 | — | — | 5,7 | 9,2 | 5,7 | 8,2 |
| Mat. org. — | 8,8 | 9,7 | 8,0 | 10,2 | 4,2 | 10,3 | 4,8 | 6,1 |
| Azote — | 3,6 | 4,2 | 1,55 | 4,0 | 1,8 | 5,6 | 2,1 | 3,1 |
| Indice de P ₂ O ₅ (méthode acéto-acétiq.) | 20 | 40 | 25 | 30 | 7 | 15 | 30 | 40 |
| Indice de K ₂ O (méthode acéto-acétiq.) | 25 | 25 | 25 | 35 | 18 | 60 | 30 | 30 |
| pH | 7,0 | 7,1 | 7,5 | 7,8 | 7,3 | 7 | 7,3 | 7,1 |

Les parcelles ayant reçu une irrigation intensive, typiquement « usées », chlorosantes, sont plus riches en matière organique, en azote, en phosphore, et au moins aussi riches en potasse que les parcelles demeurées fertiles. Cette constatation permettait d'exclure l'éventualité d'une carence en un élément des engrains usuels comme cause de la maladie.

Les études furent reprises en 1948 au Centre National de Recherches Agronomiques. Les pathologistes ne purent incriminer aucun parasite ni végétal ni animal, hypothèse d'ailleurs improbable, étant donné le mode de distribution de la maladie sur le terrain. Cette chlorose relevait donc selon toute vraisemblance d'un défaut d'alimentation, que devait révéler une analyse minérale comparée de plantes saines et malades. En mai 1948, nous avons prélevé des poireaux dans une même pièce présentant deux bandes bien distinctes, parallèles au fossé d'irrigation, l'une avec poireaux chlorotiques, nécrosés, misérables, sur sol presque noir, l'autre, la plus éloignée du fossé, portant des poireaux sains normalement développés, sur sol clair. En ce qui concerne les éléments majeurs, la composition des poireaux reflète celle du sol :

| Poireaux : | P. cent de matière sèche | | | | | Par million | | |
|---------------|--------------------------|-------------------------------|-----|-----|------------------|-------------|----|-----|
| | N | P ₂ O ₅ | CaO | MgO | K ₂ O | Fe | Mn | Zn |
| malades | 3,8 | 0,96 | 2,7 | 0,5 | 6,3 | 230 | 9 | 110 |
| sains | 2,3 | 0,43 | 2,3 | 0,4 | 2,5 | 210 | 15 | 45 |

| | CO ₃ Ca % | N p. mille | C p. mille | C/N | P ₂ O ₅ | K ₂ O |
|-----------------------|----------------------|------------|------------|------|-------------------------------|------------------|
| Terre « brûlée »..... | 7,6 | 5,2 | 53,9 | 10,4 | 55 | 55 |
| Terre saine | 1,6 | 1,7 | 20,6 | 12,4 | 32 | 15 |

Les poireaux malades sont plus riches que les poireaux sains en tous les éléments dosés, sauf en manganèse. La carence en cet élément était d'autant plus probable qu'elle a été fréquemment signalée sur des sols enrichis en matière organique et chaulés (3).

2. Expériences de traitement.

a) **Par pulvérisation sur les feuilles.** — Une première expérience a été effectuée le 8 octobre 1948, sur des épinards fortement

chlorotiques, qui formaient une tache jaune dans une cuvette au milieu d'une pièce vert foncé. Des solutions à 0,25 ou 0,12 p. cent de SO_4^{Mn} H_2O (50 ou 25 kg par ha) furent répandues sur les feuilles à l'aide d'un arrosoir, par temps sec, sans addition de mouillant. Dix jours plus tard la chlorose avait disparu sur les parcelles traitées qui se détachaienr en vert sur le jaune de la tache, et les épinards avaient repris la même teinte vert foncé que le reste du champ, bien qu'en cette saison la végétation fût très ralentie.

Une pulvérisation de borate de soude à 0,10 p. cent (20 kg par ha) est demeurée sans effet.

L'analyse des épinards a donné les résultats suivants :

| | P. cent de matière sèche | | | | | | Par million | |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|------------|------------|------------|-------------|----------|
| | N | P ² O ₅ | K ² O | CaO | MgO | S | Fe | Mn |
| <i>Epinards non traités :</i> | | | | | | | | |
| malades | 5,8 5,5 | 1,5 1,6 | 10,5 8,9 | 2,6 2,7 | 1,5 1,4 | 0,7 0,5 | 830 247 | 28 31 |

D'après cette analyse, l'éventualité d'une action utile de l'ion SO_4^{Mn} appliqué n'était pas à retenir (hypothèse d'ailleurs improbable, pour diverses raisons : formation de SO_4^{Mn} dans le sol par oxydation de S organique, apport de SO_4^{Mn} par les engrains employés).

En résumé, notre diagnostic, établi d'après une analyse de poireaux, se trouvait confirmé par une expérience de guérison sur épinards (23). Il restait à vérifier que la chlorose des autres cultures (poireaux compris) était due également à une carence de manganèse.

La plupart des plantes cultivées sur les terrains d'épandage sont atteintes de chlorose dans les parcelles dites usées, à un degré variable ; cependant les prairies, le maïs et le chou sont indemnes jusqu'à présent. De nombreuses dicotylédones présentent sur leurs feuilles un symptôme commun, reconnu par d'autres comme pouvant être la conséquence d'une carence de manganèse : une chlorose à peu près uniforme de l'ensemble du limbe, mais respectant les nervures, qui se détachent en vert. Ce symptôme est particulièrement net sur les feuilles âgées du pois, sur le haricot (ces deux plantes, en l'espèce, commencent à chloroser au moment de la floraison), sur l'épinard, sur la pomme de terre. Une pièce de pommes de terre, gravement atteinte 1 mois après la levée, a guéri spontanément par la suite. Au contraire, la chlorose s'aggrave avec l'âge chez la plupart des autres cultures. Les poireaux ne présentent pas de symptômes bien caractéristiques : l'ensemble de la plante est chlorotique ; les feuilles manquent de rigidité et se dessèchent à l'extrémité ; mais ces caractères peuvent être sans doute la conséquence de multiples causes.

Toutes ces plantes guérissent complètement et rapidement (en 6 à 10 jours) par pulvérisation sur leurs feuilles d'une solution de sulfate de manganèse à 0,25 p. cent $\text{SO}_4^{\text{Mn}} \text{H}_2\text{O}$. Effectuée suffisamment tôt, cette pulvérisation empêche l'apparition de la chlorose (expériences sur haricots, poireaux). L'addition d'un mouillant a été inutile, même sur poireau, plante particulièrement peu mouillable. Une pulvérisation à la concentration de 1 p. cent n'a occasionné aucune brûlure sur poireau.

L'emploi de SO_4Mn solide, en poudrage, plus commode que la pulvérisation, n'a été essayé qu'une fois, avec succès d'ailleurs, sur poireau (40 kg par ha, quantité qui pourrait sans doute être réduite par emploi de poudre très fine). Les résultats de ce poudrage, effectué le 7 octobre, et non renouvelé, étaient particulièrement spectaculaires le 15 mars.

A noter que chez le poireau la chlorose n'apparaît qu'un certain temps après le repiquage, peut-être parce que les plants, obtenus dans un autre milieu, contiennent un certain capital de manganèse, d'ailleurs insuffisant pour les prémunir contre la carence pendant tout leur développement.

Poireaux peu malades, repiqués le 5 août 1949, traités par pulvérisation. Pesée le 28 octobre.

| | Malades non traités | Sains non traités | Malades traités | |
|-----------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|
| | | | 1 fois (12 sept.) | 3 fois (23/8, 12/9, 7/10) |
| Poids moyen d'une plante... | 117 g | 127 | 140 | 152 |
| Indice relatif | 100 | 108 | 120 | 130 |

Poireaux très malades, traités par poudrage le 7 octobre 1949, récoltés le 15 mars 1950.

| | Malades non traités | Sains non traités | Malades traités |
|-----------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| Kg par m de ligne ... | 0,53 | 1,27 | 1,1 |
| Indice relatif | 100 | 289 | 205 |

Haricots semés le 20 juin, traités par pulvérisation ; pesée le 28 aout.

| | Malades non traités | Sains non traités | Malades traités (16/7 et 26/7) |
|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Poids moyen d'une plante | 36 g | 59 | 68 |
| Indice relatif | 100 | 164 | 187 |

Le renouvellement de l'application de manganèse peut être utile, surtout si les cultures ont été traitées jeunes.

Les plantes malades traitées se sont parfois mieux développées que les plantes voisines d'apparence saine non traitées. Ce fait, qui suggère la possibilité d'une insuffisance de manganèse chez les plantes non chlorotiques, attire l'attention sur une importante question : d'après une opinion courante, quoiqu'encore combattue, des plantes parfaitement saines, ne portant aucun symptôme pathologique de carence, pourraient cependant bénéficier d'un apport d'éléments catalytiques, de Mn par exemple ; en d'autres termes, l'absence de symptômes pathologiques ne prouverait pas que l'optimum d'alimentation en ces éléments soit réalisé ; à cet égard, il n'y aurait pas de différence fondamentale entre les éléments plastiques et les éléments catalytiques. En fait, nos expériences ne peuvent pas être invoquées à l'appui de cette thèse, car la carence de manganèse apparaît dans des portions de terrain particulièrement enrichies en d'autres principes fertilisants, en

humus notamment. De sorte que les plantes initialement malades traitées au manganèse peuvent se trouver dans de meilleures conditions générales de nutrition que les plantes saines non traitées.

La pulvérisation de sulfate de manganèse, effectuée à deux reprises, à 10 jours d'intervalle, sur haricots, dans une partie saine, n'a donné aucun résultat appréciable. Mais d'autres expériences sont nécessaires pour décider si, en l'absence de symptômes de carence, une application de Mn pourrait procurer un supplément de récolte.

Quoi qu'il en soit, un autre fait prouve que l'ensemble du territoire d'épandage est pauvre en manganèse utilisable : une avoine, plante dont beaucoup de variétés sont très sensibles à la carence de Mn, en porte les symptômes connus (taches nécrotiques sèches des feuilles : Dörrfleckenkrankheit (5), grey-speck-disease), lorsqu'elle est cultivée en vases sur la terre de ces champs, même sur celle de parcelles qui ne chlorosent pas les légumes.

Coïc et Coppenet ont constaté en Bretagne une carence de manganèse largement répandue sur céréales, alors qu'ils n'en ont pas observé de symptômes sur pommes de terre (4) ; étant donné que cette plante est sérieusement affectée dans les champs d'épandage, on peut en conclure (à moins qu'il ne s'agisse de différences variétales) que la carence de Mn y est particulièrement grave.

b) Expériences de traitement par incorporation de manganèse dans le sol. — Contrairement au traitement par pulvérisation sur les feuilles, l'incorporation de sels manganéux dans le sol s'est révélée, jusqu'à présent, complètement inefficace dans les champs d'épandage, quelles qu'aient été les doses appliquées (jusqu'à 180 kg Mn⁺⁺ par ha), les produits employés, l'époque d'enfouissement.

Les produits utilisés ont été :

1^o Un sulfate manganéux du commerce : SO₄MnH₂O.

2^o Des produits préparés par M. Fassina, ingénieur du C.N.R.S., chef du laboratoire du manganèse au Muséum d'Histoire Naturelle, en attaquant du bioxyde de manganèse naturel à l'aide d'eaux résiduaires réductrices fournies par le décapage industriel de métaux ferreux, procédé de fabrication particulièrement économique :

a) Un mélange de SO₄Mn et de Fe²O³, à l'état de poudre impalpable.

b) Un carbonate manganéux, (solubilité aqueuse = 4 mg Mn par litre environ), que nous avons essayé avec l'espoir qu'il serait moins rapidement inactivé dans le sol que les sels très solubles comme le sulfate, mais qui s'est montré aussi inefficace que ce dernier.

Les doses ont varié de 8 à 180 kg Mn⁺⁺ par ha. Elles ont été incorporées soit par labour une quinzaine de jours avant le semis (haricots), soit par enfouissement superficiel après le semis (pois) soit par labour 4 ou 5 jours avant le repiquage (poireaux), c'est-à-dire dans ce dernier cas très peu de temps avant que la plante fût à même d'utiliser le manganèse appliqué s'il était resté assimilable.

L'analyse des plantes en cours de végétation a montré qu'elles n'ont pas absorbé ou à peine le manganèse des sels manganéux enfouis dans le sol.

| Kg Mn++ appliqués par ha... | Pois | | Epinards | | Haricots | | Poireaux | | | |
|----------------------------------|----------|----|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|----------|-----|
| | 0 | 50 | 0 | 8 | 0 | 16 | 0 | 8 | 0 | 180 |
| | en terre | | sur feuilles | | sur feuilles | | sur feuilles | | en terre | |
| Mn par million de matière sèche. | 17,5 | 20 | 23 | 340 (*) | 12 | 152 (*) | 12 | 275 (*) | 14 | 15 |

Conclusion.

En conclusion, le seul remède que l'on puisse conseiller actuellement consiste à appliquer un sel manganeux, le sulfate, en pulvérisation (ou en poudrage) sur les feuilles lorsque le besoin s'en fait sentir, ou mieux avant, à la dose de 25-50 kg SO₄MnH₂O par ha (il est vraisemblable que ces doses pourront être réduites, en augmentant la finesse des gouttelettes ou des particules, comme on le fait habituellement pour les antiparasitaires).

Or, du point de vue pratique, la pulvérisation ou le poudrage ne constituent pas une solution idéale, surtout en terrain d'épandage, quoique possible. Il serait préférable de disposer d'un composé du manganèse demeurant dans le sol utilisable par les plantes. La recherche d'un tel composé n'a de chance d'aboutir que si l'on connaît de façon précise le mécanisme de l'évolution du manganèse dans le sol. Nous nous proposons d'apporter une contribution à ce problème dans la deuxième partie de ce mémoire.

II^e PARTIE

RECHERCHES SUR L'ÉVOLUTION DU MANGANESE DANS LE SOL

1. Bibliographie.

Le manganèse est susceptible de présenter dans le sol 3 valences différentes, 2, 3 et 4, ce qui complique singulièrement son étude. Mattson (6) résume ainsi l'état actuel de nos connaissances sur le Mn du sol : Mn bivalent (formant les sels manganeux, dont la plupart sont très solubles) se rencontre dans les solutions du sol, en équilibre avec Mn⁺⁺ adsorbé dans l'argile ou l'humus, selon le processus normal d'échange de cations. Mn trivalent et Mn tétravalent constituent les oxydes supérieurs insolubles Mn³⁺O⁸⁻ et MnO²⁻; les fractions les plus actives de ces oxydes existent en état d'équilibre d'oxydo-réduction avec le Mn bivalent. A des pH supérieurs à 6, le Mn bivalent passe en grande partie à l'état oxydé, par voie chimique et bactérienne, en conditions aérobie. C'est pourquoi les sols alcalins sont pauvres et souvent

(*) Bien que les plantes aient été soigneusement lavées avant analyse, ces résultats peuvent être entachés d'une forte erreur, le lavage étant malaisé.

même carencés en Mn échangeable. En sols acides, les oxydes supérieurs sont réduits par la matière organique du sol. En sols inondés, cette réduction est effectuée par des microorganismes, qui tirent leur oxygène de ces oxydes. Ces sols sont alors riches en Mn échangeable, souvent excessivement. La plupart des sols renferment en outre une proportion variable de composés primaires du manganèse.

Gerretsen (7), Mann et Quastel (8), ont montré l'influence des microorganismes dans l'oxydation du manganèse. Mann et Quastel pensent qu'ils sont les agents prépondérants de l'oxydation, et que c'est seulement au-dessus de pH 8,0 que l'oxydation non biologique devient importante.

Dion et Mann (8) étudiant la fraction du Mn soluble par complexage dans une solution de pyrophosphate de Na neutre, l'identifient à du Mn⁺⁺⁺ et concluent à la présence dans le sol de proportions notables de Mn trivalent, sous forme d'oxyde plus ou moins hydraté Mn²O⁸, α H²O susceptible de se dismuter en MnO² et en Mn⁺⁺ échangeable. Dans des publications ultérieures, Heintze et Mann (10, 11) ont reconnu que cette hypothèse restait encore à vérifier, la réaction de dismutation :



pouvant se produire au cours de l'extraction au pyrophosphate neutre par interaction entre les oxydes supérieurs de manganèse et le Mn⁺⁺ formé par réduction ou préexistant dans le sol. La seule présence de matière organique provoquerait la réduction de MnO² en présence d'ions complexants tels que le pyrophosphate, à des pH pour lesquels cet oxyde est stable dans d'autres conditions. Ces considérations n'excluraient pas que Mn trivalent puisse exister dans le sol au moins transitoirement.

D'après S. Mattson, Eriksson et Vahtras (6) une grande partie du manganèse du sol existe à l'état trivalent : en effet, la décomposition de la matière organique du sol par l'eau oxygénée en solution ammoniacale (traitement qui n'a pas d'action sur le sesquioxyde de manganèse) ne modifie pas la teneur en Mn soluble au pyrophosphate. De plus, Mn soluble au pyrophosphate atteint des valeurs élevées dans des horizons où la teneur en matière organique est faible.

Heintze et Mann (10) ont repris l'hypothèse suivante, déjà formulée par Bremner, Heintze, Lees et Mann (12) : dans les sols humifères, neutres ou alcalins, le manganèse forme, à l'état bivalent, des complexes avec la matière organique, complexes assez peu dissociables pour que le manganèse en soit inutilisable par les végétaux. Certes, la présence de Mn bivalent dans les extraits au pyrophosphate neutre ne peut servir à démontrer l'existence de Mn bivalent dans de tels sols, du fait de la réduction possible d'oxydes supérieurs pendant l'extraction. Mais Heintze et Mann invoquent les autres faits suivants à l'appui de leur hypothèse, sans la considérer comme démontrée.

a) Dans des sols riches en matière organique, la fraction du Mn total extractible à l'acétate d'ammonium additionné d'un réducteur (hydroquinone) est relativement faible.

b) Le manganèse Mn⁺⁺ que fixe un sol humifère en présence de

pyrophosphate M/5 à pH = 7,0 — conditions où l'oxydation biologique est peu probable — ne peut pas être récupéré par une solution d'acétate d'ammonium ou de nitrate de calcium, même en présence d'hydroquinone, mais peut l'être par du pyrophosphate de Na à pH = 9,4 ; par ailleurs, après conversion des acides humiques en humates de Na hydrosolubles, au moyen de NaCl, Mn fixé passe en solution en même temps que la matière organique, donc apparemment en association avec elle. Etant donné que le manganèse initial du sol se comporte comme le manganèse fixé, quant à la solubilité au pyrophosphate et à l'échangeabilité, on peut admettre que Mn⁺⁺ préexiste dans le sol sous forme de complexe organométallique difficilement dissociable.

Fujimoto et Sherman (13) considèrent qu'à côté de Mn⁺⁺ à l'état de cation échangeable ou d'oxyde libre, il peut exister des combinaisons hydratées d'oxyde manganéux et de bioxyde (MnO)_x (MnO²⁻)_y (H₂O)_z, dont la déshydratation libérerait du Mn bivalent.

De cette revue bibliographique, il ressort que les relations entre la matière organique et le manganèse du sol sont particulièrement difficiles à préciser. D'une part, la matière organique paraît susceptible de favoriser la réduction des oxydes supérieurs du manganèse jusqu'à l'état bivalent dont la plupart des composés sont très solubles. D'autre part, il est bien établi que les terres naturellement riches en humus (tourbières notamment) ou enrichies en matières organiques par des doses copieuses de fumier, sont les plus sujettes à provoquer la carence de manganèse des cultures (T. Wallace, 3). Cette apparente contradiction a particulièrement retenu notre attention au cours de nos recherches sur les causes de la carence de manganèse observée dans les champs d'épandage.

2. Matériaux utilisés et techniques.

a) **Matériaux d'étude.** — Nous avons été amenés à comparer la solubilité de Mn du sol dans divers solvants, à celle de combinaisons minérales simples susceptibles de se former dans le sol, que nous avons préparées au laboratoire de la façon suivante :

1° « *Sesqui oxyde* » de manganèse hydraté : barbotage d'air pendant plusieurs semaines dans une solution de MnCl₂ à 5 p. cent additionnée de NH₄Cl et maintenue légèrement ammoniacale (pH = 8,0) (14). La valence moyenne de Mn du précipité obtenu (44,2 p. cent Mn), déterminée par réduction à l'acide oxalique en milieu sulfurique et titrage en retour par MnO⁴⁻K, est de 3,3 (au lieu de 3,0 pour Mn²⁺O²⁻ pur).

2° *Bioxyde de manganèse colloïdal* : addition goutte à goutte, jusqu'à coloration brune, d'ammoniaque concentrée, à une solution MnO⁴⁻K 0,05 N portée à l'ébullition (15).

3° *Carbonate manganéux* : précipitation d'une solution concentrée de MnCl₂ par une solution saturée de bicarbonate de soude. Lavage à l'eau jusqu'à élimination de Cl⁻.

b) **Techniques analytiques.** — 1° *Mn dit échangeable*. — Le manganèse des sols extractible par une solution d'acétate d'ammonium

(ou d'un autre sel neutre), n'est manifestement qualifié d'échangeable dans la littérature que par analogie avec les autres cations. Cependant, on ne saurait affirmer que la très petite quantité de Mn (en général quelques unités par million) extractible par les solutions salines neutres, préexiste dans le sol à l'état de cation Mn^{++} échangeable. Les résultats suivants ont été obtenus par percolation de 300 cc d'acétate d'ammonium normal de pH = 7,1, à travers 25 g de terre, sur filtre, par fractions de 25 cc (durée de la percolation : 3-4 h). Coppenet a montré que l'agitation fournit des résultats de même ordre que la percolation (16). D'après Mattson (6), le pH du réactif doit être bien réglé, les sels manganéux devenant facilement oxydables en présence d'acétate d'ammonium alcalin.

Mn par million de terre (γ par g).

Extractions successives de 25 g de terre par acétate d'ammonium normal.

| Perco- lations successives (300 cc chacune) | Sans dessication du sol | En laissant sécher la terre à l'air entre chaque épuisement | | | | |
|---|-------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | Terre de limon pH = 7,8 | Sous-sol de limon pH = 7,8 | Terre d'Athènes pH = 7,3 | Terre de la Sablière pH = 7,5 | Terre craieuse de Champagne | Terre de limon pH = 4,7 |
| 1 | 2,2 | 1,8 | 1,3 | 7,0 | 4,5 | 56,0 |
| 2 | 1,8 | 1,3 | 10,4 | 18,0 | 8,2 | 1,2 |
| 3 | 3,2 | 1,8 | | 6,0 | 2,3 | 0,3 |
| 4 | 0,5 | 2,2 | | 4,4 | | Néant |
| 5 | | | | 2,4 | | |

C'est seulement dans le cas de la terre de limon acide (sol en place recevant régulièrement du sulfate d'ammonium) que la marche de l'épuisement est conforme à la loi d'un phénomène d'échanges d'ions. Pour les autres terres, le renouvellement de Mn dans le solvant au cours des extractions successives pourrait être attribué à une dissolution proprement dite de composés peu solubles. Nous avons obtenu pour les combinaisons décrites plus haut les solubilités suivantes, par agitation du solvant en présence d'un excès du corps étudié :

Solubilité à 18° — mg Mn par litre.

| | Acétate d'ammonium 1,0 N pH = 7,1 | Eau distillée |
|--------------------------------------|---|----------------|
| « Sesquioxyde » hydraté | 0,18 | 0,1 |
| Bioxyde de manganèse colloidal | non détectable | non détectable |
| Carbonate manganéux | 55-60 | 3-4 |

En admettant que la solution d'acétate d'ammonium se sature au cours de la percolation du sol, ce réactif pourrait dissoudre environ 2 γ Mn par g de terre, en provenance du sesquioxyde de manganèse, qui existe vraisemblablement dans les sols, c'est-à-dire une quantité du même ordre que celle cédée par de nombreux sols.

Quant au carbonate manganéux, sa solubilité dans l'eau est beaucoup trop grande pour qu'il puisse se maintenir dans les sols.

Les quantités de Mn extractibles par l'acétate d'ammonium, lorsqu'elles dépassent 2 γ par g environ, proviennent donc, soit de Mn⁺⁺ échangeable, soit d'oxydes supérieurs complexés par des anions organiques ou de la silice notamment.

Heintze et Mann (11) ont fait observer que l'addition de sels de calcium à la solution d'acétate d'ammonium augmentait la teneur en Mn échangeable, et qu'il était possible que le manganèse extrait par l'acétate d'ammonium seul le fût, non par échange direct avec les ions NH⁴⁺, mais indirectement avec le calcium mis en solution par l'acétate d'ammonium. Par ailleurs, l'échange par Ca du nitrate de calcium libère des quantités plus importantes de Mn que l'échange par NH⁴⁺, mais ce réactif est moins commode pour les dosages. De plus, l'addition à l'acétate d'ammonium de sels de Cu, Cd, Ni, Zn augmente considérablement le taux de Mn échangé.

En résumé, l'extraction de Mn du sol par une solution saline neutre doit être considérée comme un test conventionnel, dont la connaissance peut d'ailleurs être utile si l'on se contente de comparer des sols de même nature. La corrélation entre Mn dit échangeable et l'alimentation des plantes en cet élément demeure très lâche pour des sols de nature variée. C'est ainsi que certains considèrent qu'un sol est insuffisamment pourvu en dessous de 2 ou 2,5 γ Mn par g, (Coic et Coppenet (4) ont fixé cette limite à 1 γ pour les terres humifères de Bretagne), alors que Mattson, Erikson et Vahtras signalent en Suède des avoines saines sur un sol né renfermant que 0,27 γ (6).

2^o Mn réductible à l'hydroquinone. — Une solution neutre d'acétate d'ammonium renfermant 0,2 p. cent d'hydroquinone permet, d'après Leeper (17), de réduire à froid la fraction la plus active des oxydes supérieurs de Mn. Le manganèse ainsi extrait, dit actif, comprendrait Mn échangeable et Mn facilement réductible; ces 2 formes se trouvant dans le sol en équilibre d'oxydoréduction. En fait, Dion, Mann et Heintze (18) ont montré que la pyrolusite (constituée essentiellement de bioxyde de Mn anhydre), ajoutée à un sol, est en grande partie récupérée par ce réactif, qui ne pourrait dès lors être considéré comme spécifique des formes particulièrement actives. Il n'en reste pas moins que ce réactif est très commode pour suivre l'oxydation de Mn⁺⁺ ajouté au sol. Nous l'avons utilisé par percolation, comme ci-dessus l'acétate d'ammonium pour Mn échangeable.

3^o Mn soluble au pyrophosphate de Na 0,2 M, de pH = 7,4. — D'après Dion et Mann (9), l'ion pyrophosphorique forme avec Mn⁺⁺⁺ (comme avec Fe⁺⁺⁺) des complexes solubles.

4^o Mn total. — Nous l'avons déterminé par double attaque fluorhydrique (16).

Les dosages ont été effectués colorimétriquement après oxydation de Mn au periodate, en comparant, non à une solution titrée de MnO⁴⁻K, mais à une solution SO⁴⁻Mn oxydée dans les mêmes conditions.

3. Causes de la carence de manganèse en terrain d'épandage.

a) Lessivage du manganèse du sol par l'eau d'égout. — Au début de cette étude, nous pensions que la carence de manganèse

observée avait la même cause, ou les mêmes causes, que l'inactivation des sels manganeux incorporés dans ces sols. Or, la suite des recherches a montré que l'irrigation à l'eau d'égout a eu pour première conséquence une dissolution massive du manganèse du sol, qui a pu d'abord favoriser l'alimentation des plantes en cet élément, mais qui a progressivement lessivé, au cours d'un demi-siècle d'épandage, une part très importante du manganèse existant. C'est ce que montre la comparaison de sols en des points qui ont été soumis à une irrigation plus ou moins abondante. Chacune des paires de sols examinés comprend un sol n'ayant reçu qu'une irrigation modérée, reconnaissable à sa couleur claire, non chlorosant, et un sol prélevé aussi près que possible du précédent, en un point qui fut soumis à une irrigation intensive pendant plusieurs dizaines d'années (fond de cuvette par exemple), plus coloré par l'humus, et en général chlorosant.

| | I | | II | | III | |
|-------------------------|----------------------------|------------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| | non chlorosant | chlorosant | non chlorosant | chlorosant | non chlorosant | chlorosant |
| 0-25 cm | C total p. cent | 2,75 | 3,57 | | | |
| | N total p. cent | 1,62 | 2,12 | 1,34 | 1,61 | 2,06 |
| | CO ₃ Ca p. cent | 0,47 | 0,78 | 1,1 | 1,2 | 1,7 |
| Mn total par million... | 200 | 100 | 220 | 110 | 185 | 160 |
| Mn échang. par million. | 1,05 | 0,8 | 1,68 | 0,64 | 1,82 | 0,88 |

| | IV | | V | | irrigation modérée | irrigation intensive |
|-------------------------|-------------------|------------|-----|----------|-----------------------|-------------------------|
| | non chlorosant | chlorosant | | | | |
| Mn total par million... | 0-20 cm | 250 | 130 | 0-15 cm | 210 | 230 |
| | 45-55 cm | 300 | 125 | 45-50 cm | 180 | 140 |
| | 70-80 cm | 215 | 100 | 55-65 cm | 275 | 140 |

C'est dans les couches profondes, non enrichies en humus (ayant conservé une couleur claire) que le lessivage du manganèse a été le plus intense.

Certes, nous ne pouvons pas dire que cette perte de Mn soit la cause unique de la carence de cet élément, puisque pour la paire de sols n° III, la partie chlorosante n'est guère moins riche en Mn total que la partie non chlorosante (ce qui n'exclut pas que la première ait subi un lessivage plus intense, à cause de l'hétérogénéité de ces sols). Néanmoins, dans l'ensemble, l'apparition de la chlorose est nettement en relation avec l'appauvrissement de la couche superficielle en Mn total (nous n'avons pas eu l'occasion d'observer l'état des cultures sur les sols n° V).

Pour l'ensemble du profil n° IV, le sol chlorosant a perdu par ha environ 1 000 kg Mn de plus que le sol non chlorosant. Il en reste encore à peu près autant dans le premier. Bien que cette quantité corresponde aux besoins des cultures pendant environ 5 000 ans, il ne faudrait pas en conclure que le lessivage partiel du stock initial est sans importance pour la nutrition des plantes, car ce sont évidemment les formes les plus actives qui ont été lessivées.

L'eau des drains collecteurs renferme encore actuellement plus de Mn que l'eau d'égout avant filtration, alors qu'on observe le contraire pour d'autres éléments : K, Ca, P (voir analyses de terres ci-dessus) et Zn :

| | Début octobre 1949 | | Fin octobre 1949 | |
|--|------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|
| | eau d'égout | eau de drainage | eau d'égout | eau de drainage |
| | mg Mn par m ³ ... | 50 100 | mg Zn par m ³ ... | 100 15 |
| | | | 60 | 240 |

En tablant sur un lessivage moyen de 100 mg Mn par m³ d'eau, 40 années d'irrigation de 4 m par an auraient entraîné 160 kg Mn par ha ; ce résultat, comparé au précédent, tend à prouver que le lessivage a été plus intense au début de l'épandage (il est d'ailleurs normal que la vitesse du phénomène diminue au fur et à mesure qu'il progresse).

Actuellement, ce sont surtout les couches profondes qui doivent céder du manganèse, car on concevrait mal l'apparition d'une carence en cet élément chez des plantes jeunes si les solutions de la couche superficielle renfermaient une quantité notable de Mn. D'ailleurs, cette carence ne s'observe pas chez les plantes à système radiculaire gagnant rapidement la profondeur, comme le maïs, où disparaît à partir d'un certain stade de développement (pomme de terre).

Action réductrice des matières organiques en voie d'oxydation. — Mann et Quastel ont établi que le passage en solution du manganèse présent dans le sol à l'état d'oxydes supérieurs peut être largement favorisé par l'action réductrice de matières organiques biologiquement oxydables (8). Voici un exemple de cette action de la matière organique :

50 g de sous-sol de limon (pH = 8,0) ont été additionnés de 0,5 g de matière organique, sous forme de fumier, de foin de luzerne, de paille ou de glucose (+ 50 mg NO₃NH⁺ dans ces deux derniers cas), et ont été maintenus à 30° et à 20 p. cent d'humidité, en couche mince, dans un Erlenmeyer bouché au coton, donc en conditions nettement aérobies. La quantité de Mn apportée par la paille et le foin est négligeable (0,15 γ par g de terre, et 0,25 γ pour le fumier). Le sol initial renferme 1,8 γ Mn échangeable par g, et 360 γ Mn facilement réductible (extrac-tible par acétate d'ammonium + hydroquinone).

Après 40 jours d'incubation.

| | Sans addition | Paille | Foin | Fumier | Glucose | Glucose + chloroforme | Sans mat.org + chlor. | Foin + chloroforme |
|---|------------------|--------|------|--------|---------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Mn échangeable... | 1,1 | 1,04 | 0,96 | 3,6 | 34 | 116 | 3 | 51 |
| Mn réductible (après extraction de Mn échangeable)..... | 360 | 304 | 304 | 376 | 204 | 154 | | 280 |
| <i>Après 3 mois 1/2.</i> | | | | | | | | |
| Mn échangeable ... | | | | | . | 200 | | 80 |

La fermentation du glucose a provoqué un accroissement massif de Mn échangeable, qui ne peut s'expliquer que par la réduction, jusqu'à l'état bivalent, de formes plus oxydées. En effet, la quantité obtenue, 34 par million de terre, soit 2,65 mg Mn par litre de réactif utilisé, est 14 fois plus grande que la solubilité dans le même réactif d'un sesquioxyde de Mn fraîchement précipité (voir p. 667) et *a fortiori* que celle du bioxide.

L'addition de chloroforme a favorisé, dans les conditions de l'expérience, la réduction des composés manganiques (peut-être en entravant l'accès de l'air).

Des résultats analogues ont été obtenus en maintenant en présence de chloroforme une terre d'un champ fortement enrichi en humus par des apports de fumier (terre du champ d'expériences de Versailles ayant reçu pendant 20 ans un apport annuel de 100 t de fumier par ha).

| | Terre fumier sans addition de chloroforme | Terre fumier avec addition de chloroforme |
|--|--|--|
| Mn échangeable initial | 2,25 | 2,25 |
| — au bout de 2 mois | 1,75 | 16,8 |
| — — — 3 mois 1/2 | — | 16,0 |
| Mn facilement réductible initial . . . | 68,0 | 68 |
| — au bout de 2 mois | 72,5 | 52,8 |

Ces expériences ont besoin d'être développées. Elles n'en suggèrent pas moins que les fermentations particulièrement intenses des matières organiques de l'eau d'égout ont pu jouer un rôle important dans le lessivage du manganèse, parmi d'autres causes possibles, telles que l'action complexante d'anions ou de molécules organiques solubles préexistant dans l'eau d'égout ou formés par la fermentation.

b) Protection du manganèse préexistant dans le sol par les humates. — L'irrigation à l'eau d'égout a enrichi les terrains d'épandage en acides humiques physiquement et biologiquement stables. D'après la revue bibliographique qui précède, les acides humiques auraient la faculté de former avec la cation Mn^{++} des complexes très difficilement dissociables. Or, nos expériences d'adsorption et de désorption de Mn^{++} dans un humate, décrites plus bas (Voir p. 678), n'ont pas confirmé ce point. Mn^{++} adsorbé par un humate est demeuré assez facilement échangeable, comme d'autres cations. Mais il est concevable que les acides humiques entravent la mobilité de Mn par un autre mécanisme. On peut supposer que les humates déposés à la surface des particules minérales rendent les oxydes supérieurs de Mn plus difficilement accessibles aux corps susceptibles de les réduire ou de les complexer, ou rendent des cations Mn^{++} plus difficilement échangeables en bouchant des portes de sortie, comme cela se produit pour l'ion K. D'ailleurs, outre les acides humiques proprement dits, on peut imaginer que les cires, les résines, les matières grasses, ou même le calcaire déposés exercent la même action protectrice à l'égard de Mn des particules primitives. Les expériences suivantes confirment cette façon de voir :

Un sous-sol de limon de $pH = 7,8$ exempt de calcaire, a été addi-

tionné d'une quantité variable (0,05 et 2 p. cent) d'acides humiques de tourbe, choisis à cause de leur grande stabilité biologique. La formation du complexe argilo-humique a été assurée en versant dans un mélange suffisamment liquide de terre, d'eau et d'humate NH_4^+ neutre, une solution de $(\text{NO}_3^-)^2\text{Ca}$, ajoutée goutte à goutte en agitant jusqu'à adsorption pratiquement totale des acides humiques. Le liquide filtré ne contenait que des traces de Mn. Une partie des échantillons a été conservée à l'état humide ; l'autre a été séchée à l'air. Chacune a été ensuite additionnée de 0,33 mg Mn^{++} par g de terre, sous forme de SO_4^-Mn , (en présence de $(\text{NO}_3^-)^2\text{Ca}$ 0,015 N pour maintenir la terre flokulée). La terre a été filtrée après 4 h de contact ; puis, les échantillons ayant déjà subi une dessiccation ont été à nouveau séchés à l'air, les autres conservés humides après ressuyage. Après 25 jours, on a dosé Mn échangeable et Mn réductible (par acétate d'ammonium 1,0 N avec ou sans hydroquinone comme indiqué ci-dessus).

Influence des acides humiques sur l'extractibilité de Mn^{++} incorporé et de Mn préexistant.

Mn par million de terre.

| | Sans dessiccation | | | Avec dessiccation | | |
|--|-------------------|-------|-----|-------------------|-------|-----|
| | 0 | 0,5 % | 2 % | 0 | 0,5 % | 2 % |
| Acides humiques ajoutés | | | | | | |
| Mn incorporé | 333 | 333 | 333 | 333 | 333 | 333 |
| Mn fixé | 815 | 308 | 307 | 315 | 316 | 319 |
| Mn échangeable initial | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Somme des 2 précédents..... | 317 | 310 | 309 | 317 | 318 | 321 |
| Mn demeuré échangeable | 31 | 34 | 98 | 82 | 88 | 168 |
| Mn passé à l'état non échangeable. | 286 | 276 | 211 | 235 | 230 | 153 |
| Mn réductible | 758 | 592 | 258 | 680 | 880 | 420 |
| Mn réductible du stock préexistant | 472 | 316 | 47 | 445 | 150 | 267 |
| Mn réductible initial | 358 | 358 | 358 | 358 | 358 | 358 |
| Somme de ce dernier et de Mn ajouté + Mn échangeable initial | 675 | 668 | 667 | 675 | 676 | 679 |
| Mn extrait au total | 789 | 626 | 356 | 762 | 468 | 588 |
| Mn non extractible (diff.)..... | 114 | 42 | 311 | 87 | 208 | 91 |

Ces résultats mettent en lumière les points suivants :

1^o La présence d'acides humiques, surtout la forte dose (2 p. cent de terre) a favorisé le maintien à l'état échangeable de Mn^{++} incorporé après le dépôt des acides humiques, ce qui ne cadre guère avec la formation de complexes humico-manganeux particulièrement stables.

2^o La présence d'acides humiques a fortement entravé l'action réductrice de l'hydroquinone, non seulement à l'égard des oxydes supérieurs de Mn qui ont pu se former aux dépens de Mn^{++} incorporé, mais certainement aussi à l'égard des oxydes préexistants dans le sol (la diminution de la quantité réduite est nettement supérieure à la fraction devenue non échangeable de Mn incorporé). Cette action protectrice des acides humiques à l'égard d'oxydes supérieurs de Mn placés sous la couche humique, nous paraît être la seule hypothèse satisfaisante ;

elle concorde avec le fait déjà signalé que les terres riches en matière organique n'ont qu'une faible proportion de leur Mn total extractible par l'hydroquinone (11).

Il est d'ailleurs possible que les acides humiques entraînent également l'échange de cations Mn⁺⁺ adsorbés sur des surfaces internes : c'est ce que suggère le comportement d'une terre naturellement riche en Mn⁺⁺ échangeable, un limon de pH = 4,7, (une parcelle acidifiée par des engrains ammoniacaux appliqués pendant 20 ans). Cette terre a été additionnée de 2 p. cent d'acides humiques comme ci-dessus. Mn échangeable a été déterminé au bout de 8 jours, la terre ayant été maintenue humide. Un témoin sans acides humiques a été traité parallèlement.

*Mn par million de terre.
Mn échangeable initial : 57.*

| | Sans acides humiques | Avec acides humiques |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Mn déplacé lors de la préparation du complexe argilo-humique (traitement par (NO ₂) ₂ Ca 0,1 N) | 18,5 | 12 |
| Mn échangeable après 8 jours | 36,5 | 25,4 |
| Mn extrait au total | 55 | 37,4 |

Nous avons constaté par ailleurs que l'extraction de Mn de sols humifères est largement facilitée par l'élimination préalable des acides humiques : des terres d'Achères, ainsi qu'une terre de limon ayant reçu des apports copieux de fumier (100 t par ha et par an pendant 20 ans) ont été lessivées par l'acétate d'ammonium 1,0 N pour éliminer Ca, puis par une solution ammoniacale à pH = 9,0 pour éliminer des acides humiques (en présence de SO₄²⁻ (NH₄)²⁺ pour maintenir l'argile flocculée). Des terres témoin n'ont pas subi ce traitement ammoniacal, et ont été seulement maintenues humectées par l'acétate d'ammonium. Puis, toutes les terres ont été lessivées à nouveau par l'acétate d'ammonium (mêmes conditions que précédemment).

*Influence de l'élimination des acides humiques sur l'extraction de Mn.
Mn passé en solution par million.*

| Traitements successifs | Terre d'Achères chlorosante | Terre d'Achères non chlorosante | Limon humifère |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1 ^o Acétate d'ammonium | 0,4 | 0,4 | 2,2 |
| 2 ^o Eau ammoniacale .. | 0,8 | 0,6 | 2,0 |
| 3 ^o Acétate d'ammonium | 8,4 | 8,2 | 6,8 |
| 4 ^o Acétate d'ammonium | | 12,8 | 7,6 |
| | | 6,0 | 3,2 |
| | | | 0,5 |

Cette expérience soulève une grave objection : les acides humiques ont la faculté de s'oxyder en milieu alcalin, et pourraient alors réduire des oxydes supérieurs de manganèse, ce qui expliquerait l'action mobilisatrice de l'élimination des acides humiques par l'eau ammoniacale. Notons cependant que le manganèse n'est pas passé en solution pendant le traitement ammoniacal, mais après, lorsque le milieu eût été ramené sensiblement à la neutralité par l'acétate d'ammonium neutre

normal. Cette réponse à l'objection formulée n'est peut-être pas convaincante, car l'ammoniaque est un mauvais échangeur de cations, de sorte que les cations Mn^{++} formés pendant le traitement ammoniacal pourraient rester adsorbés par l'argile et s'éliminer ensuite par l'acétate d'ammonium. Toutefois, le passage de Mn en solution au cours d'un deuxième épuisement par l'acétate d'ammonium, est encore largement favorisé par l'élimination préalable des acides humiques (voir tableau : limon humifère) ce qui cadre mal avec l'hypothèse d'une néoformation, au cours du traitement ammoniacal, de cations Mn^{++} , dont le lessivage devrait être pratiquement total après le premier épuisement par l'acétate d'ammonium (employé en grand volume, dans les conditions indiquées : voir Techniques).

Quoi qu'il en soit, le fait que Mn ne passe pas en solution avec les acides humiques, mais après, exclut l'hypothèse d'une solide liaison entre Mn et les acides humiques comme susceptible d'expliquer l'effet inhibiteur de l'humus stable à l'égard de la mobilisation de Mn.

D'ailleurs, les derniers résultats obtenus, interprétés comme la conséquence d'une action protectrice des revêtements humiques à l'égard du Mn préexistant, cadrent avec les expériences précédentes, dans lesquelles les acides humiques incorporés n'ont pas favorisé la réduction d'oxydes supérieurs de Mn, mais l'ont au contraire entravée.

En définitive, pour interpréter l'ensemble des faits observés, il semble nécessaire de tenir compte de l'hétérogénéité des particules organo-minérales du sol, et de la position du manganèse dans ces particules.

c) Conclusion sur les causes de la carence de Mn observée.

Il apparaît que deux causes, ayant agi successivement, ont contribué à priver de manganèse les cultures en terrain d'épandage : d'une part, le sol s'est considérablement appauvri en cet élément, dont le passage en solution a pu être favorisé par l'action réductrice des matières organiques biologiquement oxydables de l'eau d'égout ; d'autre part, actuellement, les résidus humiques biologiquement et physiquement stables accumulés à la surface des particules minérales, rendent le manganèse restant difficilement accessible aux agents susceptibles de le réduire ou de le dissoudre.

En confirmation de cette manière de voir, les cultivateurs des champs d'épandage ont constaté que la suppression de l'irrigation à l'eau d'égout ne suffit pas à guérir cette carence. Celle-ci n'est donc pas la conséquence d'une action actuelle de l'eau d'égout sur le milieu ou sur les plantes, mais d'une évolution du sol dans le passé, évolution qui peut d'ailleurs se poursuivre actuellement. Il est possible que lorsque Mazé et Eveno ont diagnostiqué, en 1929, une chlorose ferrique, la carence de Mn ne fût pas encore apparue, et que d'autre part la maladie s'étende peu à peu aux pièces demeurées saines jusqu'à présent, si l'on continue à les irriguer, sans fournir de Mn susceptible de demeurer assimilable.

4. Causes de l'inactivation des sels manganeux dans le sol.

Il a été souvent constaté que les sels manganeux incorporés dans les sols carencés en manganèse ont une action curative beaucoup moins

prononcée que lorsqu'ils sont pulvérisés directement sur le feuillage. Les sels manganeux incorporés dans les champs d'épandage subissent une inactivation particulièrement marquée puisque des doses de plus de 100 kg Mn par ha, représentant 500 fois la consommation d'une culture, y demeurent complètement inefficaces, ainsi que nous l'avons signalé précédemment.

1^o Oxydation biologique. — Des sols du parc d'Achères, maintenus à une humidité de 20 p. cent et à une température de 20°, en présence d'air, fixent rapidement sous forme non échangeable la quasi-totalité de Mn⁺⁺ incorporé sous forme de SO⁴Mn.

| Par million de terre | Terre d'Achères (Epinards) | | | | Terre d'Achères (Haricots) | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------|-----------------|-----|----------------------------|-----|-----------------|-----|
| | chlorosante | | non chlorosante | | chlorosante | | non chlorosante | |
| | Mn ⁺⁺ incorporé | 0 | 49 | 0 | 49 | 0 | 49 | 0 |
| Mn demeuré échangeable après 8 jours | 0,9 | 1,1 | 1,2 | 1,8 | 0,9 | 1,7 | 0,9 | 1,0 |
| après 35 jours | 0,8 | 0,95 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |

Après 35 jours, la fraction demeurée échangeable de Mn⁺⁺ incorporé varie de 0 à 2 ou 3 p. mille.

Il est remarquable que la fixation est aussi complète et aussi rapide dans les terres non chlorosantes que dans celles chlorosantes. C'est là d'ailleurs l'un des faits qui donnent à penser que la carence de manganèse existante, n'est pas nécessairement liée aux mêmes causes que l'inactivation des sels manganeux incorporés. Cependant, des expériences culturales précises, en vases, seraient nécessaires pour savoir si les sels manganeux deviennent aussi inassimilables dans les terres non chlorosantes que dans les autres.

Or, en présence d'azide de sodium, ajouté en solution 0,025 M, sur la base de 3,25 mg pour 100 g de sol, ou en présence de toluène (1/4 de cm³ par 100 g) une fraction importante de Mn⁺⁺ incorporé demeure sous forme échangeable; parallèlement la fraction qui ne peut être extraite qu'avec l'aide d'un réducteur (fraction oxydée) est plus petite qu'après incubation en l'absence d'azide.

| Par million de terre | Terre chlorosante | | Terre non chloros. | | Terre non chloros. | |
|---|-------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|
| | avec azide | sans azide | avec azide | sans azide | av. toluène | s. toluène |
| Mn échangeable initial. | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Mn ⁺⁺ incorporé | 98 | 98 | 98 | 98 | 49 | 49 |
| Mn échangeable après 7 jours | 55 | 1,8 | 70 | 2,3 | 25 | 1,8 |
| Mn fixé | 44 | 97 | 29 | 97 | 25 | 48 |
| Mn réductible après 7 j. | 49 | 94 | 120 | 191 | 111 | 136 |
| Mn réductible initial | 22 | 22 | 89 | 89 | 89 | 89 |
| Mn réductible, de Mn fixé (par différence). | 27 | 72 | 31 | 102 | 22 | 47 |
| soit p. cent de Mn fixé | 61 | 74 | 107 | 105 | 88 | 98 |
| Mn récupéré au total | 104 | 96 | 190 | 193 | 136 | 138 |
| Somme de Mn éch. initial + Mn incorporé + Mn réductible initial | 121 | 121 | 188 | 188 | 139 | 139 |

La fixation du manganèse dans les sols étudiés apparaît donc comme la conséquence d'une oxydation; au moins en majeure partie; 74 à 100 p. cent de la quantité fixée (devenue non échangeable) en l'absence d'azide ou de toluène sont récupérables par réduction. En outre, cette oxydation est essentiellement de nature biologique, comme le montre l'accroissement considérable de Mn réductible par suppression de l'azide ou du toluène.

D'ailleurs, l'addition de délayure de terre à des sols préalablement stérilisés à l'autoclave (125-130° — à 4 reprises) a nettement aggravé la fixation de Mn⁺⁺ à l'état non échangeable :

| Par million | Terre chlorosante | | | | Terre non chlorosante | | | |
|---|------------------------|--------------|------------------------------------|---------------|--|--------------|-------------------|---------------|
| | Mn échangeable initial | | Mn échangeable après stérilisation | | Mn ⁺⁺ de SO ₄ Mn incorporé en solution stérile | | Délavure de terre | |
| Mn échangeable initial..... | 0,8 | | 14 | | 1,1 | | 55 | |
| Mn échangeable après 6 jours d'incubation à 20° | 0 sans 14 | 0 avec 11 | 49 sans 50 | 49 avec 85 | 0 sans 55 | 0 avec 51 | 49 sans 126 | 49 avec 86 |

L'étude de l'influence de la stérilisation est compliquée par le fait que la chaleur humide libère des quantités importantes de Mn⁺⁺. Une teneur élevée en matière organique paraît favoriser le phénomène (19) qui pourrait donc être attribué à une action réductrice de la matière organique. La stérilisation du sol par la vapeur peut faire apparaître des phénomènes d'intoxication des plantes par pléthora de manganèse.

La diminution rapide de Mn échangeable après incorporation d'un sel manganéux comme conséquence d'une oxydation biologique, a déjà été souvent signalée [Wain (20); Gerretsen (7); Mann et Quastel (8)]. Lieske a signalé autrefois la présence dans le sol de bactéries auto-trophes oxydant les composés manganéux, analogues aux ferrobactéries de Winogradsky (22). Skerman et Bromfield ont pu identifier certains microorganismes à l'origine de cette oxydation, se rattachant aux genres *Pseudomonas*, *Serratia* et *Aerobacter* (21).

Bien que le manganèse ainsi oxydé puisse être facilement réduit au laboratoire, nos expériences culturales au champ ont montré qu'il n'est pas en l'espèce utilisable par les plantes; il ne faut donc pas attacher trop d'importance au manganèse réductible comme test du manganèse actif pour la nutrition des cultures.

2^o Possibilité de fixation de Mn pour des causes non biologiques. — Dans les expériences précédentes, même en présence d'azide, une fraction non négligeable (27-31 p. cent) de Mn⁺⁺ incorporé a été oxydée. Il est possible que l'action de l'inhibiteur n'ait pas été assez complète ni assez soutenue pour supprimer tout phénomène d'oxydation biologique. Mais on peut également envisager une oxydation d'ordre purement chimique, comme conséquence par exemple d'une réaction couplée, d'un type connu, dans laquelle les 2 atomes d'une molécule d'oxygène se fixeraient l'un sur un polyphénol, l'autre sur 1 MnO, ou de la présence de certains catalyseurs minéraux. S. Mattson,

Eriksson et Vahtras (6) ont montré, par des mesures manométriques à l'appareil de Warburg, que les sels manganéux ajoutés en quantité importante à un sol (55 mg Mn⁺⁺ pour 5 g) subissent une oxydation rapide (presque totale en 2 h) en milieu neutre ou alcalin, et en atmosphère d'oxygène pur. En opérant dans les mêmes conditions, mais en présence de l'air, nous n'avons obtenu aucune consommation mesurable d'oxygène en 15 h, avec des terres d'Achères.

On peut aussi supposer, dans le cas où Mn incorporé ne serait pas entièrement récupérable au moyen d'un réducteur, un blocage de cations Mn⁺⁺, comme conséquence par exemple d'une adsorption irréversible, analogue à celle que subit l'ion K dans les argiles (rétrogradation) ou un blocage par les humates (voir bibliographie).

a) *Cas d'une argile de sol.* — L'addition d'azide à un sous-sol de limon non calcaire ($\text{pH} = 8,0$) n'a pas sensiblement entravé la fixation de Mn⁺⁺ incorporé, ce qui suggère que l'oxydation biologique y est peu intense :

| | Mn échang initial. | Mn ⁺⁺ incorporé | Mn échang après 6 J | Mn réductible | | Différence | Mn récupéré (de 98) |
|------------|--------------------|----------------------------|---------------------|---------------|--------------------------|------------|---------------------|
| | | | | initial | 6 j après addition de Mn | | |
| Sans azide | 1,8 | 98 | 45 | 358 | 419 | 61 | 104 |
| Avec azide | 1,8 | 98 | 45 | 358 | 421 | 63 | 106 |

Une fraction importante (près de 60 p. cent) de Mn⁺⁺ incorporé est devenue non extractible par l'acétate d'ammonium, en l'absence de réducteur. Dans une expérience précédente, cette fraction avait atteint, au bout de 3 semaines 1/2, près de 90 p. cent. Dans les deux cas, la totalité de Mn incorporé est demeurée extractible en présence d'hydroquinone. Il n'y a donc pas eu blocage de cations Mn⁺⁺, mais oxydation, à moins que l'action de l'hydroquinone ne se limite pas à une réduction de Mn.

Or, dans les expériences suivantes, où nous avons incorporé SO⁴Mn à divers constituants du sol : une argile kaolinitique, un calcaire, un humate, la plus grande partie de Mn⁺⁺ incorporé est demeurée échangeable, ce qui implique que non seulement il n'y a pas eu un blocage important de cations Mn⁺⁺, mais que Mn⁺⁺ n'a pas été non plus sensiblement oxydé, de sorte que nous ne nous expliquons pas le comportement du sous-sol de limon, qui a vraisemblablement oxydé, comme on vient de le voir, une quantité considérable de Mn⁺⁺.

b) *Cas d'une kaolinite.* — Une kaolinite naturelle de Bretagne, finement broyée, de $\text{pH} = 8,0$, a été traitée en présence de SO⁴Ca 0,015 N, par SO⁴Mn, à raison de 500 γ Mn par g, dont 390 ont été absorbés selon le processus normal d'échange de cations. Cette kaolinite a été maintenue à l'air libre pendant 1 mois, étant soumise à des alternances d'humectation et de dessication. Elle a conservé sa couleur blanche initiale, ce qui suggère que Mn n'a pas été oxydé. Epuisée ensuite par (NO₃)₂Ca 0,015 N, puis par l'acétate d'ammonium normal, elle a cédé environ 300 γ Mn, soit 77 p. cent de la quantité initialement retenue : les erreurs de mesure, de l'ordre de 10 p. cent sur chacun des termes de

la différence, ne permettent pas d'estimer l'importance de la fraction solidement fixée ; un broyage fin au mortier d'agate de la kaolinite déjà épuisée n'a pas libéré une quantité supplémentaire notable de Mn. Quoi qu'il en soit, la majeure partie de Mn retenu est demeurée sous forme de cations Mn^{++} échangeables.

c) *Action du calcaire.* — 20 g de CO_3Ca pur précipité finement broyé ont été traités par 20 cc d'une solution SO_4Mn , soit 16 mg Mn par g de calcaire, et maintenus humides pendant 1 mois, en couche mince à l'air ; le produit est resté parfaitement blanc, et son pouvoir oxydant sur l'acide oxalique en milieu sulfurique est demeuré nul, ce qui indique que Mn est resté à l'état bivalent. Une première extraction à l'eau distillée a libéré la quasi-totalité de Mn introduit, les extractions suivantes continuant à libérer de petites quantités décroissantes de Mn. Des alternances de dessiccation et d'humectation n'ont pas modifié le résultat.

La même expérience a été répétée avec une proportion de SO_4Mn beaucoup plus petite, soit 83 γ Mn par g de CO_3Ca . Nous avons constaté que Mn est retenu par le calcaire, mais qu'il peut être libéré par extractions aqueuses répétées comportant des équilibres successifs. 41 γ par g ont pu être ainsi extraits, sous une concentration d'environ 200 γ par litre à la dernière extraction. Une extraction ultérieure à l'acétate d'ammonium a libéré 16,5 γ, sous une concentration d'environ 1 200 γ par litre ; soit au total 70 p. cent environ de Mn récupéré, sans que ce nombre représente une limite.

d) *Action d'un humate.* — Une suspension colloïdale d'humate calcaire de tourbe à 1 p. mille, de pH = 7,0, exempte de Mn, a été additionnée de SO_4Mn (500 γ Mn pour 100 cc = 100 mg acides humiques), agitée 3 h, puis floclée par $(NO_3)_2Ca$; le floculat, lavé par 100 cc $(NO_3)_2Ca$ 0,01 N, a retenu 305 γ Mn. Une agitation ultérieure de 36 h n'a pas modifié ce résultat. Une partie des échantillons a été ensuite desséchée en couche mince, de façon à ce que l'humate reste finement divisé. Une autre partie a été conservée 35 jours en présence de toluène. Puis tous les échantillons ont été soumis à des extractions successives par des solutions salines neutres :

| Durée de contact | 36 heures | | 35 jours | |
|--|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| | 305 | | 305 | |
| | sans dessiccation | dessiccation | sans dessiccation | dessiccation |
| Mn passé en solution : | | | | |
| 2 lavages par 20 cc $(NO_3)_2Ca$ 0,1 N..... | 137 | 154 | 137 | 105 |
| 1 ^{er} lavage par 100 cc acétate d'ammonium 1,0 N..... | 134 | 43 | 70 | 124 |
| 2 ^e lavage par 100 cc du même réactif | 20 | 19 | 22 | 20 |
| Total extrait | 291 | 216 | 229 | 249 |
| Soit p. cent | 96 | 71 | 75 | 82 |

Ces taux d'extraction ne représentent pas la limite de la fraction récupérable, puisqu'il passe encore du Mn à la dernière extraction.

Somme toute, la rétention de Mn⁺⁺ par un humate (biologiquement inerte en l'espèce) est la conséquence d'un échange normal de cations, réversible au moins en majeure partie, même après dessication de l'humate.

Au cours d'expériences relatées plus haut, nous avons vu que l'application d'acides humiques à un sol de limon a favorisé le maintien à l'état échangeable de Mn⁺⁺ incorporé, ou a retardé sa fixation à l'état non échangeable. Wain (20) signale qu'alors qu'en sol calcaire, Mn⁺⁺ incorporé devient inéchangeable au bout de quelques jours, il reste longtemps sous forme échangeable en sol humifère, et c'est ce qui expliquerait son action favorable dans les sols « fen ».

L'ensemble de ces faits ne confirme pas que les acides humiques puissent contribuer notablement à l'inactivation des sels manganeux en formant avec Mn⁺⁺ des combinaisons non dissociables (ou en les oxydant).

* * *

En résumé, bien que certains faits militent en faveur d'une fixation de Mn⁺⁺ dans le sol pour des causes non biologiques, nous n'avons pas pu jusqu'à présent isoler expérimentalement aucun mécanisme physico-chimique susceptible d'expliquer l'inactivation rapide et totale des sels manganeux dans les sols d'Achères.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les faits exposés confirment que les formes oxydées du manganèse du sol peuvent être réduites, même en milieu aérobie, par la fermentation de matières organiques oxydables, et devenir ainsi beaucoup plus solubles. Inversement, les formes réduites (manganeuses) incorporées subissent une oxydation massive par certains microorganismes. Le manganèse des sols est donc soumis à des équilibres d'oxydo-réduction, avec une forte proportion de formes oxydées, du moins si le milieu est aérobie et si la quantité de matière organique en fermentation n'est pas trop grande.

Nous pensons avoir trouvé une explication satisfaisante de la carence de manganèse observée dans les champs d'épandage : ces sols ont perdu, sous l'influence de l'irrigation à l'eau d'égout, au moins la moitié de leur manganèse total, et c'est naturellement la fraction la plus active qui a été éliminée. D'autre part, nos expériences de laboratoire suggèrent que les résidus humiques qui se sont accumulés à la surface des particules minérales rendent le manganèse restant difficilement accessible aux corps susceptibles de le réduire ou de le dissoudre (par complexage notamment). Par contre, la raison pour laquelle les sels manganeux sont rapidement et totalement inactivés dans ces sols nous échappe. Certes, nous avons vu qu'ils y sont rapidement insolubilisés par oxydation biologique. Mais les produits de cette oxydation ne doivent pas être sensiblement différents des oxydes supérieurs de manganèse qui formaient la masse de cet élément dans le sol avant épandage, et qui se mobilisaient alors avec une vitesse suffisante pour assurer la nutrition des plantes. On pourrait même s'attendre à ce que les oxydes supérieurs de Mn récemment formés par les sels manganeux,

et n'ayant subi aucune déshydratation, soient plus actifs que les oxydes préexistants.

Pour expliquer l'inefficacité des sels manganeux incorporés dans ces sols, on peut imaginer l'hypothèse suivante :

Les parcelles chlorosantes des terrains d'épandage ont perdu par hectare environ 400 kg Mn de plus que celles demeurées non chlorosantes, dans la couche utilisable par les racines (comptées pour 4 000 t avec une perte différentielle de 100Mn par million). Les plus fortes doses de SO_4^{Mn} que nous ayions appliquées (sans succès) correspondent à 180 kg Mn par ha. Mais ces 180 kg demeurent localisés dans le petit nombre de particules de terre qui se sont trouvées au contact de l'engrais, et qui ont adsorbé les cations Mn^{++} avant qu'ils ne soient oxydés sur place (peut-être même les oxydes supérieurs de Mn se forment-ils en partie sous les revêtements humiques). En conséquence, leur attaque ultérieure par les agents réducteurs ou dissolvants que produisent, en de multiples points du sol, les microorganismes ou les racines, doit être moins rapide que s'ils se trouvaient disséminés en minces enduits sur une grande surface. Il est donc concevable que les produits de l'oxydation d'engrais manganeux solubles, puissent être moins efficaces que les formes oxydées qui préexistent dans le sol à l'état disséminé. Leeper (17) a signalé que là où des applications de sels manganeux n'avaient procuré que des résultats médiocres ou nuls, de fortes doses d'oxydes de Mn fraîchement précipité ont un effet immédiat et résiduel marqué.

Les terrains d'épandage étudiés se classent parmi les plus défavorisés au point de vue de leur teneur en différentes formes de Mn, la carence des cultures en cet élément y est particulièrement grave, et les faits observés ne doivent pas être généralisés (du moins ceux d'ordre cultural).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DEPERRAZ. — *Bulletin technique d'information du Ministère de l'Agriculture*, n° 46 (janvier 1950).
- (2) MAZÉ et EVENO. — *C.R. Ac. Sc.*, 188 (1929), p. 191.
- (3) T. WALLACE. — *C.R. de la Conférence de Pédologie Méditerranéenne* (1947), p. 248.
- (4) COIC et COPPENET. — *C.R. Ac. Agr.*, 35 (1949), p. 323.
- (5) CLAUSSSEN. — *Deutsch. Landwirtschaft. Press.*, 56 (1928), p. 286.
- (6) S. MATTSON, E. ERICKSSON, VAHTERAS. — *Kungl. Lantbruks-Högsk. Annalen*, vol. 15 (1948), p. 291.
- (7) GERRETSEN. — *Verslag Land. Onderzoek*, n° 42, 57 (1936).
- (8) MANN et QUASTEL. — *Nature* 158 (1946), p. 154.
- (9) DION et MANN. — *J. Agric. Sc.*, 36 (1946), p. 239.
- (10) HEINTZE et MANN. — *Nature* 158 (1946), p. 791.
- (11) HEINTZE et MANN. — *J. Agric. Sc.*, 39 (1949), p. 80.
- (12) BRENNER, HEINTZE, LEES et MANN. — *Nature*, 158 (1946), p. 790.
- (13) FUJIMOTO et SIEBERMAN. — *Soil Sci.*, 66 (1948), p. 131.
- (14) MEYER et NERLICH. — *Z. anorg. Chem.*, 116, p. 117 (1921).
- (15) OSTWALD. — Manipulations de chimie colloïdale (Gauthiers-Villars), 10 (1924).
- (16) COPPENET et VOIX. — *Ann. Agr.* (janv., février 1950), p. 119.
- (17) LEEPER. — *Proc. Roy. Soc. Victoria*, 47 (1935), p. 225.
- (18) DION, MANN et HEINTZE. — *J. Agric. Sci.*, 37 (1947), p. 17.
- (19) CROCKER. — *Growth of Plants*, Reinhold publishing corporation, New York (1948).
- (20) WAIN. — *J. Agric. Sci.*, 33 (1948), p. 18.
- (21) SKERMAN et BROMFIELD. — *Nature*, 163 (1949), p. 575.
- (22) LIESKE. — *Jahrb. Wiss. Bot.*, 49; 91-127, 1911; *Central Blatt Bakt.* II-49, 413-425, 1919.
- (23) G. BARBIER, S. TROCME et J. CHABANNES. — *C.R. Ac. Agric.*, 1948, p. 910.