

Faculté des bioingénieurs

Influence de manganèse apporté par les pluviocessivats sur la décomposition de la matière organique des sols forestiers

Auteur : Guillaume de Pierpont

Promoteurs : Yannick Agnan (SST/ELI/ELIE)
Romain Duquenne (SST/ELI/ELIE)

Lecteurs : Patrick Gerin (SST/ELI/ELIM)
Quentin Ponette (SST/ELI/ELIE)

Année académique 2023-2024

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de Bioingénieur : **Sciences et technologies de l'environnement**

Remerciements

La réalisation de mon mémoire de fin d'étude n'aurait pas pu être possible sans le soutien et l'aide précieuse d'un grand nombre de personnes.

Je tiens à remercier tout d'abord Yannick Agnan pour son (très) grand dévouement tout au long de la réalisation du mémoire. Je le remercie chaleureusement pour sa très grande disponibilité qui me fait croire qu'il a véritablement le don d'ubiquité. Je le remercie également de m'avoir pris dans son équipe malgré le très grand nombre de mémorants et du retard de ma candidature. Je tiens aussi à remercier Romain Duquenne pour son aide également très précieuse, son soutien, sa bonne humeur, sa bienveillance et sa grande gentillesse. Je les remercie de m'avoir redonné confiance en moi. J'ai également eu la chance de m'immiscer au sein de l'ambiance du laboratoire grâce à l'accueil des nombreux et nombreuses doctorant·e·s. Je les remercie pour leur bienveillance !

Je tiens à remercier Patrick Gerin d'avoir accepté que je réalise les expériences au sein de l'unité de recherche GEPI et d'être le lecteur du mémoire. Je remercie également Quentin Ponette d'avoir également accepté d'être le lecteur du mémoire.

Mes remerciements vont également à Thomas Nicolay pour son aide précieuse sur les expériences d'incubation, sa patience, sa disponibilité et son dévouement. Je remercie aussi Claudine Givron, Karine Henin, Laurence Monin, Martin Zanutel, et Hélène Dailly pour leurs aides importantes concernant la réalisation des analyses nécessaires au mémoire.

Je tiens à remercier profondément mes proches qui m'ont soutenu pendant toute cette période. Ces remerciements vont en particulier à ma famille et surtout à mes parents, Caroline et Stanislas, pour leur soutien indéfectible tout au long de la réalisation de ce travail et de mes études. Je les remercie de tout mon cœur. Je remercie également mes colocataires pour leur soutien important durant cette période. Je tiens à remercier particulièrement Sébastien d'Euranova pour sa grande générosité dont il a fait preuve lors de ses covoiturages parfois dangereux.

Enfin, j'aimerais ajouter une touche personnelle en ajoutant ces phrases prononcées par un homme inspirant :

« Je vous souhaite des rêves à n'en plus finir et l'envie furieuse d'en réaliser quelques uns.

Je vous souhaite d'aimer ce qu'il faut aimer et d'oublier ce qu'il faut oublier.

Je vous souhaite des passions, je vous souhaite des silences.

Je vous souhaite des chants d'oiseaux au réveil et des rires d'enfants.

Je vous souhaite de respecter les différences des autres, parce que le mérite et la valeur de chacun sont souvent à découvrir.

Je vous souhaite de résister à l'enlèvement, à l'indifférence et aux vertus négatives de notre époque.

Je vous souhaite enfin, de ne jamais renoncer à la recherche, à l'aventure, à la vie, à l'amour, car la vie est une magnifique aventure et nul de raisonnable ne doit y renoncer sans livrer une rude bataille.

Je vous souhaite surtout d'être vous, fier de l'être et heureux, car le bonheur est notre destin véritable. »

(Jacques Brel, 1968)

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières.....	2
Liste des figures	4
Liste des tableaux	5
1. Introduction.....	6
2. État de l'art.....	7
2.1. La matière organique du sol	7
2.1.1. Nature, origine et quantification	7
2.1.2. Dynamique de la matière organique du sol	7
2.1.3. Abondance et services écosystémiques.....	9
2.2. Le manganèse dans l'environnement	10
2.2.1. Généralités.....	10
2.2.2. Cycle biogéochimique du Mn dans l'écosystème forestier.....	11
2.3. Influence de Mn sur la dynamique de la MOS	14
2.3.1. Stabilisation de la MO	14
2.3.2. Dégradation de la MO.....	16
2.3.3. Facteurs intrinsèques et environnementaux influençant les interactions du manganèse avec la matière organique.....	17
3. Objectifs et démarche	19
4. Matériels et méthodes	20
4.1. Site d'étude.....	20
4.2. Échantillonnage et préparation des échantillons.....	21
4.2.1. Échantillons utilisés comme substrat de l'expérience d'incubation	21
4.2.2. Échantillon utilisé comme solution de l'expérience d'incubation.....	22
4.3. Caractérisation des échantillons avant l'expérience d'incubation	22
4.3.1. Échantillons utilisés comme substrat.....	22
4.3.2. Échantillons utilisés comme solution	25
4.4. Expérience d'incubation	26
4.4.1. Modalités et paramètres de l'expérience	26
4.4.2. Préparation et lancement de l'expérience d'incubation.....	27
4.5. Analyses effectuées lors de l'expérience d'incubation	28
4.6. Caractérisation des échantillons après l'expérience d'incubation.....	30
4.7. Traitement des données.....	32

5. Résultats et discussion	33
5.1. Caractéristiques des échantillons	33
5.1.1. Horizon OL	33
5.1.2. Horizon A	33
5.1.3. Pluviolessivat.....	33
5.2. Phase de test	34
5.2.1. Masse des horizons à ajouter pour les substrats « litière », « sol » et « mélange »	34
5.2.2. Nombre de réplicats	35
5.2.3. Fragmentation des échantillons de l'horizon OL pour constituer le substrat « litière »	36
5.3. Analyse de la minéralisation de la matière organique lors de l'expérience d'incubation	36
5.3.1. Production de CO ₂	37
5.3.2. Quotient respiratoire	39
5.4. Analyse du carbone organique dissous et de l'azote total dissous de l'expérience d'incubation.....	42
5.4.1. Carbone organique dissous.....	42
5.4.2. Azote total dissous.....	43
5.5. Discussion croisée des deux analyses.....	45
6. Conclusion et perspectives	47
7. Annexes.....	49
8. Références.....	52

Liste des figures

Figure 2-1 Modèle conceptuel du 'soil continuum model'	8
Figure 2-2 Diagramme de Pourbaix de Mn	11
Figure 2-3 Cycle du Mn au niveau du système plante-sol	14
Figure 2-4 Diagramme conceptuel résumant les interactions stabilisantes et déstabilisantes entre les oxydes de Mn(III,IV) et les composés organiques.....	15
Figure 2-5 Le cycle catalytique de la Mn peroxidase	17
Figure 3-1 Shéma récapitulatif de la démarche	19
Figure 4-1 Lieux d'échantillonnage	20
Figure 4-2 Préparation des échantillons aux différentes analyses	21
Figure 4-3 Modalités de l'expérience d'incubation.....	26
Figure 4-4 Paramètres de l'expérience d'incubation	27
Figure 5-1 Schéma des périodes d'expérience.....	36
Figure 5-2 Évolution de QR de la modalité « solution témoin » en fonction du temps – substrat « sol »	40
Figure 5-3 Modèle conceptuel pour les processus microbiens du carbone du sol	45

Liste des tableaux

Tableau 1 Résultats de la consommation moyenne quotidienne de O ₂ et de la composition projetée de O ₂ attendue en fin d'expérience d'incubation	35
Tableau 2 Résultats des CV à la dernière mesure de production de CO ₂ , consommation d'O ₂ et du rapport molaire en fonction des 3 autres expériences.....	35
Tableau 3 Résultats de la production cumulée de CO ₂ à la dernière mesure et du QR en fonction des modalités.....	36
Tableau 4 Production finale cumulée de CO ₂ pour les périodes considérées de chaque modalité	38
Tableau 5 Production moyenne cumulée de CO ₂ des substrats pour la période de comparaison de 18 jours.....	39
Tableau 6 Quotient respiratoire moyen des substrats pour la période de comparaison de 18 jours.....	41
Tableau 7 Production significativement supérieure à la quantité de COD contenue en début d'expérience pour chaque modalité	43
Tableau 8 Production significativement supérieure à la quantité de ATD contenue en début d'expérience pour chaque modalité (P<0,05).....	44

1. Introduction

Les écosystèmes forestiers remplissent de nombreux services écosystémiques. Ils sont notamment impliqués dans la purification des eaux qui alimentent les nappes phréatiques, la séquestration de carbone ou encore l’approvisionnement d’habitats pour la biodiversité (Brockhoff et al., 2017). Le stockage du carbone dans le sol, par exemple, dépend, d’une part, des apports de matières organiques fraîches qui dépendent eux-mêmes de la production de biomasse végétale et, d’autre part, des pertes de matières organiques du sol dépendantes des réactions de décomposition.

Le recyclage des nutriments dans les écosystèmes forestiers conditionne ces différentes étapes qui contrôlent le stockage du carbone. En effet, la disponibilité de nutriments essentiels favorise la production de biomasse mais également la décomposition de la matière organique du sol en stimulant l’activité de microorganismes. C’est notamment le cas du manganèse (Mn), nécessaire dans la voie métabolique de la photosynthèse et intervenant comme réactif intermédiaire au niveau de la décomposition de molécules organiques (Li et al., 2021). En outre, il peut également s’associer à la matière organique et, dès lors, stocker du carbone dans le sol. Pourtant, le manganèse reste un élément pour lequel les réactions sur la décomposition ou la stabilisation de la matière organique ne sont pas entièrement comprises.

L’apport de Mn au sein du sol forestier peut se réaliser *via* l’altération du matériau parental, les dépôts atmosphériques, l’écoulement de l’eau le long du tronc ou encore *via* l’eau de pluie qui s’égoutte du couvert forestier et qui tombe sur le sol (pluiolessivat). Ce mémoire s’intéresse tout particulièrement à l’influence de Mn sous la forme du pluiolessivat afin de mieux comprendre son interaction avec la matière organique du sol.

Pour ce faire, une expérience évaluant l’influence de solutions de Mn de différentes concentrations et de pluiolessivat sur l’évolution de la matière organique d’horizons organiques et organo-minéraux d’un sol forestier a été réalisée.

2. État de l'art

2.1. La matière organique du sol

2.1.1. Nature, origine et quantification

La matière organique du sol (MOS) est composée de matière organique (MO) vivante et MO non vivante (Weil & Brady, 2017). La masse de la MO vivante représente généralement entre 5 et 15 % de la masse totale de la MOS. Elle est principalement constituée de microorganismes tels que les bactéries et les champignons. Les polysaccharides, lipides et protéines en sont les principaux constituants. Le reste de cette fraction est principalement attribuable à la faune et aux racines vivantes des végétaux. La MO non vivante représente, quant à elle, la majeure partie de la MOS (Basile-Doelsch et al., 2020a). Elle est constituée de différents composés organiques de degrés de décomposition et de tailles variées (Lehmann & Kleber, 2015). On y retrouve notamment des résidus végétaux aériens majoritairement constitués de lignine et de cellulose. Ensuite, on retrouve les résidus végétaux souterrains ainsi que des résidus organiques issus de la décomposition des microorganismes (Blume et al., 2015). Cet ensemble de composés forme des complexes et présentent une grande diversité en termes de compositions, de structures et de propriétés (Calvet et al., 2015).

La mesure de la MOS est habituellement réalisée de manière indirecte à travers la mesure du carbone élémentaire. Cette méthode englobe tous les composés contenant du carbone, et par extension, englobe tous les composés organiques (Friend & Guralnik, 1959). La MOS est généralement exprimée en gramme de carbone organique ($g C_{org}$). Si l'échantillon contient des carbonates, ceux-ci doivent être éliminés ou quantifiés séparément afin de pouvoir les différencier du carbone total (Blume et al., 2015).

2.1.2. Dynamique de la matière organique du sol

Le 'soil continuum model' est un modèle conceptuel représentant la dynamique de la MOS (Lehmann & Kleber, 2015; Basile-Doelsch et al., 2020b; Figure 2-1). Au cours de la décomposition, la MOS se trouve d'abord sous la forme particulaire, colloïdale ou dissoute. Celles-ci sont ensuite transférées dans les horizons plus profonds du sol. Ces transferts ont principalement lieu grâce aux processus de pédoturbation et au transport de l'eau.

Les composés végétaux qui entrent dans le système se présentent principalement sous forme de molécules de grande taille. Il s'agit notamment de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine, des protéines... En raison de leurs tailles importantes, le processus de dépolymérisation commence d'abord à l'extérieur des cellules microbiennes (Burns et al., 2013). Ces modifications entraînent également un changement des propriétés de la MOS. L'oxydation de ses constituants induit notamment une augmentation de leurs polarités et du nombre de leurs groupements ionisables, ce qui favorise leur dissolution dans la solution de sol (Lehmann & Kleber, 2015).

L'action des enzymes extracellulaires se prolonge jusqu'à ce que les produits de réaction plus petits, tels que les sucres, les composés phénoliques, les acides aminés ou les lipides, puissent être transportés à travers les membranes cellulaires des micro-organismes. Ces composés organiques de faible masse moléculaire y subissent alors une biotransformation. La dégradation oxydative peut progresser jusqu'à la minéralisation finale des éléments (CO_2 , NH_4^+ , H_2O , HPO_4^- , SO_4^{2-}). Toutefois, certaines molécules peuvent sortir des cellules et se lient à d'autres composés organiques ou minéraux. Les petites molécules issues de cette décomposition peuvent ainsi s'agréger par le biais de liaisons faibles pour former des structures supramoléculaires (Sutton & Sposito, 2005). Elles peuvent également s'associer à des minéraux pour créer des associations organo-minérales (Kleber et al., 2015). Ces processus ont pour effet de limiter l'accessibilité de la MOS aux décomposeurs, ce qui induit une diminution drastique de sa vitesse de minéralisation et donc une augmentation de son temps de résidence dans le sol (Blume et al., 2015).

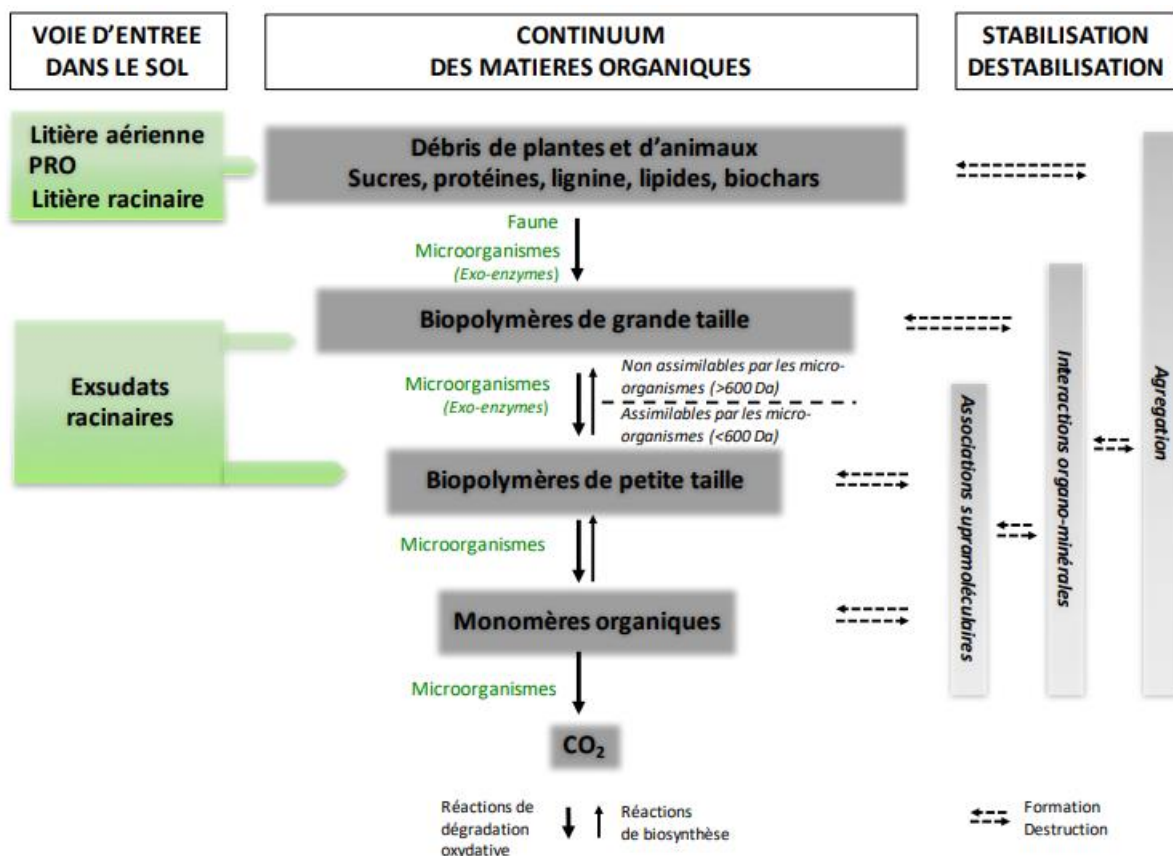


Figure 2-1 Modèle conceptuel du 'soil continuum model' (Pellerin et al., 2021). Les processus biotiques et abiotiques sont représentés respectivement par les flèches continues et pointillées avec PRO = produit résiduel organique.

2.1.3. Abondance et services écosystémiques

Généralement, les fluctuations de la quantité de MOS peuvent être remarquées à deux échelons distincts : entre divers types de sols et à l'intérieur d'un même type de sol (Weil & Brady, 2017). L'équilibre entre les gains et les pertes de MO expliquent ces fluctuations (Chenu et al., 2019). Les gains de MOS, comme vu précédemment, proviennent principalement de l'apport lié à la végétation tandis que les pertes sont liées à la migration de la MO sous forme soluble (lixiviation), sous forme particulaire (lessivage), à l'érosion et à la minéralisation de la MOS (Lal, 2001). Les facteurs environnementaux tels que le climat, le type de sol et le couvert végétal sont à l'origine de cette dynamique (Weil & Brady, 2017).

Entre les divers types de sols, on observe que les déserts contiennent en moyenne 0,2 % de MO. Ce taux de MOS est le plus bas à l'échelle du globe. À l'inverse, dans les Histosols, la MOS peut atteindre jusqu'à 80 % de la masse totale du sol (Weil & Magdoff, 2004). Les taux de carbone organique dissous (COD) dans les forêts des régions tempérées et tropicales humides se révèlent être relativement similaires (Weil & Brady, 2017). Ils sont, en moyenne, de 40 % dans l'horizon OH (horizon organique), 10 % dans l'horizon AH (horizon organo-minéral) et 0,5 % à une profondeur de 1 mètre (Blume et al., 2015).

Au sein du profil du sol, on constate généralement une concentration maximale de la MOS en surface suivie d'une diminution plus ou moins significative avec la profondeur (Basile-Doelsch et al., 2020a). Cette tendance découle principalement du fait que les apports de biomasses aériens et souterrains se produisent de manière prédominante en surface (Weil & Brady, 2017).

La MOS exerce un impact significatif sur les propriétés, fonctions et services écosystémiques des sols bien qu'elle s'y trouve en faible proportion. Ces impacts sont généralement perçus comme bénéfiques pour la qualité des sols.

Concernant l'impact de la MOS sur les propriétés et les fonctions des sols, la MOS peut contribuer majoritairement à la capacité d'échange cationique totale du sol dans certains sols pauvres en argiles (Weil & Magdoff, 2004). De plus, au cours de sa décomposition, les processus d'oxydation sous-jacents et la libération de groupements carboxyle augmentent sa capacité d'adsorption (Blume et al., 2015). La MOS joue également un rôle de solution tampon pour le pH du sol grâce à sa capacité d'adsorption et ses groupements fonctionnels faiblement acides (Magdoff & Bartlett, 1985). La mobilité des ions métalliques Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} peut être due à leur affinité avec des constituants de la MOS tels que des composés polaires, des polysaccharides et de certains acides organiques (Weil & Brady, 2017). L'association de ces ions métalliques avec des MO insolubles peut les rendre moins mobiles dans le sol (Sauvé et al., 1998). À l'inverse, La formation de complexes solubles peut les rendre plus mobiles (Alvarez et al., 1999).

Au niveau des services écosystémiques fournis par la MOS, on retrouve notamment la réduction de la pollution des nappes aquifères car l'affinité de la MO avec les polluants limite leur transport dans les profondeurs du sol (Blume et al., 2015). La décomposition de la MOS peut cependant libérer de l'azote et du phosphore, ce qui a pour conséquence de détériorer la qualité des eaux souterraines (Chenu et al., 2015). Aussi, la MOS a également un rôle de

stockage de carbone (Blanco-Canqui et al., 2013). Celui-ci est un enjeu important pour lutter contre le dérèglement climatique (Li et al., 2021). En effet, le sol contient trois fois plus de carbone que l'atmosphère et quatre fois plus de carbone que les plantes terrestres. Même un petit changement dans la biodisponibilité du carbone du sol et de sa stabilité peut modifier la concentration en CO₂ de l'atmosphère. Dès lors, ces changements peuvent avoir un impact considérable sur le climat global. Par exemple, sous certaines conditions, la MOS peut également libérer des gaz à effet de serre tels que le CO₂ en présence, notamment, de Mn (Li et al., 2021). En effet, plusieurs études ont prouvées une corrélation positive entre le taux de minéralisation des sols forestiers et de la concentration en Mn de la litière (Berg et al., 2007).

2.2. Le manganèse dans l'environnement

2.2.1. Généralités

Abondance

Le manganèse est un micronutriment indispensable aux bons fonctionnements des organismes. C'est le 10^{ème} élément le plus abondant dans la croûte continentale supérieure de la terre (Kabata-Pendias, 2011). Les roches et les sédiments en représentent ses réservoirs les plus importants avec des teneurs variant entre 350 et 2000 mg·kg⁻¹ (Reimer, 1999).

Dans les sols, les teneurs moyennes en Mn répertoriées dans le monde se situent entre 270 (Podzols) et 525 mg·kg⁻¹ (Cambisols) (Kabata-Pendias, 2011). Ses plus hautes concentrations sont retrouvées dans les sols limoneux et calcaires. Dans les horizons de sol forestiers, sa teneur atteint des valeurs comprises entre 150 et 1500 mg·kg⁻¹. Le manganèse s'accumule dans les premiers horizons de sol due à sa fixation avec la MO. Dans les horizons plus profonds, la pyrolusite, de formule chimique MnO₂, est le minéral de Mn le plus couramment trouvé. Les autres minéraux de Mn sont la manganite, hausmannite et rodochrosite. En conditions anaérobies, les oxydes de Mn, comme les oxydes de fer (Fe), sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons par le métabolisme microbien. Dans le cadre de cette fonction, ces oxydes sont les plus abondants de la surface terrestre.

Sources naturelles et anthropiques

Concernant les sources naturelles de Mn, celles-ci proviennent de l'atmosphère sous forme de dépôts atmosphériques et du sol lui-même (Kabata-Pendias, 2011). Concernant les dépôts atmosphériques, la moitié de Mn contenu dans l'atmosphère provient des particules du sol emportées par le vent (Nriagu, 1990). Ils peuvent également provenir d'autres origines telles que les activités volcaniques ou encore les incendies de forêt. Pour les sources de Mn venant du sol, l'altération du matériau parental constitue la source principale de Mn (Kabata-Pendias, 2011). Par rapport aux sources anthropiques, Mn provient majoritairement des eaux usées, des boues d'épuration et des processus de fusion des métaux (Kabata-Pendias, 2011). Le manganèse est utilisé principalement dans l'industrie métallurgique pour la fabrication de

l'acier et d'autres alliages. Il est également utilisé en tant qu'antioxydant. En 2008, la production mondiale annuelle de Mn était de 14 Mt (USDI, 2009).

2.2.2. Cycle biogéochimique du Mn dans l'écosystème forestier

Géochimie de Mn dans le sol

L'altération du matériau parental libère du Mn^{2+} qui est ensuite oxydé sous les formes Mn^{3+} et Mn^{4+} pour former plus de 30 oxydants différents (Li et al., 2021). Dû à leurs potentiels d'oxydation élevés et à leurs grandes surfaces spécifiques, les oxydes de Mn contrôlent la distribution, le transport et la transformation d'autres éléments.

Le manganèse a des états d'oxydoréduction allant de +2 à +7 (Kabata-Pendias, 2011). Dans la solution du sol, celui-ci se présente sous l'état d'oxydoréduction Mn^{2+} et dans le sol, Mn se présente sous les états Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} (McBride, 1994). Ce sont les conditions du sol qui déterminent sa spéciation (Figure 2-2). En effet, si les conditions sont plutôt oxydantes, la disponibilité de Mn pour les plantes sera considérablement diminuée (Kabata-Pendias, 2011). À l'inverse, en condition réductrice, cette disponibilité sera élevée menant parfois à des niveaux toxiques.

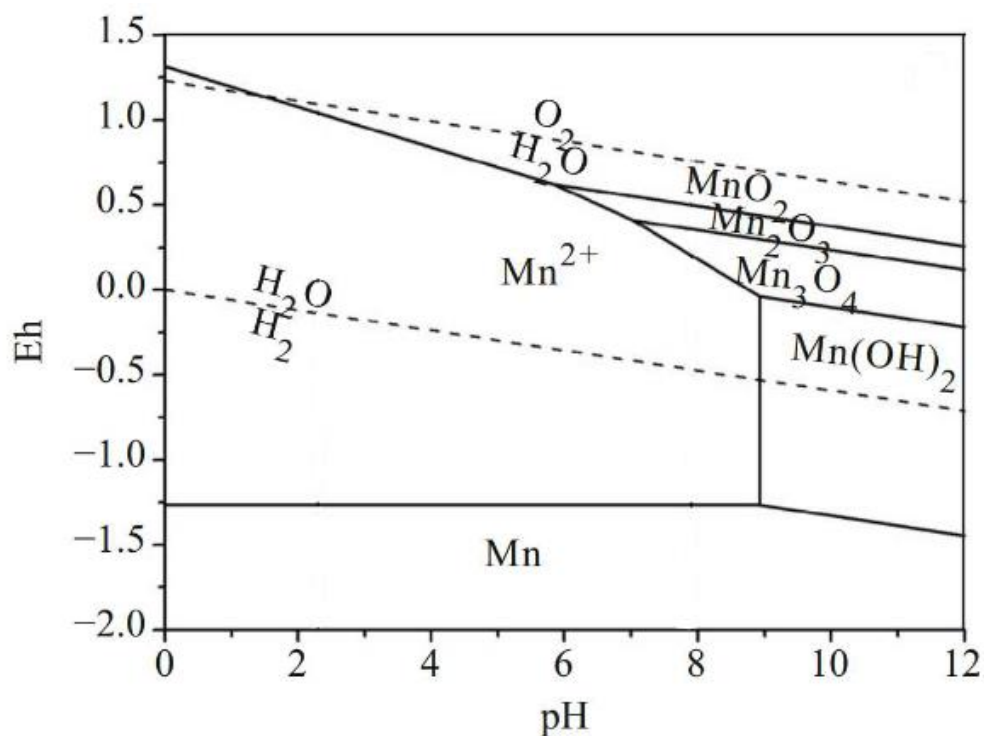


Figure 2-2 Diagramme de Pourbaix de Mn – Les lignes continues sont les limites de stabilité de Mn et les lignes discontinues représentent les limites de stabilité de $O_2 - H_2O$ et de $H_2O - H_2$ (Baoju et al., 2014)

Les oxydes de Mn ont un grand impact sur le comportement d'autres micro-nutriments. Par exemple, la réduction des oxydes de Mn a un effet sur les échanges cationiques du sol : l'activité et la lixiviation de Mn, du calcium et d'autres éléments augmentent.

La mobilité de Mn dans les sols est grandement dépendante des facteurs environnementaux comme le pH et le potentiel d'oxydoréduction. Par exemple, lorsque le pH diminue, la mobilité de Mn augmente et, avec elle, sa disponibilité pour les plantes (Watmough et al., 2007). En effet, les sols acides à pH de 5,5 ou plus bas représentent une disponibilité aux plantes excessives (Kabata-Pendias, 2011). Le manganèse soluble est impliqué principalement dans la complexation organique. Les concentrations et les flux de Mn soluble sont fortement corrélés avec ceux de COD dans les premiers horizons (Kabata-Pendias, 2011; Li et al., 2008). De plus, lorsque le pH est supérieur à 6, davantage de Mn^{2+} de la solution est transformé en oxydes de Mn stables (Trum et al., 2011a).

Le cycle d'oxydoréduction de Mn au niveau du sol se déroule selon deux types de réactions (Li et al., 2021). La première, oxydative, est à l'origine de la formation des oxydes de Mn dans le sol. Lors de l'altération du matériau parental, Mn se présente sous la forme de Mn^{2+} et s'oxyde en Mn^{4+} et Mn^{3+} . Ceux-ci reprécipitent et se concentrent rapidement dans des formes de minéraux secondaires en oxyde ou en hydroxyde de Mn. Cette première réaction peut être d'origine biologique ou non. La réaction impliquant des microorganismes est la plus importante. Ceux-ci utilisent des enzymes appelées oxydase multi-cuivre ou hémoglobine peroxydase animale. L'oxydation du Mn^{2+} par des organismes vivants peut également se produire par le biais de l'interaction avec des espèces réactives de l'oxygène générées par des bactéries ainsi que des algues phototrophes et des diatomées. Les hydroxydes et oxydes de Mn précédemment produits apparaissent à la surface de particules de sol sous la forme d'un revêtement (Kabata-Pendias, 2011). Ces revêtements sont des nodules de différents diamètres dont la croissance des couches concentriques fluctue selon la saison. La seconde réaction réduit les oxydes de Mn et libère du Mn^{2+} en solution. Cette réaction peut se faire de manière abiotique ou biotique et dépend de la température, du pH et des conditions d'oxydoréductions (Li et al., 2021).

Fonction et dynamique de Mn dans la plante

Le manganèse est un élément essentiel dans la nutrition des plantes (Kabata-Pendias, 2011). Lorsqu'il est dissous dans la solution de sol sous la forme de Mn^{2+} , il est déplacé depuis les racines jusqu'aux feuilles de l'arbre (Li et al., 2021). L'absorption de Mn par la plante est contrôlée métaboliquement (Kabata-Pendias, 2011). Il s'accumule dans les feuilles des arbres et est utilisé par le complexe du photosystème II et joue le rôle de cofacteur pour la superoxyde dismutase, une enzyme impliquée dans la détoxification de sous-produit de la photosynthèse. En outre, l'absorption de Mn semble être principalement influencée par l'âge des feuilles (Kitao et al., 2001). Bien que Mn soit facilement transporté de la racine vers les parties aériennes grâce au flux de transpiration, il n'est pas facilement acheminé à travers le phloème vers d'autres organes une fois qu'il a atteint les feuilles (Loneragan, 1988). Durant la sénescence,

Mn n'est pas réabsorbée et se retrouve, par conséquent, dans la litière des sols forestiers (Kabata-Pendias, 2011).

Les niveaux critiques de carence en Mn pour la plupart des plantes se situent entre 15 et 25 mg·kg⁻¹, tandis que la concentration toxique de Mn pour les plantes est plus variable, dépendant à la fois des facteurs liés à la plante et au sol (Kabata-Pendias, 2011). La concentration foliaire de Mn peut parfois excéder les valeurs nécessaires à la plante et peut avoir un impact sur le fonctionnement de certaines espèces d'arbres. En général, la plupart des plantes sont affectées lorsqu'elles présentent une teneur en Mn supérieure à 400 mg·kg⁻¹ dans les feuilles. Les symptômes de la toxicité du Mn varient d'une espèce végétale à l'autre mais ils comprennent souvent le plissement ou la formation de cuvettes sur les feuilles et des taches inter-nervaires de tissu chlorotique.

Recyclage de Mn dans les écosystèmes forestiers

Au niveau de l'écosystème forestier, les flux entrants de Mn sont les dépôts atmosphériques et l'altération du matériau parental (Kabata-Pendias, 2011). Les flux sortants sont liés à la lixiviation de Mn sous la rhizosphère, à Mn dissous dans les eaux de ruissellement et à l'érosion (H. Li et al., 2008). Le recyclage de Mn traite des processus de transfert et de rétention de cet élément au sein des organismes vivants. Il entre dans la biomasse *via* l'absorption racinaire, est déplacé jusqu'aux feuilles puis réintègre le sol forestier *via* la sénescence, l'écoulement de l'eau de pluie le long du tronc ou *via* le pluviollessivat (Navratil et al., 2007; Herndon et al., 2015 ; Li et al., 2008).

Une partie de Mn se trouvant dans la litière sera récupérée par la plante (Figure 2-3; Berg et al., 2015). En effet, Mn se trouvant dans la litière morte est lessivé ou lixivié et atteint les horizons plus profonds du sol. Celui-ci est mobile sous la forme de Mn²⁺ et Mn³⁺ chélatés. En parallèle, Mn va intervenir dans la décomposition de la MO (Keiluweit et al., 2015). En effet, des champignons (*e.g.* basidiomycètes) produisent une enzyme, la manganèse peroxydase, qui décompose les tissus lignifiés de la litière. Pour ce faire, l'enzyme utilise le Mn²⁺ disponible dans le milieu et libère du Mn³⁺ et Mn⁴⁺ insolubles. Enfin, celui-ci est prélevé par la végétation depuis les premiers horizons de sol (H. Li et al., 2008).

Il est important de noter que dans les sols acides, où Mn est généralement sous la forme soluble, le recyclage par la végétation se traduit par l'accumulation de Mn à la surface des sols après quelques décennies (Jobbágy & Jackson, 2004). Aussi, dans l'environnement du sol proche des racines des plantes, la réduction de MnO₂ est un facteur significatif contrôlant la mobilité du Mn (Kabata-Pendias, 2011). Enfin, ce qui limite la disponibilité de Mn aux plantes est le réservoir de Mn soluble dans les premiers horizons de sol.

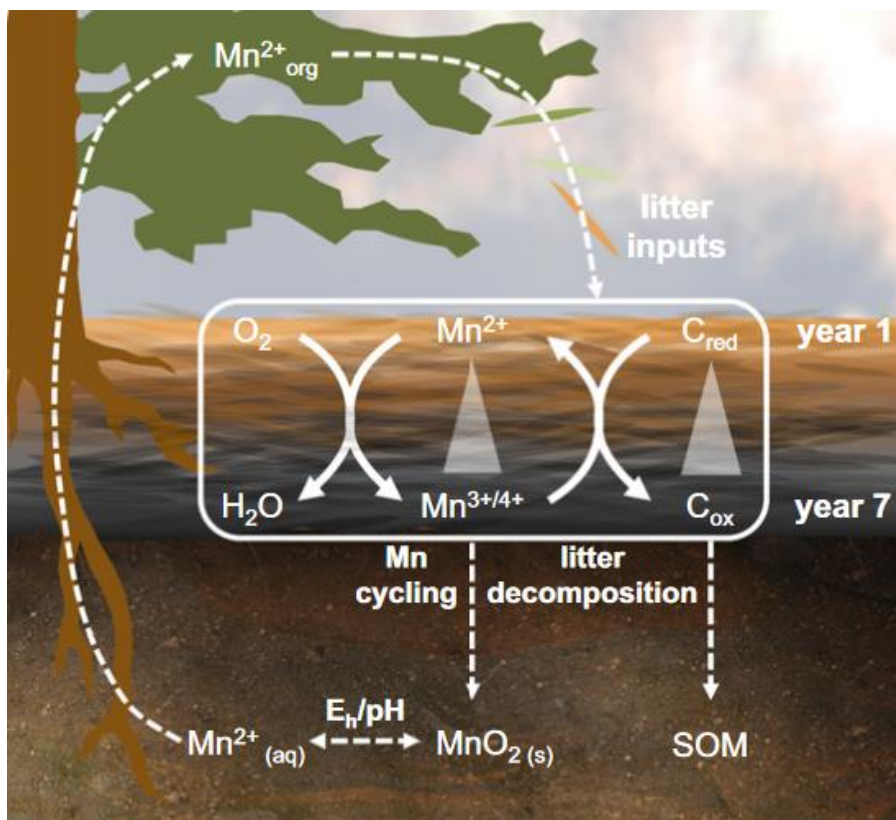


Figure 2-3 Cycle du Mn au niveau du système plante-sol (Keiluweit et al., 2015)

2.3. Influence de Mn sur la dynamique de la MOS

Le manganèse exerce un rôle important dans les environnements terrestres (Li et al., 2021). En effet, il est capable de stabiliser la MO à travers des liaisons organo-minérales. Il est également capable de la dégrader à travers des oxydations impliquant des organismes vivants ou par le biais de processus abiotiques. Les conditions environnementales influencent la dégradation ou la stabilisation de la MO.

2.3.1. Stabilisation de la MO

Les composés organiques interagissent avec les surfaces minérales *via* la formation d'agrégats ou *via* des réactions de sorption ou de coprécipitation (Figure 2-4; Li et al., 2021). En tout, ce sont sept types de réactions qui peuvent avoir lieu. La première est appelée « répartition hydrophobe » et se déroule lorsque des composés hydrophobes s'adsorbent aux oxydes de Mn. L'interaction électrostatique existant entre les oxydes de Mn et la MO est le second mécanisme qui peut exister. Ce sont les interactions les plus importantes. Étant donné leur liaison chimique faible, celles-ci sont réversibles. Lorsque le pH décroît, ces interactions augmentent. La troisième réaction, réversible, est appelée « liaison de cation ». Elle se crée car un cation, le plus souvent de valence II, contrebalance les charges négatives des surfaces minérales et de la MO qui lie ces deux composés. Un mécanisme d'adsorption peut également exister entre les groupes fonctionnels hydroxyles des oxydes de Mn et des groupes carboxyles

ou phénoliques de la MO. Cette quatrième réaction est réversible et favorisée lorsque la MO impliquée est de masse moléculaire élevée. La précipitation de Mn^{3+} ou de Mn^{4+} avec de la MO dissoute est la cinquième réaction pouvant stabiliser la MO. Les oxydes de Mn peuvent également protéger la MO en l'emprisonnant physiquement dans des micro-agrégats. Ceci est dû aux organismes qui métabolisent le Mn^{2+} ou les nouvelles couches des oxydes de Mn. Enfin, dans des conditions de pH neutre, les réactions de polymérisation stabilisent la MO physiquement (les micro et macro-agrégats sont plus grands et plus complexes) ou chimiquement (l'énergie d'activation augmente et empêche les microorganismes faisant de la respiration de les métaboliser). Les oxydes de Mn agissent donc comme un réservoir important de MO.

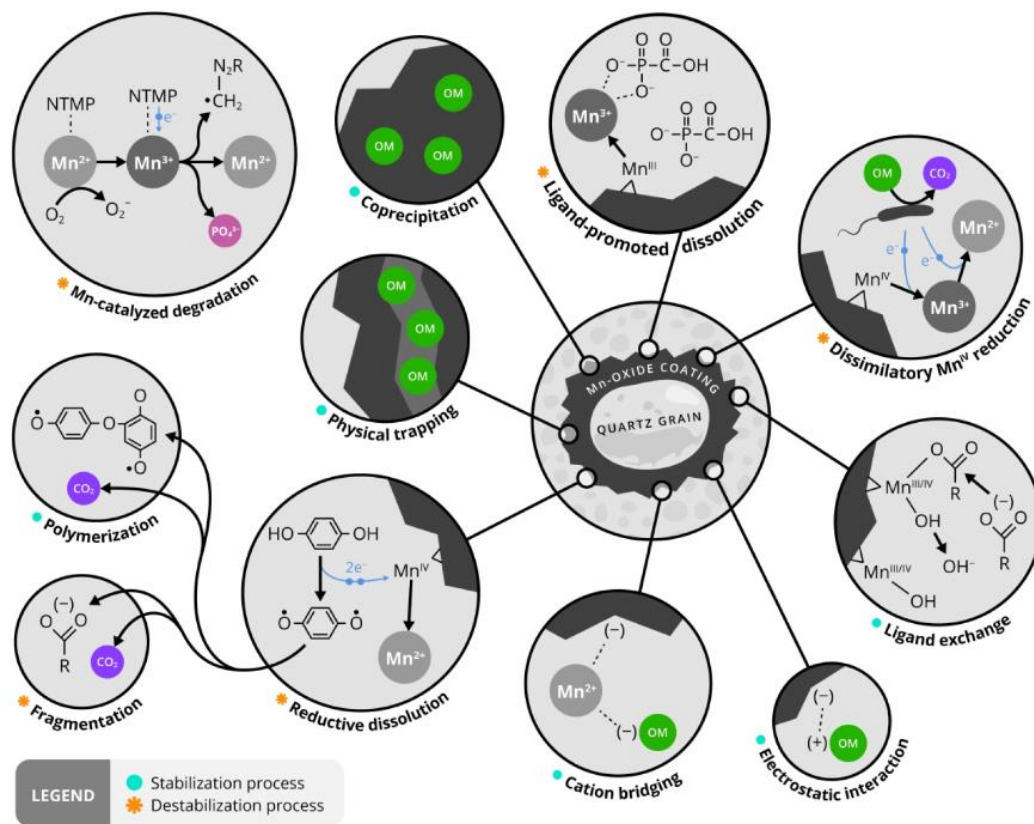


Figure 2-4 Diagramme conceptuel résumant les interactions stabilisantes et déstabilisantes entre les oxydes de Mn(III,IV) et les composés organiques. Les composés organiques sont représentés par de la matière organique (MO) non spécifiée ou par des groupes fonctionnels et/ou des composés spécifiques (Li et al., 2021).

2.3.2. Dégradation de la MO

On distingue trois mécanismes où Mn dégrade la MOS (Figure 2-4 ; Li et al., 2021).

La première catégorie de mécanisme implique les oxydes de Mn. Ceux-ci sont des constituants du sol hautement réactifs qui sont connus pour interagir avec les composés organiques et inorganiques. Ce sont d'ailleurs les oxydants naturels les plus forts présents dans les sols. Le produit final des réactions d'oxydation qui découlent de l'interaction de ces oxydants avec la MO est le CO₂. La première est appelée « réaction favorisée par les protons » dont le mécanisme est le suivant : les acides organiques sont des sources de protons qui se lient aux atomes d'oxygène et à des oxydes de Mn. Cette liaison affaiblit celles des atomes d'oxygène et de Mn menant à la dissolution des oxydes de Mn. Un autre mécanisme qui dissout les oxydes de Mn et déstabilise la MO est une réaction d'oxydoréduction appelée « dissolution réductrice » dont le mécanisme débute par le transfert d'électrons depuis la MOS aux oxydes de Mn réduisant leur état d'oxydation. Ce mécanisme peut être d'origine biotique ou non biotique. Lorsqu'elle fait intervenir des microorganismes, ceux-ci utilisent Mn⁴⁺ des oxydes de Mn comme accepteur d'électron. Grâce à cela, ils peuvent dégrader la MOS. Enfin, des ligands de la MOS peuvent complexer Mn contenu dans les oxydes de manganèse menant à sa dissolution.

La seconde catégorie de réaction fait intervenir des complexes situés dans la solution de sol composés de Mn³⁺ et de la MOS. Les ions Mn³⁺ chélatés peuvent se former par oxydation de Mn²⁺ aqueux ou par extraction de Mn³⁺ en phase solide par des ligands. Par exemple, les acides phosphoriques tels que le nitrilostris (acide méthylène phosphonique ; NTMP) forment des complexes Mn(II)-NTMP qui s'oxydent en Mn(III)-NTMP dans l'air (Nowack & Stone, 2003). Les ions Mn³⁺ extraient ensuite un électron du composé et oxydent le NTMP pour former des produits de la dégradation.

La troisième catégorie implique le cycle d'oxydoréduction de Mn²⁺ et de Mn³⁺. De manière plus précise, des champignons utilisent la manganèse peroxydase (MnP) pour oxyder Mn²⁺ en Mn³⁺ tout en dégradant la lignine contenue dans la litière. Ils peuvent également oxyder des acides gras non saturés et produire des radicaux de lipides. Ce cycle catalytique de la MnP passe par la formation successive de trois molécules (Figure 2-5 ; Hofrichter, 2002). La première, appelée « MnP ferrique », se situe au début du cycle. Celle-ci est oxydée par une molécule de H₂O₂ ou d'un peroxyde organique ce qui entraîne la formation de la seconde molécule appelée « composé MnP I » et d'une molécule de H₂O ou d'un alcool. « MnP ferrique » est ensuite réduit en « composé MnP II » par l'ion Mn²⁺ monochélaté qui est oxydée pour donner Mn³⁺. Une seconde réduction du composé II se déroule de manière similaire et un autre Mn³⁺ est formé à partir de Mn²⁺, ce qui conduit à la génération de l'enzyme initiale et à la libération d'une nouvelle molécule d'eau. Les ions Mn³⁺ formés sont stabilisés par des acides organiques tels que l'oxalate et agissent à leur tour comme des médiateurs redox diffusibles et de faible masse moléculaire qui attaquent les molécules organiques de manière non spécifique par l'intermédiaire de l'hydrogène et de l'abstraction d'un électron (Hatakka, 2001).

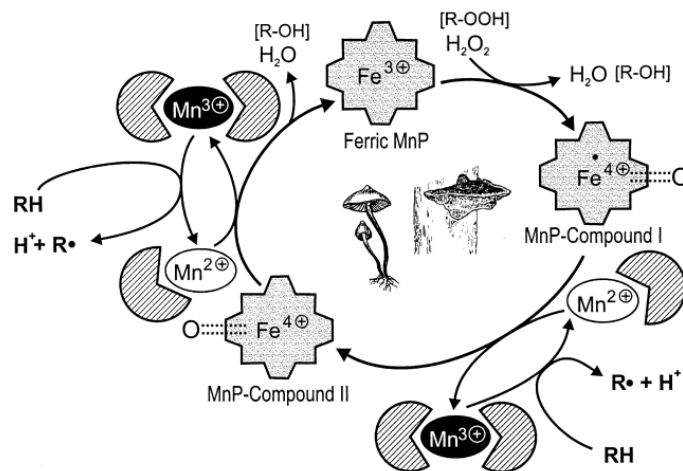


Figure 2-5 Le cycle catalytique de la Mn peroxidase (MnP) (Hofrichter, 2002)

2.3.3. Facteurs intrinsèques et environnementaux influençant les interactions du manganèse avec la matière organique

Cinq caractéristiques des oxydes de Mn influencent la capacité d'adsorption de la MO et de son efficacité d'oxydation (Birkner & Navrotsky, 2017). Tout d'abord, il y a la surface spécifique des oxydes de Mn. Par exemple, une surface spécifique élevée et une structure cristalline désordonnée des oxydes de Mn a pour conséquence une plus grande réactivité (Li et al., 2021). Ensuite, les oxydes de Mn possèdent différents types de sites réactifs de surface en différentes abondances (Q. Wang et al., 2019). Ces types de sites contiennent par exemple des groupements contenant de l'oxygène simplement ou doublement coordonnés non saturés, ce qui leur attribue la plus grande partie de la charge de surface. Dès lors, ils dominent les réactions de transfert d'électrons ce qui a pour conséquence une augmentation de la capacité d'adsorption des MO sur les oxydes de Mn (Villalobos et al., 2014; Villalobos et al., 2003). Le potentiel d'oxydoréduction standard (E°) des oxydes de Mn est la troisième caractéristique. Les oxydes de Mn de valence III et IV ont les E° les plus élevés des minéraux naturels et ont, dès lors, une plus grande capacité pour oxyder des composés organiques (Y. Wang & Stone, 2006). La structure, la phase de transformation et la morphologie régulent également la réactivité oxydante des oxydes de Mn (Li et al., 2021). Enfin, les réactions entre les oxydes de Mn et les composés organiques induisent des changements structuraux qui diminuent leurs réactivités (Balgooyen et al., 2017).

Le type de groupes fonctionnels de la MO exercent également un contrôle important sur leurs adsorptions au niveau de la surface des minéraux (Li et al., 2021). Les affinités que les groupes fonctionnels ont sur les ions métalliques décroît selon l'ordre suivant : $-O^- > -NH_2 > -N = N > COO^- > -C=O$ (Sparks et al., 2022). De plus, la position de ces groupes fonctionnels influence la réaction (Li et al., 2021).

Les facteurs environnementaux qui influencent les interactions organo-minérales sont de différentes origines. Tout d'abord, le pH du sol et de la solution de sol joue un rôle crucial au niveau des charges de surface des minéraux et de la MO (Sparks et al., 2022). Ceci influence les

mécanismes d'adsorption, de potentiel d'oxydoréduction des oxydes de Mn et donc régule les interactions entre ces deux composés. En général, l'adsorption de la MOS diminue lorsque le pH augmente (Luther et al., 2018). Ensuite, les conditions d'oxydoréduction contrôlent les phases mais aussi la réactivité des oxydes de Mn (Spiro et al., 2010). Par exemple, dans des conditions oxydantes, le Mn^{2+} produit par le mécanisme de « dissolution réductrice » peut être réadsorbé sur la surface d'un oxyde de Mn pour être transformé en Mn^{4+} accélérant la dégradation de la MO (Ma et al., 2020). Les oxydes de Mn peuvent aussi dégrader la MOS bien que les mécanismes impliqués soient différents de ceux en conditions aérobies. Ensuite, le rapport molaire du carbone et de Mn détermine la capacité de complexation des oxydes de Mn (Stuckey et al., 2018). Par exemple, lorsque le rapport molaire du carbone et de Mn augmente, il y a une augmentation du COD qui s'adsorbent aux oxydes de Mn. Enfin, les propriétés de surface des oxydes de Mn sont modifiées par la présence de cations ou de la MO déjà adsorbés (Chorover & Amistadi, 2001). Par exemple, la présence des cations bivalents calcium et Mn peut contrebalancer les charges négatives des surfaces des minéraux et ainsi favoriser la complexation de la MO.

3. Objectifs et démarche

Il est nécessaire de mieux comprendre le rôle joué par Mn apporté par les pluviollessivats sur la décomposition de la MOS dans le contexte du stockage du carbone dans les sols des écosystèmes forestiers. Dès lors, l'objectif du mémoire est d'évaluer l'influence de Mn apporté par les pluviollessivats sur la décomposition de la MO des sols forestiers.

Pour répondre à cet objectif, une expérience d'incubation de 45 jours a été réalisée sur trois types de substrats différents composés respectivement d'échantillons d'un horizons OL, d'échantillons d'un horizons A et des deux types d'échantillons (Figure 3-1). Chaque substrat a été soumis à quatre modalités différentes portant les noms « solution témoin », « solution de Mn », « solution concentrée en Mn » et « pluviollessivat ». Ces modalités font référence à une solution d'eau pure, à une solution de Mn, à une seconde solution de Mn 10 fois plus concentrée et à du pluviollessivat. Une analyse des concentrations de CO₂ et de O₂ a été réalisée deux fois par semaine afin de suivre l'évolution des volumes de ces molécules dans les réacteurs utilisés pour l'expérience d'incubation. De plus, une analyse du carbone organique et de l'azote total dissous (COD ; ATD) a été réalisée en fin d'expérience pour évaluer la production de MO dissoute.

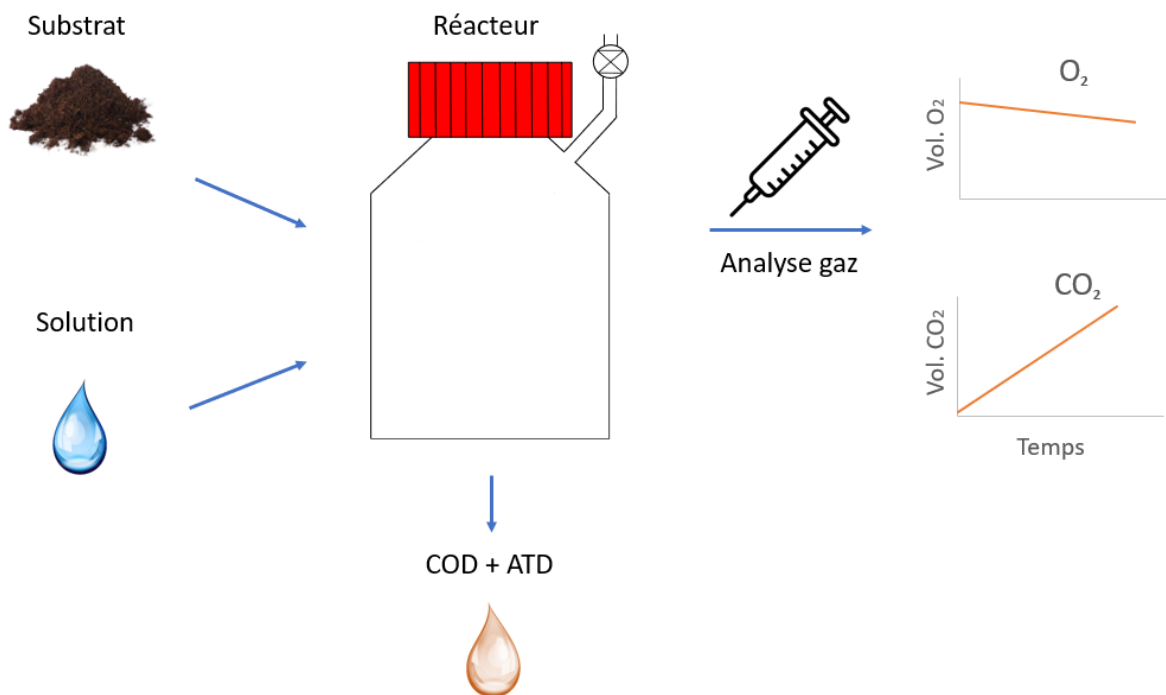


Figure 3-1 Schéma récapitulatif de la démarche

4. Matériels et méthodes

4.1. Site d'étude

Les échantillons de sol de l'expérience d'incubation ont été prélevés dans le bois de Lauzelle (Louvain-la-Neuve, Figure 4-1). Le site est caractérisé par un climat tempéré humide. La température et les précipitations moyennes annuelles sont respectivement de 9,4 °C et de 835 mm (Li et al., 2020). La pente de la zone échantillonnée est entre 27 et 58 % (Service public de Wallonie, 2014). L'altitude du site étudiée est de 92 m.

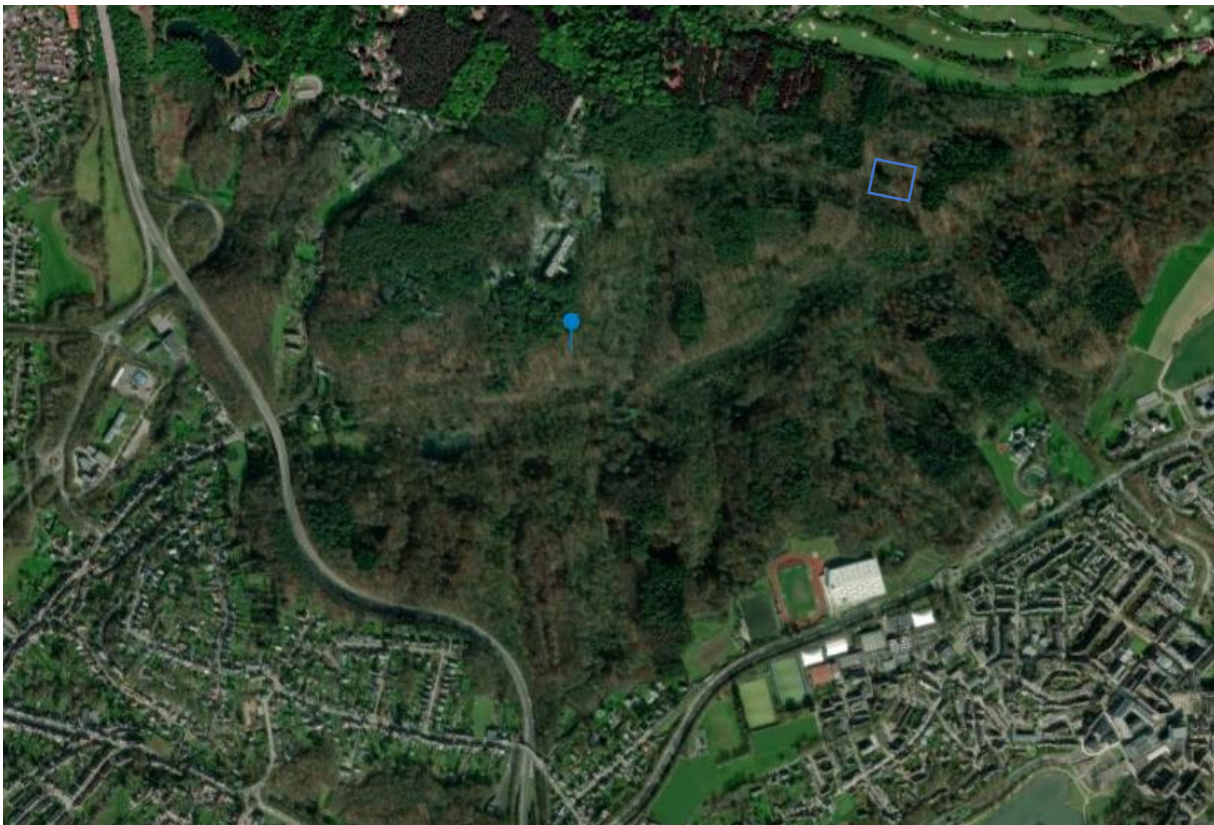


Figure 4-1 Lieux d'échantillonnage : le point bleu est le lieu où a été prélevé les échantillons de l'horizon minéral et organo-minéral. Le carré bleu représente le lieu d'échantillonnage du pluviomètre (placette de l'ICP Forests ; réseau de surveillance de suivi forestier européen)

Au niveau géologique, le bois de Lauzelle se situe dans la région limoneuse brabançonne. Le matériau parental sur lequel celui-ci s'est développé est une formation de sables fins (Formation de Sint-Huibrechts-Hern ; SHH ; Herbosch & Blockmans, 2005). La formation de ce matériau parental est dû à un dépôt de sable marin datant du début du Luthétien. Il s'est déposé sur le massif du Brabant, lui-même formé il y a 500 millions d'années.

Le sol du site d'étude est caractérisé par un Podzol. Il est limono-sableux à drainage favorable (Service public de Wallonie, 2022). Le développement de profil est un horizon B structural. Le matériel parental est meuble devenant plus lourd en profondeur (sigle *Lbay*).

4.2. Échantillonnage et préparation des échantillons

4.2.1. Échantillons utilisés comme substrat de l'expérience d'incubation

Environ 20 L d'échantillons de l'horizon OL et de l'horizon A ont été prélevés le 11 octobre 2023. Pour les échantillons de l'horizon OL, le prélèvement s'est fait à la main avec des gants en nitrile sur une épaisseur de maximum 5 cm. Pour les échantillons de l'horizon A, le prélèvement s'est fait à l'aide d'une bêche sur une épaisseur de maximum 5 cm. Après prélèvement, les échantillons des deux horizons ont été homogénéisés.

Les échantillons ont été tamisés à 2 mm. Pour les échantillons de l'horizon OL, tout objet n'étant pas des feuilles d'arbres a été retiré. De plus, lorsque les feuilles d'arbres étaient encore complètes, celles-ci ont été fragmentées. Les échantillons ont été entreposés dans une salle de séchage à 25 °C (EFOR, UCLouvain).

La teneur en eau massique, la capacité au champ (CC), la teneur en Mn, carbone et azote total, le pH, le COD et le ATD et le volume minimal de solution à ajouter ont été mesurés pour chacun des échantillons de l'horizon OL et A.

Concernant la mesure de la teneur en eau massique, des échantillons de référence de l'horizon OL ont été broyés (Figure 4-2). Des échantillons de feuilles fraîches provenant de chênes pédonculés ont été utilisées pour la mesure de la CC de l'horizon OL. Les analyses de la teneur en Mn, carbone et azote total ont nécessité le broyage des échantillons de références des deux horizons. Les échantillons d'horizon OL ont été broyés par un broyeur à végétaux (FossTM Cyclotec 1093) et ceux de l'horizon A par à un broyeur à sol (Retsch[®] Vibratory Disc Mill RS 200).

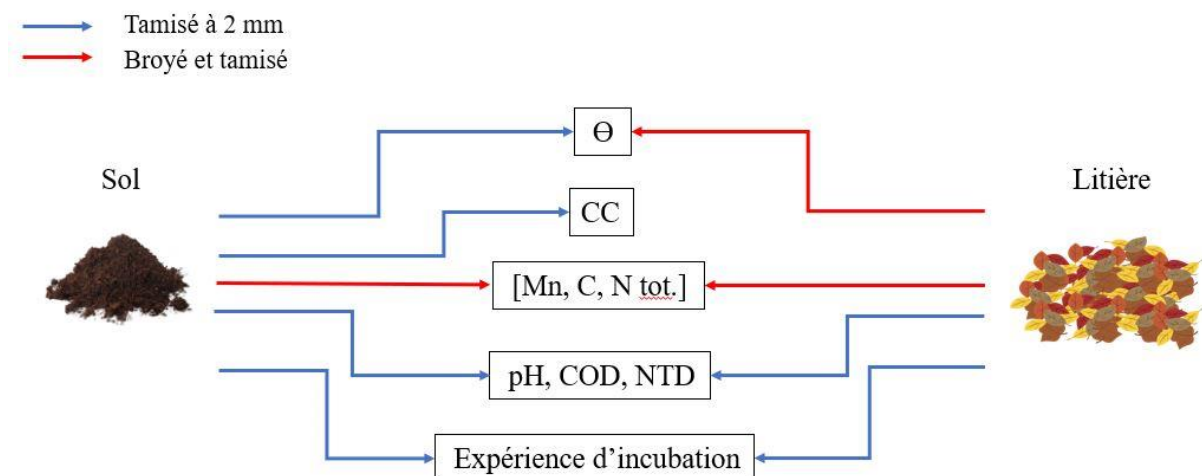


Figure 4-2 Préparation des échantillons aux différentes analyses. Θ (teneur en eau massique), CC (capacité au champ), [Mn, C, N tot.] (teneur en Mn, carbone et azote total), COD (carbone organique dissous) et ATD (azote total dissous).

4.2.2. Échantillon utilisé comme solution de l'expérience d'incubation

Le pluviollessivat a été collecté sous un peuplement de hêtre commun dans la placette ICP Forests du bois de Lauzelle (Louvain-la-Neuve). Le pH, le COD et le ATD ont été déterminés sur cet échantillon. Avant la mesure de COD et de ATD, 0,44 mL de solution de HNO₃ concentrée à 65 % a été ajouté à 40 mL de pluviollessivat.

4.3. Caractérisation des échantillons avant l'expérience d'incubation

4.3.1. Échantillons utilisés comme substrat

Les mesures de la teneur en eau massique, de la CC, de la teneur en Mn, carbone et azote total, du pH et du volume minimal de solution ont été réalisées sur des échantillons de référence des substrats utilisés lors de l'expérience d'incubation.

Teneur en eau massique

La teneur en eau massique désigne le volume d'eau contenu dans un échantillon par unité de masse sèche. Celle-ci a été calculée par gravimétrie. Chaque mesure de teneur en eau a été réalisée en triplicat.

La masse de la tare de récipients en verre, préalablement stockés dans un dessiccateur, a été mesurée. 1 g de matériel (horizon OL ou A) a été disposé dans les récipients en verre. L'ensemble des récipients ont été portés à une étuve à 105 °C (VWR® VENTI-Line®). Après minimum 8 h, les échantillons ont été retirés de l'étuve et pesés à nouveau.

La teneur en eau des échantillons a été calculée *via* la relation suivante :

$$\theta = \frac{m_{frais} - m_{sec}}{m_{sec}}$$

Avec :

- θ : teneur en eau massique ($m_{L'eau} \cdot g_{sec}^{-1}$)
- m_{frais} : masse de l'échantillon frais (g)
- m_{sec} : masse de l'échantillon sec (g)

Capacité au champ

Vues les différences de propriétés physiques existantes entre les deux horizons, la CC a été réalisée avec deux méthodes différentes. Pour ce travail, la capacité au champ des échantillons de l'horizon OL a été calculée en mesurant la teneur en eau massique de feuilles fraîches de chêne pédonculé.

La capacité au champ de l'horizon A, exprimée en volume d'eau par masse d'échantillon sec, a été mesurée par gravimétrie. Chaque mesure de CC a été réalisée en triplicat. Deux bacs en plastique ont été utilisés pour cette mesure. Ceux-ci ont tous les deux été remplis préalablement de sable.

Le premier a été utilisé pour amener les échantillons à saturation. Pour ce faire, de l'eau déminéralisée a été versée dans le bac en plastique jusqu'à obtenir un niveau d'eau dépassant légèrement le niveau de sable. Une plaque en métal percée et une toile de nylon à maille de 50 μm (Prosep®) ont été pesés. Ensuite, les échantillons ont été mis sur la plaque et la toile de nylon. L'ensemble a été mis dans le bac en plastique recouvert par un couvercle pour une durée de 24 h.

Le second bac en plastique a été utilisé pour le drainage. Pour ce faire, les échantillons, préalablement portés à saturation, ont été disposés dans celui-ci avec un couvercle. Après 48 h, les échantillons ont été pesés.

La CC des échantillons de sol a été calculé selon la relation suivante :

$$\theta_{cc} = \frac{m_{\text{éch. drainé}} - m_{\text{éch. sec}}}{m_{\text{éch. sec}}}$$

Avec :

- θ_{cc} : teneur en eau à la capacité au champ ($\text{mL}_{\text{eau}} \cdot \text{g}_{\text{sec}}^{-1}$)
- $m_{\text{éch. drainé}}$: masse de l'échantillon après 48 heures de drainage (g)
- $m_{\text{éch. sec}}$: masse de l'échantillon sec (g)

Teneur en manganèse dans les substrats

La teneur en Mn des échantillons des deux horizons a été déterminée après une étape de préparation constituée d'une d'attaque acide. Cette étape se déroule en salle blanche ISO 5 (ELI, UCLouvain). Pour celle-ci, 100 mg des échantillons des horizons OL et A sol ont été attaqués par l'acide dans des flacons en téflon de 7 mL (Savillex Purillexr PFA Vial). Pour chaque type d'échantillon, un blanc a été considéré pour les analyses. De plus, un échantillon de référence (lichens IAEA-336) a été analysé.

Ces attaques acides se déroulent en cinq étapes. Tout d'abord, 1 mL d'eau oxygénée est ajoutée aux échantillons. Ceux-ci sont ensuite dégazés pendant minimum 12 h et évaporés jusqu'au séchage complet. Deuxièmement, 1 mL d'eau régale composée de 0,8 mL de HCl concentrée à 30 % et 0,2 mL de HNO₃ concentrée à 65 % ont été ajoutés aux échantillons. Ceux-ci ont été ensuite chauffés à 90 °C pendant 24 h sur une plaque chauffante puis évaporés à 40 °C. Ensuite, 1 mL de HNO₃ concentré à 65 % est ajouté aux échantillons. Ceux-ci ont ensuite été chauffés à 90 °C pendant 24 h. Par après, 11 mL d'eau déminéralisée (milliQ®) a été ajouté aux échantillons. Enfin, 1 mL de la solution précédente a été diluée avec 9 mL de HNO₃ concentré à 2 % dans un deuxième tube en plastique de 15 mL. Après l'addition d'acide et de l'eau

oxygénée, les échantillons ont été homogénéisés par ultrason à trois reprises pendant 3 min. Cette mesure de concentration en Mn a été réalisée par la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, iCAP™ Q ICP-MS).

Le blanc représentant 0,0003 % de la valeur la plus faible, il n'y a donc pas eu de contamination pendant la procédure de préparation des échantillons. Le recouvrement de l'échantillon de référence (rapport entre les concentrations mesurées dans l'échantillon de référence et la valeur certifiée) est de 93,3 %. Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont calculées sur base de la moyenne et de l'écart type des blancs de l'appareil. La LD est de 0,0164 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ et la LQ vaut 0,0049 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Toutes les concentrations sont supérieures à la limite de détection.

Concentration en carbone et en azote total

Les concentrations en carbone et en azote total sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse. Cette grandeur est mesurée par un analyseur élémentaire (Elementar vario EL cube®) avec trois réplicats. Pour ce faire, les échantillons ont été disposés dans des feuilles d'étain en éliminant l'air. Ensuite, ceux-ci ont été introduits dans l'analyseur.

pH

Pour déterminer le pH de l'horizon OL, les échantillons ont été mélangés à un volume d'eau quatre fois supérieur à celui de la litière (Sjörs, 1959). Après 24 h à température ambiante, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (WTW InoLab® pH 720) préalablement calibré avec des solutions standards de pH 4 et 7. Cette mesure a été réalisée en triplicat.

Pour l'horizon A, 5 grammes de de l'horizon A a d'abord été ajoutés à 25 mL d'eau déminéralisée (milliQ®). Ces deux solutions sont mélangées par agitation pendant 1 h par intervalle de 20 min. La mesure du pH est réalisée à l'aide du pH-mètre. Cette mesure a été réalisée avec trois réplicats.

Volume de solution à ajouter

Afin que les échantillons soient exposés de manière homogène aux différentes conditions d'expérience prévues, un volume minimal de solution à ajouter a été calculée. Ce volume minimal a été utilisé comme volume de solution à ajouter aux substrats. Cette mesure s'est faite visuellement.

Pour ce faire, des échantillons des deux substrats ont été amenés à différents niveaux de teneur en eau massique dans des erlenmeyers de 1 L. Le calcul de cette grandeur suit la relation suivante :

$$\theta \text{ désirée} = \% \text{ CC désirée} \cdot \theta \text{ cc}$$

Avec :

- $\theta \text{ désirée}$: teneur en eau massique désirée du substrat ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
- $\% \text{ CC désirée}$: pourcentage à la CC désirée (%)
- $\theta \text{ cc}$: teneur en eau massique à la capacité au champ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)

Ensuite, les masses prévues des horizons pour l'expérience d'incubation ont été ajoutées aux erlenmeyers. Un volume d'eau déminéralisée a été ajouté afin de les amener à la teneur en eau massique désirée suivant la relation :

$$\text{Vol. solution ajouté} = m_{\text{éch. sec}} \cdot (\theta_{\text{désirée}} - \theta_{\text{initiale}})$$

Avec :

- Vol. de solution ajouté (mL)
- $m_{\text{éch. sec}}$: masse échantillon sec (g)
- $\theta_{\text{désirée}}$: teneur en eau massique désirée ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
- θ_{initiale} : teneur en eau massique initiale ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)

Après l'ajout de l'eau déminéralisée dans les différents erlenmeyers, ceux-ci ont été refermés par une membrane plastique (Parafilm® M). Ils ont ensuite été laissés reposés pendant 8 h. Une analyse visuelle a permis de choisir le volume minimal de solution à ajouter lors de l'expérience d'incubation.

4.3.2. Échantillons utilisés comme solution

pH

La mesure du pH a été réalisée directement dans les échantillons de pluviollessivat à l'aide du pH mètre décrit précédemment.

Concentration en carbone organique et azote total dissous

Les concentrations en COD et en ATD ont été mesurées par combustion catalytique à 680 °C à l'aide d'un analyseur TOC-L (Shimadzu, Japon).

Les analyses montrent que les mesures du blanc de COD et de ATD représentent 0,94 % et 1,06 % de la plus petite concentration mesurée par l'analyseur. Dès lors, les valeurs de COD et de ATD ont été soustraites à cette valeur du blanc.

4.4. Expérience d'incubation

La mesure de la décomposition de MO a été réalisée grâce à une expérience d'incubation. Celle-ci permet d'évaluer l'évolution temporelle du processus de minéralisation de MO de substrats. Pour exprimer cette grandeur, les unités « $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{C}_{\text{org}}}^{-1}$ » est habituellement utilisée (Baldock & Nelson, 2000). Cette expérience a été effectuée dans les laboratoires de l'unité Génie Biologique de l'UCLouvain.

4.4.1. Modalités et paramètres de l'expérience

Un des substrats est constitué d'échantillons de sol provenant de l'horizon organique OL (substrat « litière »), un autre substrat est composé de l'horizon organo-minéral A (substrat « sol ») et le troisième substrat est composé d'échantillons de sol des deux horizons précédemment cités (substrat « mélange »). Quatre solutions différentes ont été ajoutées à ces substrats : de l'eau pure (« solution témoin »), du pluviollessivat (« pluviollessivat »), une solution de MnSO_4 (« solution de Mn ») et une autre solution de MnSO_4 10 fois plus concentrée (« solution concentrée en Mn »). Cette expérience a été réalisée en triplicat (Figure 4-3).



Figure 4-3 Modalités de l'expérience d'incubation

La température a été fixée à 21 ± 1 °C pour une période d'incubation de 45 jours. Le volume des réacteurs utilisés est de 1 L (Schott DURAN®). Les substrats n'ont pas eu de contact direct avec la lumière du soleil. Les masses des échantillons de l'horizon A sont respectivement de 20 et de 10 g pour les modalités « sol » et « mélange » (Figure 4-4). La masse des échantillons de l'horizon OL est de 1 g pour les modalités « litière » et « mélange ». Le volume de solution ajouté est respectivement de 12,1, 0,8 et 6 mL. Pour l'horizon A, ce volume ajouté correspond à une teneur en eau volumique de 0,81 qui est une valeur plus élevée que les valeurs enregistrées dans des forêts méditerranéennes et tempérées humides (Molina et al., 2019 ; Niu et al., 2023). Cette teneur en eau a été choisie pour pouvoir s'assurer que les solutions ajoutées humidifient de manière homogène les échantillons. C'est également le cas pour l'horizon OL où le volume ajouté de solution correspond à une valeur de teneur en eau volumique de 0,032.

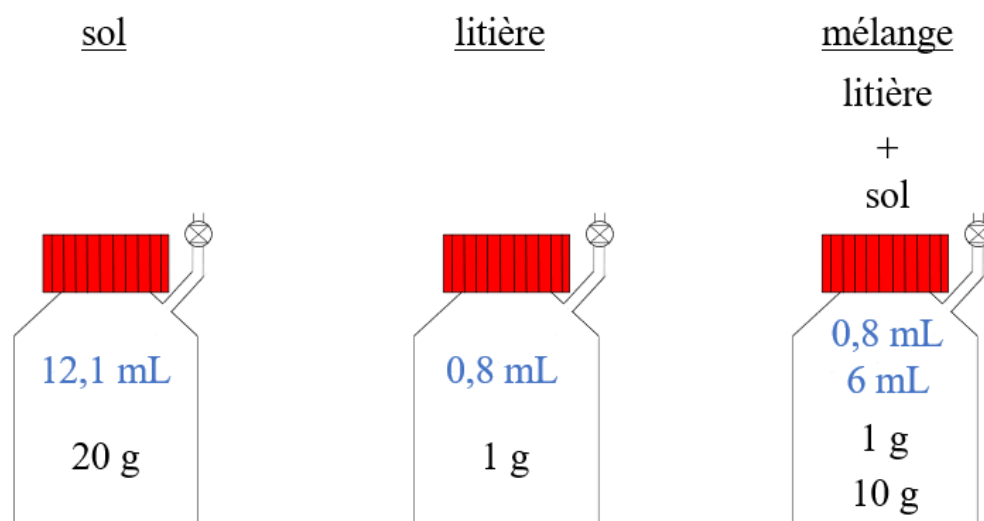


Figure 4-4 Paramètres de l'expérience d'incubation - en bleu : volume de solution ajoutée - en noir : masse des substrats

4.4.2. Préparation et lancement de l'expérience d'incubation

Préparation des solutions

De l'eau déminéralisée (milliQ®) a été utilisée pour la modalité « solution témoin ». Le pluviollessivat précédemment prélevé a été utilisé pour la seconde modalité. Pour les modalités « solution de Mn » et « solution concentrée en Mn », deux solutions de MnSO_4 de $0,001 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $0,01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été préparées. Ces concentrations ont été choisies sur base de la concentration médiane de Mn d'un pluviollessivat de chêne.

Méthodes d'ajout des solutions aux substrats

Après avoir testé l'étanchéité des réacteurs, les solutions et les substrats ont y été ajoutés. Selon le type de substrat, une méthode différente a été employée. En effet, pour les échantillons de l'horizon OL, l'utilisation d'un pulvérisateur a été nécessaire afin de s'assurer que les feuilles aient bien reçu le traitement de manière homogène. Dès lors, ces échantillons ont été ajoutés avant la solution de la modalité. Pour les échantillons de l'horizon A, la solution de la modalité a été ajoutée dans le réacteur avant d'y ajouter les échantillons. De plus, une mesure de la masse des réacteurs à vide, après l'ajout des échantillons et après l'ajout des solutions a été réalisée.

4.5. Analyses effectuées lors de l'expérience d'incubation

Composition en CO₂ et O₂

La mesure de la pression absolue mesurée à l'aide d'un manomètre d'une précision de 0,1 mbar (UNIK 5000 – General Electric®) a été faite avant et après un prélèvement d'air contenu dans l'espace tête du réacteur. Ces échantillons d'air ont été prélevés à l'aide de seringues munies d'une vanne Luer-Lock à trois vannes. Une dernière mesure de pression intervient lorsqu'un volume d'air sans CO₂ (Air comprimé – Air Liquide®) a été introduit. L'heure à laquelle l'analyse a été réalisée est relevée ainsi que la date, la pression atmosphérique et la température. Cette analyse a été effectuée deux fois par semaine.

Une analyse chromatographique en phase gazeuse a été effectuée sur les échantillons d'air contenus dans les seringues pendant toute la durée de l'expérience d'incubation. Les échantillons ont été analysés grâce à l'utilisation du compact GC TCD-TCD de Global Analyser Solutions (Interscience, Louvain-la-Neuve).

Grâce aux mesures de température et de pression effectuées lors des prélèvements d'échantillons d'air, le volume total de gaz en conditions normales de température et de pression (CNTP) contenu dans les réacteurs a été calculé via la loi des gaz parfaits :

$$V (NTP) = \frac{P (exp.) * V (exp.) * T (NTP)}{T (exp.) * P (NTP)}$$

Avec :

- V (NTP) : volume total en CNTP contenu dans le réacteur (mL)
- P (exp.) : pression lue au manomètre (mbar)
- V (exp.) : volume du réacteur considéré (mL)
- T (NTP) : température en CNTP (273,15 K)
- T (exp.) : température lue au thermomètre lors de l'analyse (K)
- P (NTP) : pression atmosphérique en CNTP (1013,25 mbar)

Les résultats des analyses chromatographiques en phase gazeuse permettent, quant à elles, de connaître la composition du gaz. Dès lors, le volume de production ou de consommation cumulé contenu dans les réacteurs des molécules de O₂, N₂, CH₄, CO₂ et H₂O a pu être calculé. Ce travail se focalise sur la production et la consommation cumulée de CO₂ et O₂. Par conséquent, les données ont été converties en masse de CO₂ produit cumulé et en masse de O₂ consommé cumulé par unité de masse de carbone organique contenu dans le réacteur considéré. Cette conversion a été faite *via* la relation suivante :

$$m_{CO_2/O_2} = \frac{V_{CO_2/O_2}(NTP) \times M_{CO_2/O_2} \times P(NTP)}{R \times T(NTP) \times 1000 \times m_{C\ org}}$$

Avec :

- m_{CO_2/O_2} : masse de CO₂ produit ou d'O₂ consommé cumulée par masse de carbone organique (g CO₂/O₂·g C_{org}⁻¹)
- $V_{CO_2/O_2}(NTP)$: volume de CO₂ produit ou d'O₂ consommé cumulée par réacteur (mL·réacteur⁻¹)
- M_{CO_2/O_2} : masse molaire de CO₂ ou de O₂ (g·mol⁻¹)
- $P(NTP)$: Pression atmosphérique en CNTP (1 atm)
- R : constante universelle des gaz parfaits (0,08206 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)
- $T(NTP)$: température en CNTP (273,15 K)
- $m_{C\ org}$: masse de carbone organique du réacteur considéré (g C_{org}·réacteur⁻¹)

Enfin, pour comparer le substrat « mélange » avec un substrat « fictif », rassemblant les contributions de production de CO₂ des substrats « litière » et « sol », la masse de CO₂ produit cumulé par masse de carbone organique a été calculé via la relation suivante :

$$CO_{2" fictif"} = \frac{Vol_{CO_2\ lit.+ \frac{1}{2} sol} \times M_{CO_2}}{R \times T_{0^\circ C} \times 1000 \times m_{C\ org\ lit.+ \frac{1}{2} sol}}$$

Avec :

- $CO_{2" fictif"}$: masse de CO₂ produit cumulé du substrat « fictif » par masse de carbone organique (mg_{CO₂}·g C_{org}⁻¹)
- $Vol_{CO_2\ lit.+ \frac{1}{2} sol}$: somme du volume cumulé de CO₂ produit du substrat « litière » et de la moitié de celui du substrat « sol » (mL·réacteur⁻¹)
- M_{CO_2} : masse molaire du CO₂ (g·mol⁻¹)
- R : constante universelle des gaz parfaits (atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)
- $T_{0^\circ C}$: température à 0°C (K)
- $m_{C\ org\ lit.+ \frac{1}{2} sol}$: somme de la masse de carbone organique du substrat « litière » et de la moitié de celle du substrat « sol » (g C_{org}·réacteur⁻¹)

Quotient respiratoire

Le quotient respiratoire (QR) a été calculé sur base des volumes produits en CO₂ et O₂ lors de chaque mesure effectuée. Il suit la relation suivante :

$$QR_t = \frac{V_{CO_2}(NTP)}{V_{O_2}(NTP)}$$

Avec :

- QR_t : quotient respiratoire au temps t
- V_{CO₂}(NTP) : volume en CNTP produit cumulé de CO₂ au temps t (mL)
- V_{O₂}(NTP) : volume en CNTP consommé cumulé d'O₂ au temps t (mL)

4.6. Caractérisation des échantillons après l'expérience d'incubation

Après l'expérience d'incubation, de nouvelles mesures de COD et le ATD ont été réalisées sur les substrats utilisés lors de l'expérience d'incubation. Cette analyse a également été menée sur 3 réacteurs pour chacun des substrats « sol », « litière » et « mélange » avant reçu une même quantité de substrats que ceux utilisés pour l'expérience d'incubation. Ces substrats proviennent du même échantillonnage. Entre-temps, ceux-ci ont été conditionnés sous 4 °C. La solution ajoutée à ces substrats était de l'eau pure. Les valeurs obtenues de COD et de ATD liés à ces réacteurs a permis de connaître la production de COD et de ATD des réacteurs ayant subis l'expérience d'incubation via une soustraction des données de concentrations.

Pour réaliser cette mesure, l'extraction de la MO des substrats est nécessaire. Pour ce faire, 10, 197 et 108 mL et d'une solution de CaCl₂ concentrée à 0,01 M ont été respectivement ajoutés dans les réacteurs contenant les substrats « litière », « sol » et « mélange ». Les réacteurs ont ensuite été disposés sur une plaque agitatrice pendant 2 h réglée à 110 rpm pour homogénéiser la solution. Par après, le contenu de chaque réacteur a été centrifugé à 3300 rpm pendant 10 min. Après cette période de temps, le surnageant a d'abord été filtré sur papier Whatman® puis filtrée à 0,45 µm à l'aide d'un système de filtration relié à une trompe à eau. Pour obtenir un volume suffisamment élevé pour l'appareil de mesure, les échantillons de la modalité « litière » ont été dilués 42 fois. Enfin, les concentrations en COD et en ATD ont été mesurées par combustion catalytique à 680 °C à l'aide d'un analyseur TOC-L (Shimadzu, Japon).

Lors de la procédure de mesure du COD, la mesure de concentration du blanc représente 1,35 % de la plus petite concentration en COD mesurée par l'analyseur. Dès lors, les valeurs de COD analysées ont été soustraites à la valeur du blanc. Ceci a aussi été fait avec la mesure de ATD car la valeur de concentration du blanc représente 0,71 % de la plus petite concentration mesurée. En outre, quatre valeurs de ATD ont dû être retirées car elles constituaient des valeurs

aberrantes. Dès lors, un des réplicats des modalités « sol – eau pure », « mélange – eau pure », « litière – eau pure » et « litière – pluviolessivat » n'a pas été considéré dans cette étude.

Le substrat « fictif » reprenant les contributions du substrat « sol » et de la « litière » a été calculé en utilisant cette relation :

$$COD/ATD_{\text{fictif}} = \frac{m_{COD/ATD \text{ lit.} + \frac{1}{2} \text{ sol}}}{m_{COD_{org.}/ATD_{tot.} \text{ lit.} + \frac{1}{2} \text{ sol}}}$$

Avec :

- COD/ATD_{fictif} : masse de COD ou de ATD produit du substrat « fictif » par masse de carbone organique ou d'azote total ($mg_C \cdot g \text{ C}_{org}^{-1}$) ou ($mg_N \cdot g \text{ N}_{tot.}^{-1}$)
- $m_{COD/ATD \text{ lit.} + \frac{1}{2} \text{ sol}}$: somme de la masse de COD ou de ATD produit du substrat « litière » et de la moitié de celle du substrat « sol » ($mg_C \cdot \text{réacteur}^{-1}$) ou ($mg_N \cdot \text{réacteur}^{-1}$)
- $m_{COD_{org.}/ATD_{tot.} \text{ lit.} + \frac{1}{2} \text{ sol}}$: somme de la masse de carbone organique ou de l'azote total du substrat « litière » et de la moitié de celle du substrat « sol » ($g \text{ C}_{org.} \cdot \text{réacteur}^{-1}$)

Enfin, le rapport molaire de COD et de ATD a été calculé selon le calcul suivant :

$$R_m = \frac{m_{COD}/M_C}{m_{ATD}/M_N}$$

Avec :

- R_m : rapport molaire de production de COD et de ATD
- m_{COD} : masse de COD produite par réacteur ($mg_C \cdot \text{réacteur}^{-1}$)
- m_{ATD} : masse de ATD produite par réacteur ($mg_N \cdot \text{réacteur}^{-1}$)
- M_C : masse molaire du carbone ($g \cdot \text{mol}^{-1}$)
- M_N : masse molaire de l'azote ($g \cdot \text{mol}^{-1}$)

4.7. Traitement des données

L'ensemble des données obtenues lors de ce travail a été compilé et traité à l'aide du logiciel tableur Microsoft Excel. Afin d'évaluer la significativité entre les résultats obtenus des différentes modalités, un test paramétrique de Student a été utilisé.

Coefficient de variation

Le coefficient de variation (CV) est une mesure de la dispersion relative d'un jeu de données. Il est calculé selon la relation suivante :

$$CV (\%) = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100$$

Avec :

- CV (%): coefficient de variation (%)
- σ : écart-type
- μ : moyenne

5. Résultats et discussion

5.1. Caractéristiques des échantillons

Les horizons OL et A échantillonnés ont été utilisés pour l'expérience d'incubation pour les substrats « litière », « sol » et « mélange ». Le pluviolessivat est, quant à lui, utilisé comme une des solutions ajoutée aux substrats.

5.1.1. Horizon OL

La teneur en carbone organique des échantillons de l'horizon OL vaut 50,3 %. Celle de l'azote total est de 1,85 %. Le rapport C/N vaut 32, le pH est de 5,4 et la concentration en Mn vaut, quant à elle, $1970 \pm 130 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Toutes les données ci-dessus se situent dans la gamme des valeurs rencontrées dans la littérature sauf pour l'azote total et le pH qui sont respectivement 35 % plus élevé et d'une valeur de pH plus importante que la littérature (Davey et al., 2007 ; Trum et al., 2011a ; Trum et al., 2011b ; Trum et al., 2010). Vu que ces écarts ne sont pas trop élevés, on considère que les valeurs mesurées sont représentatives par rapport à ce qu'on observe dans ce type d'environnement.

5.1.2. Horizon A

Concernant l'horizon A, la teneur en carbone organique vaut 4,9 %. Celle de l'azote total est de 0,24 %. Le rapport C/N vaut 24, le pH est de 4,2 et la concentration en Mn vaut, quant à elle, $37,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Les résultats obtenus se situent dans la gamme des valeurs rencontrées dans la littérature mis à part les teneurs en azote total et en Mn qui sont quatre et six fois plus élevés (Berg et al., 2013 ; Reimer, 1999 ; Trum et al., 2011a ; Li et al., 2008 ; Trum, 2011b). Étant donné que ces différences ne sont pas trop élevées, on considère que les valeurs mesurées sont représentatives.

5.1.3. Pluviolessivat

Le pluviolessivat récolté sous le peuplement de hêtre présente un pH de 6. La concentration en COD vaut $11,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle en ATD est de $2,86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

À part la concentration en ATD qui est cinq fois plus élevée que celle trouvée dans la littérature, les mesures de pH et du COD sont équivalentes à ce que d'autres auteurs ont mesuré (Chen et al., 2019 ; Kumar Gautam et al., 2017). À nouveau, ces écarts ne sont pas trop élevés donc on considère que les valeurs mesurées sont représentatives par rapport à ce qu'on peut observer dans l'environnement.

5.2. Phase de test

Afin de débiter l'expérience d'incubation qui servira pour répondre à l'objectif du mémoire, trois paramètres ont d'abord été testés puis ajustés en fonction des résultats obtenus. Ces paramètres sont : (1) les masses des horizons à ajouter pour constituer les substrats « litière », « sol » et « mélange » ; (2) le nombre de réplicats par modalité ; et (3) la fragmentation des échantillons de l'horizon OL pour constituer le substrat « litière ».

5.2.1. Masse des horizons à ajouter pour les substrats « litière », « sol » et « mélange »

Pour fixer la masse des échantillons des horizons OL et A pour constituer les différents substrats, 1 et 2 g de l'horizon OL et 20 g de l'horizon A ont été disposés dans des réacteurs d'incubation pour une durée de 19 jours. Afin que les substrats évoluent en condition aérobie, la valeur limite à ne pas dépasser au niveau de la composition d'air en O_2 dans les réacteurs a été fixée à 10 %. En effet, vu que O_2 diffuse 10 000 fois plus vite dans l'air que dans l'eau, des conditions anaérobies peuvent apparaître dans le substrat car O_2 se déplace d'abord à travers l'atmosphère du sol puis à travers l'eau du sol jusqu'aux surfaces microbiennes (Greenwood, 1961).

Les projections de la composition en O_2 de l'expérience finale de 45 jours permet de fixer la masse des échantillons de l'horizon OL à 1 g pour constituer le substrat « litière » (Tableau 1). Malgré le dépassement de la limite des 10 % durant l'expérience, cette masse des échantillons de l'horizon OL pour le substrat « litière » est la masse minimale admise à cause du volume aspergée par dose du pulvérisateur. En effet, une seule dose du pulvérisateur apporte les échantillons de l'horizon OL au taux d'humidité recherché. Ce volume d'eau a été fixée lors de l'expérience du volume de solution à ajouter aux substrats.

Concernant le substrat « sol », les projections ne montrent pas de dépassement de la limite des 10 % en composition de O_2 . Dès lors, 20 g de l'horizon A a été utilisé pour constituer le substrat « sol ».

Pour la même raison que la constitution du substrat « litière », 1 g de l'horizon OL a été utilisé pour constituer le substrat « mélange ». Pour éviter de dépasser la limite des 10 % trop rapidement, 10 g de l'horizon A a été utilisé.

Pendant l'expérience finale, tout dépassement de la limite des 10 % de O_2 dans un réacteur a nécessité le rinçage de l'air contenu dans l'ensemble des réacteurs utilisés par de l'air conditionné en bombonne (Air comprimé – Air Liquide®) pendant 1 min 30. Cette étape sera appelée « flush » dans le reste de ce travail.

Tableau 1 Résultats de la consommation moyenne quotidienne de O₂ et de la composition projetée de O₂ attendue en fin d'expérience d'incubation en fonction des modalités utilisées lors des expériences précédentes.

La solution soumise aux substrats est de l'eau pure et l'expérience a duré 19 jours.

Modalités	Consommation moyenne quotidienne de O ₂ [mL O ₂ ·(jour·réacteur) ⁻¹]	Composition de O ₂ moyenne au bout de 45 jours [%]
Horizon OL 1 g	3,23	7
Horizon OL 2 g	5,34	-1
Horizon A 20 g	1,1	16

5.2.2. Nombre de réplicats

Afin de savoir combien de réplicats doivent être utilisés lors de l'expérience finale d'incubation, l'expérience test utilisant 20 g de l'horizon A a été lancée avec 6 réplicats. Les CV montrent que, pour les productions de CO₂, O₂ et du QR, ceux-ci sont de moins de 5 % (Tableau 2). L'expérience utilisant 1 g de l'horizon OL a été lancée en triplicat afin de tester l'évolution du CV. Concernant cette incubation, les valeurs du CV ne dépassent pas 17 % pour les productions de CO₂, O₂ et du QR. Dès lors, l'expérience finale d'incubation utilisera des triplicats pour l'ensemble des modalités car les CV sont considérés comme faible.

Tableau 2 Résultats des CV à la dernière mesure de production de CO₂, consommation d'O₂ et du rapport molaire en fonction des 3 autres expériences. L'eau pure est la solution ajoutée à chacune des modalités de l'expérience et ont duré 19 jours.

Modalités	CV de la production cumulée de CO ₂ à la dernière mesure [%]	CV de la consommation cumulée d'O ₂ à la dernière mesure [%]	CV du QR à la dernière mesure [%]
Horizon OL 1 g	16	13	3
Horizon A 20 g	1	3	2

5.2.3. Fragmentation des échantillons de l'horizon OL pour constituer le substrat « litière »

Une expérience a utilisé des fragments d'échantillons de l'horizon OL de diamètre <5 mm et des échantillons intacts afin de mesurer l'influence de la fragmentation sur la décomposition de la MO (Tableau 3). On n'observe pas de différence significative entre les deux modalités. Dès lors, le choix s'est orienté sur l'utilisation d'un substrat non fragmenté afin de reproduire des conditions ressemblant à ce que l'on retrouve dans l'environnement.

Tableau 3 Résultats de la production cumulée de CO₂ à la dernière mesure et du QR en fonction des modalités. L'eau pure est la solution ajoutée à chacune des modalités de l'expérience et ont duré 19 jours – le nombre suivi du symbole « ± » est l'écart-type associé à la moyenne

Modalités	Production cumulée de CO ₂ à la dernière mesure [mL]	QR cumulé à la dernière mesure
Fragments de l'horizon OL 1 g	38 ± 0.3	0.86 ± 0.01
Horizon OL intact 1 g	48 ± 8	0.88 ± 0.02

5.3. Analyse de la minéralisation de la matière organique lors de l'expérience d'incubation

L'expérience d'incubation finale a duré 45 jours. Les substrats « litière » et « mélange » ont été flushés respectivement après 25 et 18 jours d'expérience (Figure 5-1). Dès lors, pour ces deux substrats, il existe deux périodes pendant lesquelles les données relatives au CO₂ produit, au O₂ consommé et au QR ont été analysés.

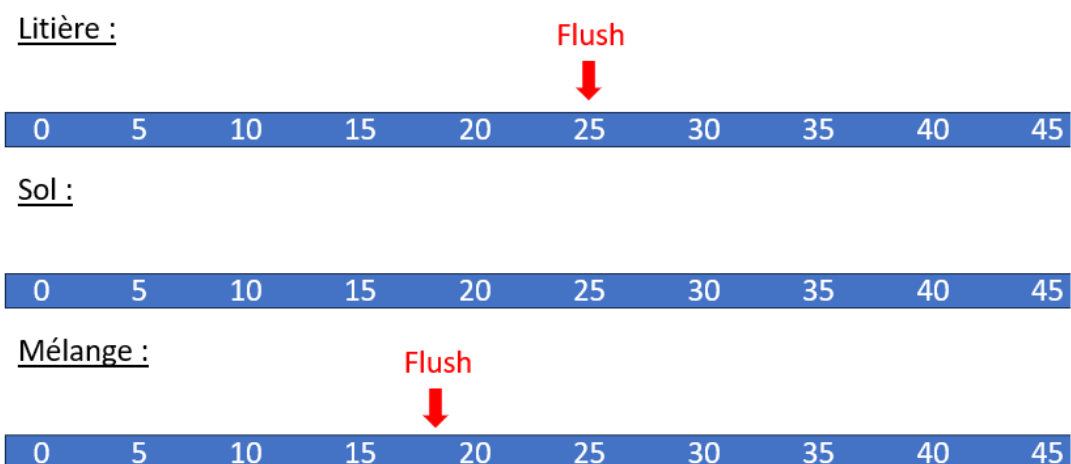


Figure 5-1 Schéma des périodes d'expérience pour le substrat « litière », « sol » et « mélange » (en jours) - en rouge : moment où le substrat « mélange » et « litière » ont été flushés

5.3.1. Production de CO₂

Solution témoin

Le substrat « litière » a produit 348 mg_{CO₂}·(g C_{org})⁻¹ avant le flush soit pendant une durée de 25 jours (Tableau 4). Cette valeur est 40 fois supérieure à celle trouvée par des auteurs utilisant une expérience d'incubation de conditions semblables à celle de l'expérience finale sauf pour la température qui a été fixée à 4°C (Trum, al., 2011b). On explique cet écart par la différence de température entre l'incubation effectuée dans le cadre de ce mémoire et celle de la littérature car les facteurs les plus importants influençant les processus de respiration du sol sont la température et l'humidité (Parton et al., 2007). Après le flush, on observe que le taux de minéralisation est plus faible car il passe de 14 à 10 mg_{CO₂}·(g C_{org}·jour)⁻¹. On explique cette différence dû à la consommation des composés les plus facilement décomposables avant le flush.

Pour le substrat « sol », la production cumulée en CO₂ vaut 43,4 mg_{CO₂}·(g C_{org})⁻¹. Cette valeur est dans la gamme de celle rencontrée dans la littérature pour la même période d'incubation (Gutiñas et al., 2013 ; Yang et al., 2020).

Pour le substrat « mélange », les valeurs obtenues sont de 134 mg_{CO₂}·(g C_{org})⁻¹ avant le flush. Ce CO₂ produit est 30 % plus faible que celui trouvé dans la littérature pour des conditions similaires (Guo et al., 2013). Etant donné que ce rapport n'est pas très élevé, on considère que la valeur obtenue par l'analyse présente un taux de minéralisation représentatif par rapport à ce type de substrat. On observe un taux de minéralisation après le flush qui diminue passant de 7 à 6 mg_{CO₂}·(g C_{org}·jour)⁻¹. On explique cette différence dû à la consommation du carbone labile avant le flush.

Influence des solutions appliquées sur la dégradation de la matière organique

Pour le substrat « litière », que ce soit avant ou après le flush, il n'y a pas de différences significatives observées entre les modalités. Dans la littérature, une expérience d'incubation de 28 jours utilisant comme substrat les horizons OL, OF et OH a été lancée sous 20 °C (Trum, et al., 2011b). Les auteurs indiquent une minéralisation sensiblement plus grande pour les horizons OL et OF traités avec une solution de MnSO₄. Selon eux, l'effet de l'addition de Mn²⁺ sur la décomposition de la litière est limité parce que l'interaction avec d'autres facteurs et (ou) parce que la concentration en Mn suffit déjà. Vu que la solution la plus concentrée en Mn de l'expérience d'incubation réalisée dans le cadre de ce mémoire ajoute 26 fois moins de Mn²⁺ que le précédent article cité, il a été considéré que les résultats obtenus sont semblables. Cette différence de quantité de Mn²⁺ apportée aux substrats entre l'expérience menée par les auteurs et celle réalisée dans le cadre de ce mémoire provient du fait que l'expérience réalisée par les auteurs a apporté une concentration de Mn²⁺ aux substrats qui est réaliste dans les sols acides.

Pour le substrat « sol », il n'y a pas de différence significative entre les modalités. Ce résultat est semblable à celui trouvé dans la littérature comme expliqué précédemment. Ceci est

d'autant plus vrai pour le substrat « sol » car ce dernier a une concentration 10 fois moins élevée en carbone organique que la litière et contient potentiellement moins de carbone labile.

Pour le substrat « mélange », avant le flush, la modalité « pluviolessivat » produit 20 % plus de CO₂ que « solution concentrée en Mn ». Cette tendance se confirme après le flush car la modalité « pluviolessivat » montre une production de CO₂ de 25 % et de 30 % plus élevée que les modalités « solution témoin » et « solution concentrée en Mn », respectivement.

Tableau 4 Production finale cumulée de CO₂ pour les périodes considérées de chaque modalité – Période de 25 jours avant flush et 20 jours après flush (substrat « litière ») – Période de 18 jours avant flush et 27 jours après flush (substrat « mélange ») – le nombre suivi du symbole « ± » est l'écart-type associé à la moyenne – Lorsque les lettres qui suivent les valeurs sont différentes entre modalités associées au même substrat et à la même période, cela signifie qu'elles sont significativement différentes (P<0,06). Lorsqu'aucune lettre suit les valeurs, cela veut signifier que les modalités ne sont pas significativement différentes entre elles.

Substrats	Modalités	Production CO ₂ avant flush [mg _{CO2} ·(g C _{org}) ⁻¹]	Production CO ₂ après flush [mg _{CO2} ·(g C _{org}) ⁻¹]
Litière	Solution témoin	348 ± 80	192 ± 55
	Solution de Mn	284 ± 15	166 ± 14
	Solution concentrée en Mn	288 ± 21	157 ± 14
	Pluviolessivat	301 ± 43	178 ± 61
Sol	Solution témoin	43,4 ± 0,8	
	Solution de Mn	45,1 ± 1,5	
	Solution concentrée en Mn	44 ± 1	
	Pluviolessivat	45,4 ± 3	
Mélange	Solution témoin	134 ± 18	154 ± 16 ^a
	Solution de Mn	132 ± 24	159 ± 29
	Solution concentrée en Mn	137 ± 11 ^a	158 ± 15 ^a
	Pluviolessivat	159 ± 9 ^b	198 ± 9 ^b

Différences obtenues entre les substrats

La production cumulée de CO₂ au jour 18 a été comparée entre les substrats car c'est une période sans flush tous substrats confondus. Cela permet de comparer les substrats dans les mêmes conditions.

Le substrat « litière » produit sept fois plus de CO₂ que le substrat « sol » par gramme de carbone organique (Tableau 5). Ce résultat est expliqué par la composition de la litière qui contient des molécules plus facilement hydrolysables que celles disponibles aux microorganismes du sol. De plus, le réservoir du carbone labile est potentiellement plus important dans le substrat « litière » que celui du sol car il contient 10 fois plus de carbone organique que le sol.

Le substrat « mélange » produit, quant à lui, 17 % de CO₂ de plus que le substrat « fictif », défini comme un substrat rassemblant les productions de CO₂ du substrat « sol » et du substrat « litière ». Ce résultat montre une décomposition supplémentaire de carbone après l'ajout des échantillons de l'horizon OL considérés comme des substances organiques plus facilement décomposables dans le sol. Ce processus porte le nom de « priming effect » positif et a comme origine la meilleure décomposition de la MO par le sol. En effet, l'ajout de la litière permettrait un apport plus rapide de MO dissoute disponibles pour les microorganismes du sol (Kuzyakov et al., 2000 ; Lehmann & Kleber, 2015).

Tableau 5 Production moyenne cumulée de CO₂ des substrats pour la période de comparaison de 18 jours – le nombre suivi du symbole « ± » est l'écart-type associé à la moyenne – Lorsque les lettres qui suivent les valeurs sont différentes entre les substrats comparés, cela signifie qu'elles sont significativement différentes (P<0,05).

Substrats	Production moyenne CO ₂ [mg _{CO2} ·(g C _{Org}) ⁻¹]
Litière	224 ± 21 ^a
Sol	26,1 ± 0,5 ^b
Mélange	140 ± 13 ^c
Fictif	120 ± 11 ^d

5.3.2. Quotient respiratoire

Solution témoin

Concernant le substrat « litière », les valeurs du QR avant le flush sont stables pour une valeur moyenne de 0,92 puis, après le flush celles-ci sont de 0,82 puis augmentent progressivement pour se stabiliser à 0,91.

Concernant le substrat « sol », la valeur du QR vaut 1 au début de l'expérience puis diminue graduellement pour arriver à des valeurs de 0,71 (Figure 5-2). Ces valeurs obtenues concordent avec la littérature car une étude réalisée sur deux sites de peuplements de hêtre et de pin développés sur des Cambisols de forêts alpines montrent des valeurs de QR comprises entre

respectivement 0,9 et 0,7 à la fin de l'incubation pour des échantillons de sols prélevés entre 5 et 20 cm de profondeur (Angert et al., 2015).

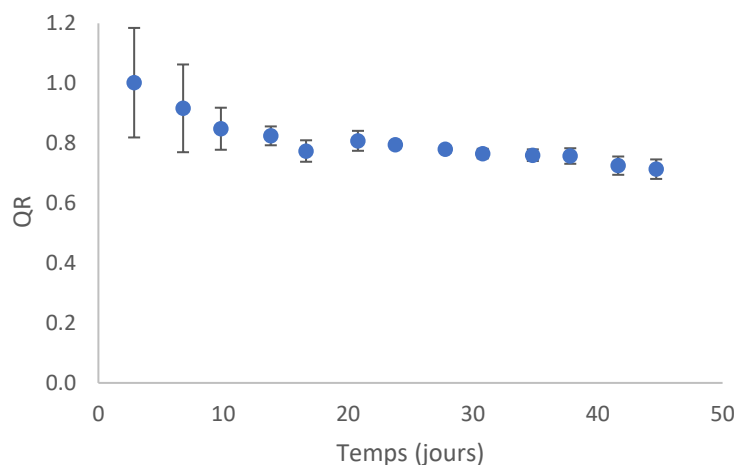


Figure 5-2 Évolution du QR de la modalité « solution témoin » en fonction du temps – substrat « sol » – barres verticales indiquent les écarts-types.

Enfin, pour le substrat « mélange », avant le flush, les valeurs du QR sont stables pour une valeur moyenne de 0,94. Les premières valeurs du QR après le flush sont de 0,77 puis augmentent progressivement pour se stabiliser à 0,91.

Les valeurs du QR, tous substrats confondus, sont égales ou inférieures à 1. Ces valeurs obtenues sont liées au fait que le QR, lié à la décomposition de la MO, doit refléchir les ratios stœchiométriques trouvés dans la MO (Angert et al., 2015). Par exemple, le QR lié à la décomposition des acides organiques est égale à 1,4, pour le glucose, il est égal à 1, pour l'acide acide phénolique, on obtient 0,95, celui de la lignine, 0,88, celui des protéines 0,77 et celui lié aux lipides est égal à 0,73 (Hicks Pries et al., 2020 ; Angert et al., 2015). Toutefois, le QR ne correspond pas toujours au processus de respiration car l'oxydation de Fe^{2+} et d'autres espèces réduites est le processus le plus probable qui explique le faible QR dans les sols non calcaires car il y a une consommation de O_2 mais pas de production de CO_2 (Angert et al., 2015).

Influence des solutions appliquées sur la dégradation de la matière organique

Il n'y a pas de différences significatives entre les QR des différentes modalités à chaque mesure pour chacun des substrats étudiés. Dès lors, une moyenne des QR par substrat obtenus à chaque analyse des différentes modalités a été réalisée. Ensuite, une courbe de tendance a été calculée, par substrat, sur base des moyennes des QR pour quantifier la diminution ou l'augmentation de celui-ci au fil du temps.

Pour le substrat « litière », le QR reste stable à 0,92 avant la période d'incubation mais, juste après le flush, celui-ci tombe à 0,82 puis augmente pour atteindre 0,91 (Annexe 1 et 2). Dès lors, juste après avoir été flushé, le substrat a consommé davantage de O_2 que de CO_2 produit. Deux valeurs ont dû être retirées car elles ont été considérées comme aberrantes (>4).

Le substrat « sol », montre, quant à lui, une diminution de QR de 0,16 au fil du temps passant de 0,88 à 0,72 (Annexe 3). Cette diminution est due à la consommation de carbone labile et acides organiques consommés en premier lieu (Angert et al., 2015).

Pour le substrat « mélange », le QR reste stable à 0,92 avant la période d'incubation mais, juste après le flush, celui-ci tombe à 0,82 puis augmente pour atteindre à nouveau la valeur de 0,92 (Annexe 4 et 5). Dès lors, le substrat, juste après avoir été flushé, a consommé davantage de O₂ que de CO₂ produit. Les valeurs du QR de la première analyse ont été retirées car elles ont été considérées comme aberrantes (>3,7).

Différences obtenues entre les substrats

Le QR au jour 18 a été comparée entre les substrats car c'est une période sans flush tous substrats confondus. Cela permet de comparer les substrats dans les mêmes conditions.

Les résultats montrent que le QR du substrat « litière » est 11 % plus élevé que celui du sol (Tableau 6). Le QR vaut 0,92 et cette valeur se situe entre les valeurs de QR de décomposition du glucose et de la lignine. Vu que ce substrat est composée majoritairement de lignine (entre 15 et 40 %), de cellulose (10 et 50 %) et d'hémicellulose dont les deux derniers sont composés des polymères de glucose, on conclut que la différence de QR obtenu pour le sol et la litière est dû à la nature de la MO qui se décompose (Krishna & Mohan, 2017).

Enfin, on n'observe pas de différence significative entre le substrat « fictif » et le substrat « mélange ».

Tableau 6 Quotient respiratoire moyen des substrats pour la période de comparaison de 18 jours – le nombre suivi du symbole « ± » est l'écart-type associé à la moyenne – Lorsque les lettres qui suivent les valeurs sont différentes entre les substrats comparés, cela signifie qu'elles sont significativement différentes (P<0,05).

Lorsqu'aucune lettre suit les valeurs, cela veut signifier que les modalités ne sont pas significativement différentes entre elles.

Substrats	QR
Litière	0,91 ± 0,005 ^a
Sol	0,82 ± 0,025 ^b
Mélange	0,92 ± 0,018
Fictif	0,90 ± 0,005

5.4. Analyse du carbone organique dissous et de l'azote total dissous de l'expérience d'incubation

5.4.1. Carbone organique dissous

Solution témoin

Les modalités du substrat « litière » ne présentent pas de différences significatives en termes de production de COD entre avant et après l'expérience d'incubation. La littérature montre, pour des conditions semblables d'incubation, une production en COD de $1,2 \text{ mg}_C \cdot (\text{g } C_{org})^{-1}$ (Trum et al., 2010). Vu que les résultats obtenus ne sont pas très différents de ceux de la littérature, il a été considéré que les résultats sont représentatifs à ce que l'on retrouve dans l'environnement.

L'ensemble des modalités du substrat « sol » ne montre pas non plus de production significative de COD. Dès lors, il n'y a pas eu de production de COD lors de l'expérience d'incubation pour ce substrat.

Toutes les modalités du substrat « mélange » sauf celle qui implique « solution de Mn » ont produit significativement plus de COD qu'en début d'expérience (Tableau 7). En effet, les modalités « solution témoin », « pluviolessivat » et « concentration en Mn » présentent des concentrations de respectivement 2, 3 et 2 fois supérieure à celle rencontrée au départ. La valeur de la modalité « solution de Mn » a été retirée pour évaluer la différence entre le substrat « fictif » et « mélange » pour le COD et pour le calcul du rapport molaire moyen COD/ATD du substrat « mélange ». Concernant la modalité « solution témoin », celle-ci a produit $3,45 \text{ mg}_C \cdot (\text{g } C_{org})^{-1}$ de COD par rapport au début de l'expérience. Ce résultat est semblable à ce qui est trouvé dans la littérature (Guo et al., 2013).

Influence des solutions appliquées sur la dégradation de la matière organique

Pour le substrat « mélange », la modalité « pluviolessivat » montre des valeurs de concentration de COD trois fois supérieure à « solution témoin », quatre fois supérieure à celle trouvée dans « solution de Mn » et trois fois supérieur à celle trouvée dans « solution concentrée en Mn ». L'apport de COD apporté par le pluviolessivat est de $0,089 \text{ mg}_C \cdot (\text{g } C_{org})^{-1}$ et est 100 fois moins concentrée en COD que celui produit par la modalité « pluviolessivat » depuis le début de l'expérience d'incubation. Dès lors, la quantité de COD amené par la solution du pluviolessivat est considérée comme étant négligeable par rapport aux quantités produites lors de l'expérience d'incubation.

Tableau 7 Production significativement supérieure à la quantité de COD contenue en début d'expérience pour chaque modalité – le nombre suivi du symbole « ± » est l'écart-type associé à la moyenne – Lorsque les lettres qui suivent les valeurs sont différentes entre modalités, cela signifie qu'elles sont significativement différentes (P<0,05). Lorsqu'aucune lettre suit les valeurs, cela veut signifier que les modalités ne sont pas significativement différentes entre elles.

Substrat	Modalités	Production COD [mg _C ·(g C _{org}) ⁻¹]
Mélange	Solution Témoin	3,45 ± 1,55 ^a
	Solution de Mn	0 ^a
	Solution concentrée en Mn	3,41 ± 1,11 ^a
	Pluiolessivat	9,32 ± 1,05 ^b

Différences obtenues entre les substrats

Le mélange a produit, en moyenne, 5,39 mg_C·(g C_{org})⁻¹ de plus que le substrat « fictif ». Étant donné que la plus grande source de COD est le carbone labile et les produits de la ligninolyse, le substrat « litière » a produit des composés qui, en réagissant avec les microorganismes du sol, a dégradé la MO plus efficacement que les substrats étudiés séparément (Trum et al., 2015 ; Trum et al., 2010).

5.4.2. Azote total dissous

Solution témoin

Les modalités du substrat « litière » ne présentent pas de différences significatives en termes de production de ATD entre avant et après l'expérience d'incubation (Tableau 8). Dès lors, il n'y a pas eu de production de ATD durant l'expérience.

Pour le substrat « sol », l'ensemble des réacteurs étudiés montre des concentrations au minimum deux fois plus élevées en ATD qu'en début d'expérience. La production de ATD de la modalité « solution témoin » est de 17,5 mg_N·(g N_{tot})⁻¹. Cette valeur est 80 % plus élevée que celle trouvée pour une expérience d'incubation utilisant les mêmes conditions d'expérience (Trum et al., 2011b). Dès lors, ce résultat est représentatif par rapport à ce qu'on peut retrouver dans l'environnement.

Les modalités du substrat « mélange » ont produit au minimum trois fois plus de ATD que la concentration en ATD contenu initialement dans les substrats. La modalité « solution témoin » a produit 44,3 mg_N·(g N_{tot})⁻¹. Cette valeur est sept fois plus importante à celle trouvée dans la littérature mais il convient de dire que ces valeurs sont semblables et la valeur mesurée dans le cadre de ce mémoire représente ce qu'on peut observer dans la nature (Guo et al., 2013).

Influence des solutions appliquées sur la dégradation de la matière organique

Pour le substrat « sol », la modalité « pluviolessivat » montre des valeurs de production de ATD 10 % plus importante que celle trouvée dans « solution témoin ». L'apport de ATD apportée par le pluviolessivat est de $0,73 \text{ mg}_N \cdot (\text{g N}_{\text{tot}})^{-1}$ et représente 64 fois moins de ATD que celui produit lors de l'expérience du « pluviolessivat ». Dès lors, la quantité de ATD amenée par la solution du pluviolessivat est considéré comme étant négligeable par rapport aux concentrations produites lors de l'expérience d'incubation.

Tableau 8 Production significativement supérieure à la quantité de ATD contenue en début d'expérience pour chaque modalité ($P < 0,05$) – le nombre suivi du symbole « ± » est l'écart-type associé à la moyenne – Lorsque les lettres qui suivent les valeurs sont différentes, cela signifie que les modalités associées sont significativement différentes ($P < 0,07$). Lorsqu'aucune lettre suit les valeurs, cela veut signifier que les modalités ne sont pas significativement différentes entre elles.

Substrat	Modalités	Production ATD [$\text{mg}_N \cdot (\text{g N}_{\text{tot}})^{-1}$]
Sol	Solution témoin	$17,5 \pm 0,7^a$
	Solution de Mn	$17,7 \pm 0,7$
	Solution concentrée en Mn	$16,9 \pm 1,6$
	Pluiolessivat	$19,5 \pm 0,5^b$
Mélange	Solution témoin	$44,3 \pm 4,2$
	Solution de Mn	$36,2 \pm 7,9$
	Solution concentrée en Mn	$45,6 \pm 13,9$
	Pluiolessivat	$46,9 \pm 17,3$

Différences obtenues entre les substrats

Le substrat « sol » a produit $17,9 \text{ mg}_N \cdot (\text{g N}_{\text{tot}})^{-1}$ de plus que le substrat « litière ».

De plus, le substrat « mélange » a produit quatre fois plus de ATD que le substrat « fictif ». On explique ce résultat car la litière a produit des composés qui, en réagissant avec les microorganismes du sol, a dégradé la MO plus efficacement que lorsque les substrats sont étudiés séparément.

5.5. Discussion croisée des deux analyses

Litière

Lors de l'expérience d'incubation, le substrat « litière » a produit du CO₂ mais n'a pas produit de COD ni de ATD. Concernant la production de CO₂ sans production de COD, une expérience d'incubation a été menée sur une période de 42 jours avec des conditions semblables d'incubation sur un échantillon composite d'horizon OH d'échantillons de litière de peuplements de conifères et le rapport de production de CO₂ par rapport à la production de COD est de 20 (Moore et al., 2008 ; Figure 5-3). En calculant la production de COD avec ce rapport, on remarque que celle-ci devrait être, en moyenne, de 24 mg_C·(g C_{Org})⁻¹. Malgré tout, ce rapport est changeant dépendant du site étudié *via* les conditions environnementales, l'espèce d'arbre ou l'horizon de sol étudié.

Par rapport au fait que la litière ne produit pas davantage de ATD, ceci pourrait être dû à la composition de la litière qui contient 27 fois plus de carbone organique que d'azote total. Dès lors, les microorganismes dégradent davantage de MO carbonée qu'azotée.

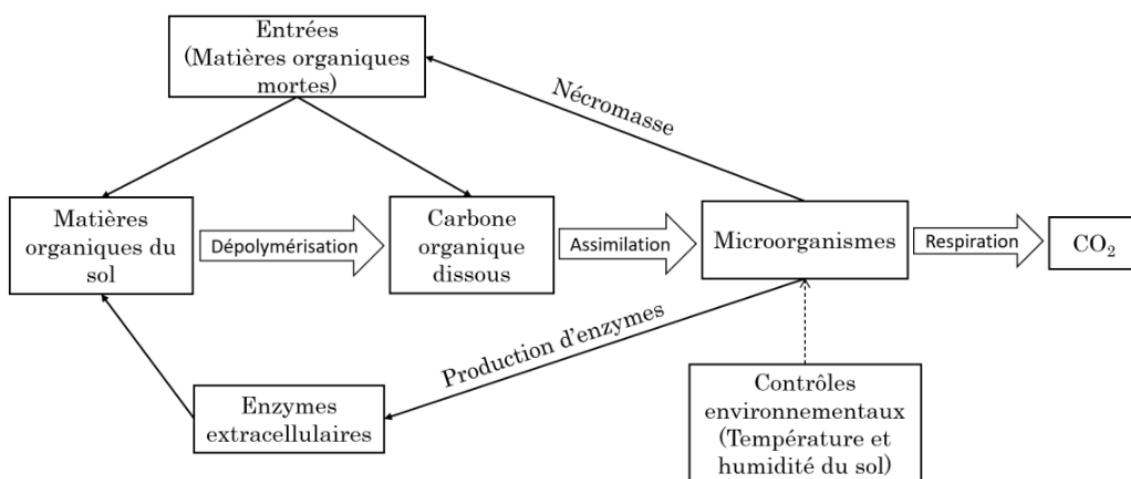


Figure 5-3 Modèle conceptuel pour les processus microbiens du carbone du sol adapté de (McKnight, 2015).

Sol

Pour le substrat « sol », celui-ci a produit du CO₂ et de ATD mais sans produire de COD. Le rapport entre la production de CO₂ et celle du COD donné par la littérature fait état d'un rapport de 23 (Moore et al., 2008). En suivant ce rapport, les résultats obtenus de COD auraient dû être de 2,2 mg_C·(g C_{Org})⁻¹. À nouveau, ce rapport peut varier car il dépend des facteurs environnementaux et de l'espèce d'arbre étudié.

Mélange

La production de CO₂ s'est accompagnée de production de COD et de ATD pour le substrat « mélange ». Ce résultat provient de la dégradation de la MO par les microorganismes contenus dans les échantillons des horizons OL et A. Le fait que l'on observe un « priming effect » positif pour les productions de CO₂, de COD et de ATD montre que les échantillons des horizons OL et A dégradent plus efficacement la MO lorsqu'ils sont incubés ensemble plutôt que séparément. En outre, le rapport molaire moyen de COD et de ATD produit lors de l'expérience vaut 3,2 ce qui démontre qu'il y a eu une plus grande production de COD que de ATD. Ceci est expliqué par le fait que le substrat a une concentration en carbone organique plus importante que celle de l'azote total.

Pluiolessivat

On observe au niveau de la production de CO₂ que la modalité « pluiolessivat » du substrat « mélange » produit 20 % plus de CO₂ que « solution concentrée en Mn » avant le flush. De plus, après le flush, « pluiolessivat » produit 1,25 fois plus de CO₂ que « solution témoin » et « solution concentrée en Mn ». En outre, le COD de la modalité « pluiolessivat » a produit au minimum 2,7 fois plus de COD par gramme de carbone organique que la production de COD des autres modalités. Ensuite, la modalité « pluiolessivat » du substrat « sol » a produit 10 % de DTN en plus par gramme d'azote total que « solution témoin ». Enfin, le rapport molaire COD/ATD du « pluiolessivat » est, au minimum, 2,5 fois plus élevé que les autres modalités impliquées dans l'expérience. Ces résultats montrent une influence positive du pluiolessivat sur la dégradation de la MO. Ceci serait dû à la présence d'éléments autres que Mn car « solution de Mn » et « solution concentrée en Mn » contiennent 10 et 100 fois plus de Mn que la modalité « pluiolessivat ». Une étude réalisée sur la mesure de concentrations d'éléments majeurs de pluiolessivats d'un peuplement de chêne en Allemagne montre que les éléments les plus concentrés dans le pluiolessivat, c'est-à-dire de concentration supérieure à 1 mg/L, sont les éléments K, Na, Ca, N et S (Heinrichs & Mayer, 1977). Dès lors, ces éléments pourraient expliquer une meilleure minéralisation de la MO par les microorganismes. Toutefois, le pluiolessivat contient également une communauté bactérienne qui lui est propre (Teachey et al., 2018). Dès lors, cela pourrait également expliquer ces résultats.

Le fait que l'effet du pluiolessivat sur la dégradation de la MO soit visible sur les substrats « mélange » et « sol » montre que l'influence de cette solution dépend du substrat considéré. Vu que le substrat « mélange » dégrade davantage la MO que les autres substrats, les éléments contenus dans le pluiolessivat dont Mn peuvent mieux exprimer leur influence sur la dégradation de la MO dans ce type d'environnement.

6. Conclusion et perspectives

Une expérience d'incubation de 45 jours a été réalisée faisant intervenir des substrats « sol », « litière » et « mélange » respectivement composés à partir d'échantillons d'un horizon OL, d'un horizon A et des deux types d'horizons provenant d'un Podzol d'une forêt tempérée. Ils ont été soumis à quatre modalités différentes : une solution d'eau pure, deux solutions de concentrations croissantes en Mn et du pluviollessivat. La production de CO₂ et la consommation d'O₂ ont été mesurées ainsi que la production de COD et de ATD.

Les caractéristiques des deux horizons montrent que l'horizon OL a un pH plus élevé que l'horizon A et est plus enrichi en carbone organique, en azote total et en Mn. Ces valeurs correspondent à la littérature et sont représentatives d'un sol de forêt tempérée.

Les paramètres de l'expérience d'incubation tels que la masse des échantillons, le nombre de réplicat et la fragmentation des échantillons de l'horizon OL ont été ajustés *via* des tests préliminaires. Les résultats montrent que les échantillons de l'horizon OL consomment trois fois plus de O₂ comparés à ceux de l'horizon A tandis que le nombre de réplicats par modalité peut être limité à 3 et que la fragmentation de litière ne montre pas de différence significative en termes de minéralisation de la MO.

Les résultats de l'expérience d'incubation montrent que le substrat « litière » produit sept fois plus de CO₂ et montre un quotient respiratoire 10 % plus élevé que le substrat « sol ». Ces résultats s'expliquent par la composition de ce substrat qui contient potentiellement plus de carbone labile que le substrat « sol ». En outre, ce substrat ne produit pas de COD ni de ATD lors de l'expérience. Ceci serait dû, d'une part, au rapport entre la production de CO₂ et de COD qui serait plus élevé à ce qui est retrouvé habituellement dans la littérature et, d'autre part, à la concentration en carbone organique par rapport à celle de l'azote totale 27 fois plus élevée.

Pour le substrat « sol », celui-ci a produit du CO₂ et de ATD mais sans produire de COD. La production de CO₂ sans production de COD peut être expliqué par le fait que le rapport entre la production de CO₂ et celle du COD serait plus élevé que celle de la littérature.

La production de CO₂ s'est accompagnée de production de COD et de ATD pour le substrat « mélange ». Ceci provient de la dégradation de la MO par les microorganismes contenus dans les échantillons des horizons OL et A. On observe un « priming effect » positif pour les productions de CO₂, de COD et de ATD qui serait dû au fait que les échantillons des horizons OL et A dégradent plus efficacement la MO lorsqu'ils sont incubés ensemble plutôt que séparément. En effet, les échantillons de l'horizon OL ont produit des composés qui, en réagissant avec les microorganismes de l'horizon A, ont dégradé la MO plus efficacement. En outre, le rapport molaire de COD et de ATD produit lors de l'expérience vaut 3,3 ce qui démontre qu'il y a eu une plus grande production de COD que de ATD. Ceci est expliqué par le fait que le substrat a une concentration en carbone organique plus importante que l'azote total.

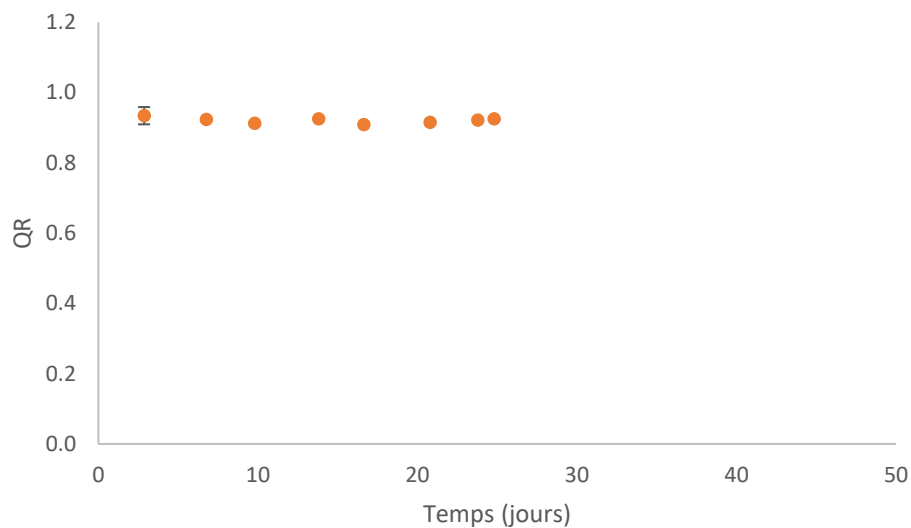
Concernant l'influence de Mn sur la dégradation de la MO, il a été observé que le pluviollessivat dégrade mieux la MO dans le substrat « mélange » en termes de production de CO₂, de COD et du rapport COD/ATD vis-à-vis d'au minimum une autre modalité étudiée. De même, la modalité

« pluviolessivat » du substrat « sol » produit davantage de ATD que la modalité « solution d'eau pure ». Ces résultats montrent une influence positive du pluviolessivat sur la dégradation de la MO. Ceci serait dû à la présence d'éléments autres que Mn ou aux microorganismes présents dans cette solution. L'influence positive du pluviolessivat, se produisant davantage au niveau du substrat « mélange », pourrait être expliquée car ce substrat dégrade mieux la MO.

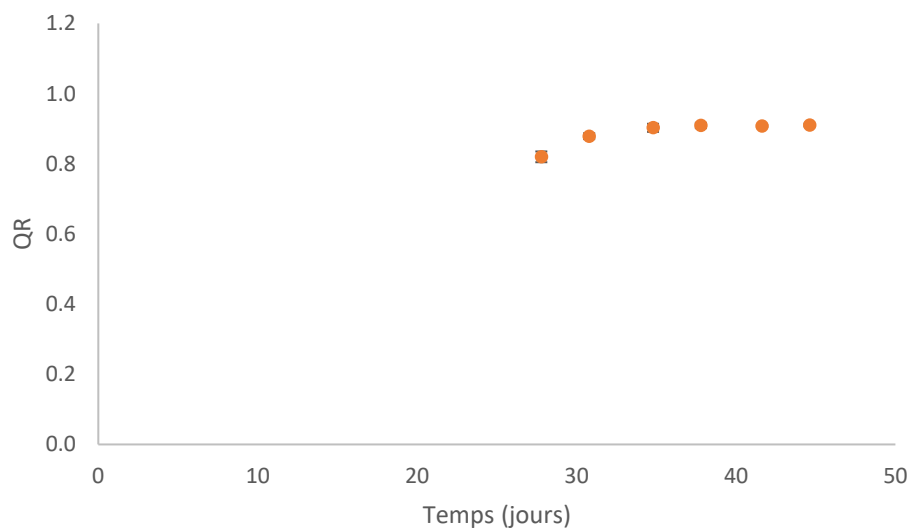
Enfin, quelques perspectives peuvent être apportées à l'étude. Afin de s'assurer que Mn apporté par le pluviolessivat n'est pas le composé limitant impliqué dans les réactions de dégradation de la MO, une autre expérience d'incubation sur des substrats de type « mélange » pourrait être réalisée avec des modalités telles que des solutions de pluviolessivat enrichi avec des concentrations croissantes en Mn. En parallèle, il serait judicieux de réaliser des analyses sur la composition du pluviolessivat.

7. Annexes

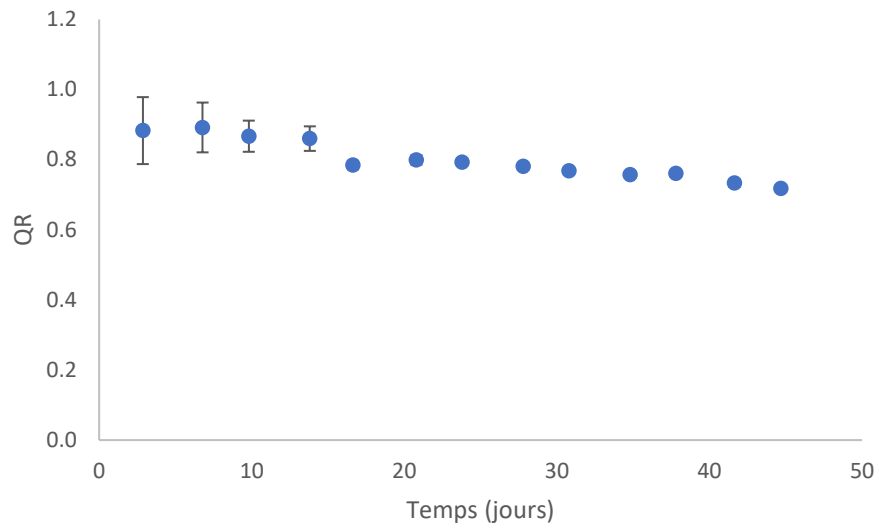
Annexe 1 – QR moyen du substrat « litière » avant flush – les écarts-types sont représentés par les barres verticales.



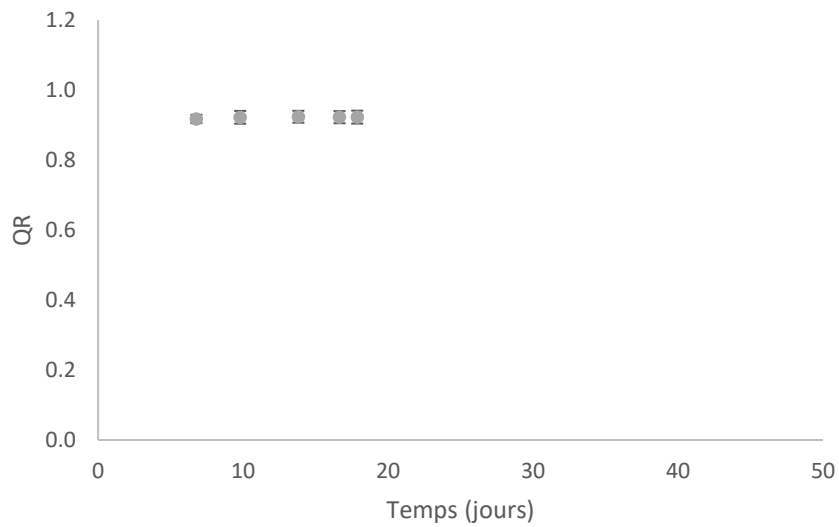
Annexe 2 – QR moyen du substrat « litière » après flush – les écarts-types sont représentés par les barres verticales.



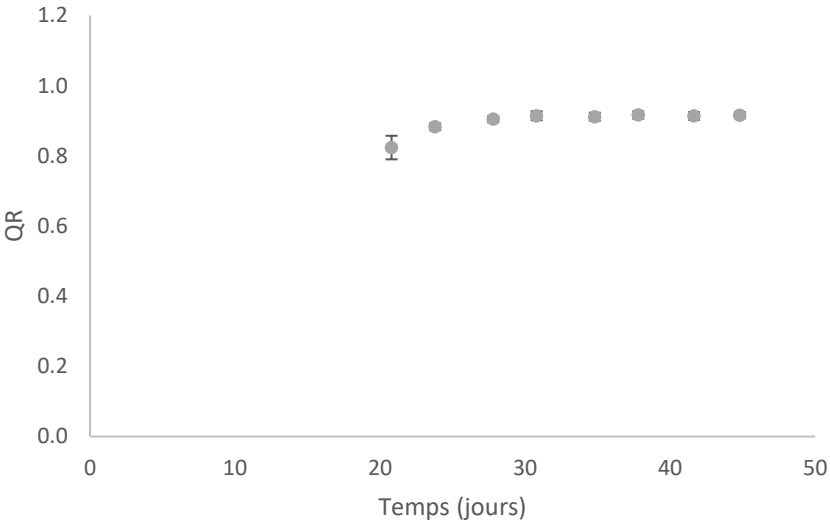
Annexe 3 – QR moyen du substrat « sol » – les écarts-types sont représentés par les barres verticales.



Annexe 4 – QR moyen du substrat « mélange » avant flush – les écarts-types sont représentés par les barres verticales.



Annexe 5 – QR moyen du substrat « mélange » après flush – les écarts-types sont représentés par les barres verticales.



8. Références

- Alvarez, R., Alconada, M., & Lavado, R. (1999). Sewage sludge effects on carbon dioxide-carbon production from a desurfaced soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *30*(13–14), 1861–1866. <https://doi.org/10.1080/00103629909370337>
- Angert, A., Yakir, D., Rodeghiero, M., Preisler, Y., Davidson, E. A., & Weiner, T. (2015). Using O₂ to study the relationships between soil CO₂ efflux and soil respiration. *Biogeosciences*, *12*(7), 2089–2099. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2089-2015>
- Baldock, J. A., & Nelson, P. (2000). Soil Organic matter. *Handbook of Soil Science*, B25–B84.
- Balgooyen, S., Alaimo, P. J., Remucal, C. K., & Ginder-Vogel, M. (2017). Structural Transformation of MnO₂ during the Oxidation of Bisphenol A. *Environmental Science & Technology*, *51*(11), 6053–6062. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05904>
- Baoju, Y., Zhigang, Z., Xiaoyuan, W., Xuebo, Y. I. N., & Shuai, C. (2014). Pourbaix diagrams to decipher precipitation conditions of Si-Fe- Mn-oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field. *Acta Oceanologica Sinica*, *33*(12), 58–66. <https://doi.org/10.1007/s13131-014-0572-9>
- Basile-Doelsch, I., Balesdent, J., & Pellerin, S. (2020a). Reviews and syntheses: The mechanisms underlying carbon storage in soil. *Biogeosciences*, *17*(21), 5223–5242. <https://doi.org/10.5194/bg-17-5223-2020>
- Basile-Doelsch, I., Balesdent, J., & Pellerin, S. (2020b). *Reviews and syntheses: The mechanisms underlying carbon storage in soil*. <https://doi.org/10.5194/bg-2020-49>
- Berg, B., Erhagen, B., Johansson, M.-B., Nilsson, M., Stendahl, J., Trum, F., & Vesterdal, L. (2015). Manganese in the litter fall-forest floor continuum of boreal and temperate pine and spruce forest ecosystems – A review. *Forest Ecology and Management*, *358*, 248–260. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2015.09.021>

- Berg, B., Erhagen, B., Johansson, M.-B., Vesterdal, L., Faituri, M., Sanborn, P., & Nilsson, M. (2013). Manganese dynamics in decomposing needle and leaf litter—A synthesis. *Canadian Journal of Forest Research*, *43*(12), 1127–1136. <https://doi.org/10.1139/cjfr-2013-0097>
- Berg, B., Steffen, K. T., & McClaugherty, C. (2007). Litter Decomposition Rate Is Dependent on Litter Mn Concentrations. *Biogeochemistry*, *82*(1), 29–39.
- Birkner, N., & Navrotsky, A. (2017). Thermodynamics of manganese oxides: Sodium, potassium, and calcium birnessite and cryptomelane. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *114*(7), E1046–E1053. <https://doi.org/10.1073/pnas.1620427114>
- Blanco-Canqui, H., Shapiro, C., Wortmann, C., Drijber, R., Mamo, M., Shaver, T., & Ferguson, R. (2013). Soil organic carbon: The value to soil properties. *Journal of Soil and Water Conservation*, *68*, 129A-134A. <https://doi.org/10.2489/jswc.68.5.129A>
- Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K., & Wilke, B.-M. (2015). *Scheffer/Schachtschabel Soil Science*. Springer.
- Brockerhoff, E. G., Barbaro, L., Castagnyrol, B., Forrester, D. I., Gardiner, B., González-Olabarria, J. R., Lyver, P. O., Meurisse, N., Oxbrough, A., Taki, H., Thompson, I. D., van der Plas, F., & Jactel, H. (2017). Forest biodiversity, ecosystem functioning and the provision of ecosystem services. *Biodiversity and Conservation*, *26*(13), 3005–3035. <https://doi.org/10.1007/s10531-017-1453-2>
- Burns, R. G., DeForest, J. L., Marxsen, J., Sinsabaugh, R. L., Stromberger, M. E., Wallenstein, M. D., Weintraub, M. N., & Zoppini, A. (2013). Soil enzymes in a changing environment: Current knowledge and future directions. *Soil Biology and Biochemistry*, *58*, 216–234. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.11.009>

- Calvet, R., Chenu, C., & S, H. (2015). *Les matières organiques des sols: Rôles agronomiques et environnementaux* (2e édition). France agricole.
- Chen, H., Tsai, K.-P., Su, Q., Chow, A., & Wang, J. (2019). *Throughfall Dissolved Organic Matter as a Terrestrial Disinfection Byproduct Precursor*. *3*, 1603–1613. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00088>
- Chenu, C., Angers, D. A., Barré, P., Derrien, D., Arrouays, D., & Balesdent, J. (2019). Increasing organic stocks in agricultural soils: Knowledge gaps and potential innovations. *Soil and Tillage Research*, *188*, 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.04.011>
- Chenu, C., Rumpel, C., & Lehmann, J. (2015). Methods for studying soil organic matter: Nature, dynamics, spatial accessibility, and Interactions with minerals. In *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry* (p. np). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415955-6.00013-X>
- Chorover, J., & Amistadi, M. K. (2001). Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(1), 95–109. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00511-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00511-1)
- Davey, M. P., Berg, B., Emmett, B. A., & Rowland, P. (2007). Decomposition of oak leaf litter is related to initial litter Mn concentrations. *Canadian Journal of Botany*, *85*(1), 16–24. <https://doi.org/10.1139/b06-150>
- Friend, J. H., & Guralnik, D. B. (1959). *Webster's New World Dictionary of the American Language*. The World Publishing Company.
- Greenwood, D. J. (1961). The effect of oxygen concentration on the decomposition of organic materials in soil. *Plant and Soil*, *14*(4), 360–376. <https://doi.org/10.1007/BF01666294>

- Gutiñas, M., Gil-Sotres, F., Leirós, M., & Trasar-Cepeda, C. (2013). Sensitivity of soil respiration to moisture and temperature. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, *13*, 445–461. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162013005000035>
- Guo, R., Zheng, J., Han, S., Zhang, J., & Li, M.-H. (2013). Carbon and nitrogen turnover in response to warming and nitrogen addition during early stages of forest litter decomposition—An incubation experiment. *Journal of Soils and Sediments*, *13*(2), 312–324. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0630-x>
- Hatakka, A. (2001). Biodegradation of lignin. In M. Hofrichter & A. Steinbüchel (Eds.), *Biopolymers. Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications. Vol 1. Lignin, Humic Substances and Coal* (pp. 129–180). Wiley-VCH.
- Heinrichs, H., & Mayer, R. (1977). Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *J. Environ. Qual.; (United States)*, *6*:4. <https://doi.org/10.2134/jeq1977.00472425000600040014x>
- Herbosch & Blockmans. (2005). *Carte géologique de Wallonie*. https://geologie.wallonie.be/files/ressources/geologie/notices/40-1-2_Wavre_Chaumont.pdf
- Herndon, E., Jin, L., Andrews, D., Eissenstat, D., & Brantley, S. (2015). Importance of vegetation for manganese cycling in temperate forested watersheds. *Global Biogeochemical Cycles*, *29*. <https://doi.org/10.1002/2014GB004858>
- Hicks Pries, C., Angert, A., Castanha, C., Hilman, B., & Torn, M. S. (2020). Using respiration quotients to track changing sources of soil respiration seasonally and with experimental warming. *Biogeosciences*, *17*(12), 3045–3055. <https://doi.org/10.5194/bg-17-3045-2020>

- Hofrichter, M. (2002). Review: Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme and Microbial Technology*, 30(4), 454–466. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00528-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00528-2)
- Jobbágy, E. G., & Jackson, R. B. (2004). The Uplift of Soil Nutrients by Plants: Biogeochemical Consequences Across Scales. *Ecology*, 85(9), 2380–2389. <https://doi.org/10.1890/03-0245>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed). CRC Press.
- Keiluweit, M., Nico, P., Harmon, M. E., Mao, J., Pett-Ridge, J., & Kleber, M. (2015). Long-term litter decomposition controlled by manganese redox cycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(38). <https://doi.org/10.1073/pnas.1508945112>
- Kitao, M., Lei, T. T., Nakamura, T., & Koike, T. (2001). Manganese toxicity as indicated by visible foliar symptoms of Japanese white birch (*Betula platyphylla* var. *Japonica*). *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 111(1), 89–94. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(99\)00332-2](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(99)00332-2)
- Kleber, M., Eusterhues, K., Keiluweit, M., Mikutta, C., Mikutta, R., & Nico, P. (2015). Mineral–Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. *Advances in Agronomy*, 130, 1–140. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2014.10.005>
- Krishna, M. P., & Mohan, M. (2017). Litter decomposition in forest ecosystems: A review. *Energy, Ecology and Environment*, 2(4), 236–249. <https://doi.org/10.1007/s40974-017-0064-9>
- Kumar Gautam, M., Lee, K.-S., & Song, B.-Y. (2017). Deposition pattern and throughfall fluxes in secondary cool temperate forest, South Korea. *Atmospheric Environment*, 161, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.030>

- Kuzyakov, Y., Friedel, J. K., & Stahr, K. (2000). Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(11), 1485–1498. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00084-5)
- Lal, R. (2001). World cropland soils as a source or sink for atmospheric carbon. *Advances in Agronomy*, 71. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(01\)71014-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(01)71014-0)
- Lehmann, J., & Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 528(7580), Article 7580. <https://doi.org/10.1038/nature16069>
- Li, H., Bölscher, T., Winnick, M., Tfaily, M. M., Cardon, Z. G., & Keiluweit, M. (2021). Simple Plant and Microbial Exudates Destabilize Mineral-Associated Organic Matter via Multiple Pathways. *Environmental Science & Technology*, 55(5), 3389–3398. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04592>
- Li, H., Richter, D. D., Mendoza, A., & Heine, P. (2008). Four-decade responses of soil trace elements to an aggrading old-field forest: B, Mn, Zn, Cu, and Fe. *Ecology*, 89(10), 2911–2923. <https://doi.org/10.1890/07-1381.1>
- Li, H., Santos, F., Butler, K., & Herndon, E. (2021). A Critical Review on the Multiple Roles of Manganese in Stabilizing and Destabilizing Soil Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 55(18), 12136–12152. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00299>
- Li, Z., Cornelis, J.-T., Linden, C. V., Van Ranst, E., & Delvaux, B. (2020). Neoformed aluminosilicate and phytogenic silica are competitive sinks in the silicon soil–plant cycle. *Geoderma*, 368, 114308. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114308>
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. Wiley. <http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/4883190.html>
- Loneragan, J. F. (1988). Distribution and Movement of Manganese in Plants. In R. D. Graham, R. J. Hannam, & N. C. Uren (Eds.), *Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' held at the Waite*

- Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event* (pp. 113–124). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2817-6_9
- Luther, G., Thibault de Chanvalon, A., Oldham, V., Estes, E., Tebo, B., & Madison, A. (2018). Reduction of Manganese Oxides: Thermodynamic, Kinetic and Mechanistic Considerations for One- Versus Two-Electron Transfer Steps. *Aquatic Geochemistry*, 24. <https://doi.org/10.1007/s10498-018-9342-1>
- Ma, D., Wu, J., Yang, P., & Zhu, M. (2020). Coupled Manganese Redox Cycling and Organic Carbon Degradation on Mineral Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 54(14), 8801–8810. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02065>
- Magdoff, F. R., & Bartlett, R. J. (1985). Soil pH Buffering Revisited. *Soil Science Society of America Journal*, 49(1), 145–148. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900010029x>
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. New York : Oxford University Press.
- McKnight, J. Y. (2015). *Linking soil moisture and carbon-cycle processes in two understudied terrestrial ecosystems: Ecuadorian páramo grasslands and constructed agricultural wetlands*. . https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/3352
- Molina, A. J., Llorens, P., Garcia-Estringana, P., Moreno De Las Heras, M., Cayuela, C., Gallart, F., & Latron, J. (2019). Contributions of throughfall, forest and soil characteristics to near-surface soil water-content variability at the plot scale in a mountainous Mediterranean area. *Science of The Total Environment*, 647, 1421–1432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.020>
- Moore, T., Paré, D., & Boutin, R. (2008). Production of Dissolved Organic Carbon in Canadian Forest Soils. *Ecosystems*, 11, 740–751. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9156-x>

- Navratil, T., Shanley, J. B., Skrivan, P., Kram, P., Mihaljevic, M., & Drahota, P. (2007). Manganese biogeochemistry in a central Czech Republic catchment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 186(1–4), 149–165. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9474-1>
- Niu, X., Chen, Z., Pang, Y., Liu, X., & Liu, S. (2023). Soil moisture shapes the environmental control mechanism on canopy conductance in a natural oak forest. *Science of The Total Environment*, 857, 159363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159363>
- Nowack, B., & Stone, A. (2003). Manganese-catalyzed degradation of phosphonic acids. *Environmental Chemistry Letters*, 1, 24–31. <https://doi.org/10.1007/s10311-002-0014-3>
- Nriagu, J. O. (1990). *Global Metal Pollution: Poisoning the Biosphere?* Environment Canada, National Water Research Institute = Environnement Canada, Institut national de recherche sur les eaux.
- Parton, W., Silver, W. L., Burke, I. C., Grassens, L., Harmon, M. E., Currie, W. S., King, J. Y., Adair, E. C., Brandt, L. A., Hart, S. C., & Fath, B. (2007). Global-scale similarities in nitrogen release patterns during long-term decomposition. *Science (New York, N.Y.)*, 315(5810), 361–364. <https://doi.org/10.1126/science.1134853>
- Pellerin, S. (ed), Bamiere, L. (ed), Launay, C., Martin, R., Schiavo, M., Angers, D., Augusto, L., Balesdent, J., Basile-Doelsch, I., Bellassen, V., Cardinael, R., Cécillon, L., Ceschia, E., Chenu, C., Constantin, J., Darroussin, J., Delacote, P., Delame, N., Gastal, F., ... Réchauchère, O. (2021). *Stocker du carbone dans les sols français. Quel potentiel au regard de l'objectif 4 pour 1000 et à quel coût?* (France). Ed. Quae. <https://agritrop.cirad.fr/598941/>
- Reimer, P. S. (1999). *Environmental effects of manganese and proposed guidelines to protect freshwater life in British Columbia* [University of British Columbia]. <https://doi.org/10.14288/1.0058589>

- Sauvé, S., McBride, M., & Hendershot, W. (1998). Soil Solution Speciation of Lead(II): Effects of Organic Matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 62(3), 618–621. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200030010x>
- Service public de Wallonie. (2014). *Relief de la Wallonie—Modèle Numérique de Terrain (MNT) 2013-2014*. <http://geoportail.wallonie.be/catalogue/6029e738-f828-438b-b10a-85e67f77af92.html>
- Service public de Wallonie. (2022). *Carte Numérique des Sols de Wallonie*. <http://geoportail.wallonie.be/catalogue/38c2a87e-d38a-4359-9899-9d4a6b9f0c2a.html>
- Sjörs, H. (1959). Changes in pH of Leaf Litter during a Field Experiment. *Oikos*, 10(2), 225–232. <https://doi.org/10.2307/3565148>
- Sparks, D. L., Singh, B., & Siebecker, M. G. (2022). *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier.
- Spiro, T. G., Bargar, J. R., Sposito, G., & Tebo, B. M. (2010). Bacteriogenic manganese oxides. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 2–9. <https://doi.org/10.1021/ar800232a>
- Stuckey, J. W., Goodwin, C., Wang, J., Kaplan, L. A., Vidal-Esquivel, P., Beebe, T. P., & Sparks, D. L. (2018). Impacts of hydrous manganese oxide on the retention and lability of dissolved organic matter. *Geochemical Transactions*, 19(1), 6. <https://doi.org/10.1186/s12932-018-0051-x>
- Sutton, R., & Sposito, G. (2005). Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
- Teachey, M. E., Pound, P., Ottesen, E. A., & Van Stan, J. T. (2018). Bacterial Community Composition of Throughfall and Stemflow. *Frontiers in Forests and Global Change*, 1. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/ffgc.2018.00007>

- Trum, F., Titeux, H., Cornelis, J.-T., & Delvaux, B. (2011a). Effects of manganese addition on carbon release from forest floor horizons. *Canadian Journal of Forest Research*, *41*(3), 643–648. <https://doi.org/10.1139/X10-224>
- Trum, F., Titeux, H., & Delvaux, B. (2010). *Effects of manganese concentration on beech leaf litter decomposition: Results from field and laboratory experiments*.
- Trum, F., Titeux, H., Ponette, Q., & Berg, B. (2015). Influence of manganese on decomposition of common beech (*Fagus sylvatica* L.) leaf litter during field incubation. *Biogeochemistry*, *125*(3), 349–358. <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0129-9>
- Trum, F., Titeux, H., Ranger, J., & Delvaux, B. (2011b). Influence of tree species on carbon and nitrogen transformation patterns in forest floor profiles. *Annals of Forest Science*, *68*(4), 837–847. <https://doi.org/10.1007/s13595-011-0080-4>
- USDI, U. S. G. (2009). Mineral Commodity Summaries 2009. In *Mineral Commodity Summaries* (2009). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/mineral2009>
- Villalobos, M., Escobar-Quiroz, I., & Salazar-Camacho, C. (2014). The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *125*, 564–581. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.029>
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., & Sposito, G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(14), 2649–2662. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00217-5)
- Wang, Q., Yang, P., & Zhu, M. (2019). Effects of metal cations on coupled birnessite structural transformation and natural organic matter adsorption and oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *250*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.035>
- Wang, Y., & Stone, A. T. (2006). Reaction of Mn III,IV (hydr)oxides with oxalic acid, glyoxylic acid, phosphonoformic acid, and structurally-related organic compounds.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 4477–4490.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1548>

Watmough, S., Eimers, C., & Dillon, P. (2007). Manganese cycling in central Ontario forests: Response to soil acidification. *Applied Geochemistry*, 22, 1241–1247.

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.039>

Weil, R., & Brady, N. (2017). *The Nature and Properties of Soils. 15th edition.*

Weil, R., & Magdoff, F. (2004). *Significance of Soil Organic Matter to Soil Quality and Health* (pp. 1–43). <https://doi.org/10.1201/9780203496374.ch1>

Yang, S., Jansen, B., Absalah, S., Van Hall, R. L., Kalbitz, K., & Cammeraat, E. L. H. (2020). Lithology- and climate-controlled soil aggregate-size distribution and organic carbon stability in the Peruvian Andes. *SOIL*, 6(1), 1–15. <https://doi.org/10.5194/soil-6-1-2020>

Influence de manganèse apporté par les pluvolessivats sur la décomposition de la matière organique des sols forestiers

Guillaume de Pierpont

Les écosystèmes forestiers fournissent de nombreux services écosystémiques comme la séquestration du carbone dans le sol. Celui-ci dépend notamment de l'apport de matière organique dépendant de la production de biomasse mais également des pertes de matières organiques via des réactions de décomposition. Le recyclage des nutriments dans les écosystèmes forestiers conditionne le stockage du carbone. En effet, la disponibilité de nutriments essentiels favorise la production de biomasse, mais également la décomposition de la matière organique. C'est notamment le cas du manganèse (Mn). L'apport de Mn au sein du sol forestier peut se réaliser via l'eau de pluie qui s'égoutte du couvert forestier et qui tombe sur le sol (pluvolessivat). Ce mémoire s'intéresse tout particulièrement à l'influence de Mn sous la forme du pluvolessivat afin de mieux comprendre son interaction avec la matière organique du sol.

Pour ce faire, une expérience d'incubation mesurant l'influence de différentes modalités telles que des solutions de Mn de différentes concentrations et d'une solution de pluvolessivat sur l'évolution de la matière organique de trois types de substrats différents a été réalisée. Ces substrats sont des horizons organiques et organo-minéraux d'un Podzol de forêt tempérée.

Les résultats de l'expérience montrent que le pluvolessivat dégrade mieux la matière organique dans le substrat composé des deux horizons en termes de production de CO₂, de carbone organique dissous et du rapport molaire des productions de carbone organique dissous et de l'azote total dissous vis-à-vis d'au minimum une autre modalité étudiée. Ces résultats démontrent que des éléments autres que Mn ou des microorganismes présents dans le pluvolessivat ont également un effet sur la minéralisation de la matière organique. Ce substrat montre également une meilleure activité des microorganismes décomposeurs par rapport aux autres échantillons étudiés. Dès lors, le pluvolessivat peut mieux exprimer son influence dans ce type d'environnement. Pour approfondir les connaissances sur le sujet, il a été suggéré de lancer d'autres expériences d'incubation en considérant notamment des solutions de pluvolessivat enrichi avec des concentrations croissantes de Mn. En parallèle, il serait judicieux de réaliser des analyses sur la composition du pluvolessivat ajouté.

Mots clés : matière organique, pluvolessivat, manganèse, décomposition, expérience d'incubation