

Faculté des bioingénieurs

Rôle du manganèse dissous sur le devenir du carbone dans la litière de chêne pédonculé

Suivi d'une expérience d'incubation

Auteur : Arthur Coulonval

Promoteurs : Yannick Agnan

Romain Duquenne

Lecteurs : Benoît Stenuit

Hugues Titeux

Année académique 2024-2025

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

Remerciements

Au cours de la réalisation de ce mémoire, beaucoup de personnes m'ont été précieuses, que ce soit dans l'aide indispensable qu'elles aient pu m'apporter ou simplement dans le réconfort qu'elles aient pu m'inspirer. Pour ça, je tiens donc à fortement remercier en premier lieu mon promoteur, Yannick Agnan. Je le remercie d'abord de m'avoir accepté dans son équipe et de m'avoir permis de réaliser mon mémoire sur ce sujet. Je dois avouer que le sujet ne m'a pas directement passionné mais qu'au fur et à mesure de mon avancement et de ma recherche, j'ai su aimer ce que je faisais et je tends à penser que ça n'aurait pas été possible sans quelqu'un d'aussi passionné et disponible que Yannick. En second lieu, je tiens également à remercier Romain Duquenne, doctorant avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler pendant cette année. Sans lui, il est clair que beaucoup de mes questions seraient sûrement restées sans réponse et que tous ces moments passés au laboratoire auraient été bien plus ennuyeux. Je le remercie donc, tant pour les moments passés à travailler sur mon mémoire, que sur ceux passés à discuter d'intérêts communs.

Je tiens également à remercier Thomas Nicolay et toute son équipe pour la mise à disposition de leur laboratoire et de leur matériel. Il en va de même pour toute l'équipe du laboratoire MOCA, qui a su faire preuve de beaucoup de patience et de bienveillance lors de mes nombreux passages dans leur laboratoire. Il me semble également important de remercier Benoît Stenuit et Hugues Titeux, qui ont accepté d'être les lecteurs de mon mémoire.

Dans un autre registre, il me tient à cœur de remercier mes parents, sans qui il m'aurait été impossible de réaliser ce mémoire et ces études qui m'ont tant fait grandir et qui m'ont tant appris. Je les remercie également d'avoir relu mon mémoire, sans pour autant en comprendre vraiment le contenu. Pour cela, je remercie aussi tous mes proches qui m'ont soutenu dans les moments difficiles, d'autant plus qu'ils ont été nombreux. Je remercie notamment ma grand-mère d'avoir également relu mon mémoire. Je remercie aussi Louise pour son soutien, ses rappels à l'ordre mais aussi pour ces moments de rigolade qui rendent la vie plus belle.

Je remercie également Aurélian Bary, mon collègue d'étude, sans qui ces dernières années auraient été bien plus longues et bien moins drôles.

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières.....	2
Liste des figures	4
Liste des tableaux	6
1. Introduction	7
2. État de l'art	8
2.1. Manganèse dans l'écosystème forestier	8
2.1.1. Caractéristiques générales	8
2.1.2. Cycle biogéochimique	8
2.1.3. Cycle du manganèse dans l'écosystème forestier	10
2.2. La matière organique du sol	12
2.2.1. Définition, nature et quantification	12
2.2.2. Cycle de la matière organique	13
2.2.3. Services écosystémiques	15
2.3. Impact du manganèse sur la MOS	16
2.3.1. Stabilisation et dégradation de la MOS	16
2.3.2. Dégradation	16
2.3.3. Stabilisation	18
3. Objectifs et démarche	21
4. Matériels et méthodes	22
4.1. Site d'étude.....	22
4.2. Echantillonnage et préparation des réacteurs	23
4.2.1. Récolte et traitement des échantillons	23
4.2.2. Préparation des réacteurs	23
4.3. Incubation	24
4.3.1. Mesures de CO ₂ et O ₂ pendant l'expérience	24
4.3.2. Modalités de l'expérience	24
4.4. Traitement des données d'incubation	26
4.4.1. Composition gazeuse	26
4.4.2. Quotient respiratoire	26
4.5. Caractérisation des échantillons après incubation	26
4.5.1. Carbone et azote total	26
4.5.2. Carbone organique dissous et azote total dissous	27

4.6. Calibration de la mesure de l'activité de la Manganèse Peroxydase	27
4.6.1. Protocole	28
4.6.2. Modalités	29
4.7. Traitement de données	29
4.7.1. Coefficient de variation	30
5. Résultats et discussion	31
5.1. Phase de réveil	31
5.2. Phase d'incubation	34
5.3. Caractérisation des substrats	39
5.3.1. Analyses de la MO solide	39
5.3.2. Analyses du carbone organique dissous et de l'azote total dissous	41
5.3.3. Bilan de masse du carbone	42
5.4. Enzymologie : Mesure de l'activité de la manganèse peroxydase	43
6. Conclusion et perspectives	48
7. Annexes	50
Références	52

Liste des figures

Figure 2-1: Diagramme Eh-pH (diagramme de Pourbaix) pour le système Mn-H ₂ O à 25°C. Les lignes pointillées inclinées représentent les limites de stabilité de H ₂ -H ₂ O et H ₂ O-O ₂ . Les lignes pointillées verticales représentent la limite inférieure de valeur de pH (2.3) du fluide hydrothermal et la valeur de pH pour l'eau de mer ambiante (7.9), d'après Yang et al., 2014	9
Figure 2-2: Réservoirs (mmol/m ²) et flux (mmol/m ² /an) de Mn dans le bassin versant SSHCZO, d'après Herndon et al., 2015	11
Figure 2-3: Modèle conceptuel adapté de (Magliano et al., 2019) – Les flèches grises désignent un événement pluvieux, les flèches rouges désignent l'interception par les feuilles, les flèches vertes le pluviolessivage et les flèches bleues l'écoulement le long du tronc	11
Figure 3-1: Démarche générale du mémoire	21
Figure 4-1: Lieu d'échantillonnage (point rouge) de la litière de chêne à l'échelle 1 : 18 000 (ArcGisPro, 2025)	22
Figure 4-2: Présentation des 3 groupes de réacteurs	25
Figure 5-1: Evolution de la consommation en O ₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase de réveil – Chaque point correspond à une prise de mesure	32
Figure 5-2: Evolution de la production en CO ₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase de réveil – Chaque point correspond à une prise de mesure	33
Figure 5-3: Evolution de la production en CO ₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase d'incubation – Chaque point correspond à une prise de mesure - Les 5 réacteurs ayant reçu la modalité « eau milliQ » sont en bleu, ceux ayant reçu la modalité « Mn ²⁺ » sont en vert et ceux ayant reçu la modalité « 10Mn ²⁺ » sont en rouge	35
Figure 5-4: Evolution de la consommation en O ₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase d'incubation – Chaque point correspond à une prise de mesure - Les 5 réacteurs ayant reçu la modalité « eau milliQ » sont en bleu, ceux ayant reçu la modalité « Mn ²⁺ » sont en vert et ceux ayant reçu la modalité « 10Mn ²⁺ » sont en rouge	35
Figure 5-5: Evolution de la consommation moyenne d'O ₂ par modalité et de la production moyenne de CO ₂ par modalité au cours du temps – Les valeurs négatives sont liées à la consommation d'O ₂ et les valeurs positives à la production de CO ₂	37
Figure 5-6: Evolution du quotient respiratoire (QR) moyen au cours du temps pour les trois modalités	38
Figure 5-7: Teneurs moyennes en N et en C (en histogramme) et rapport C/ N (en courbe) moyen par modalité - Les barres d'erreur représentent les écart-types associés à la moyenne	39
Figure 5-8: Teneurs moyennes en DOC & TDN par modalité - Les barres d'erreur représentent les écart-types associés à la moyenne	42
Figure 5-9: Moyennes des masses de C perdu dans le substrat et masses de C produit sous forme de CO ₂ dans les réacteurs par modalité au cours de l'entièreté de l'expérience d'incubation (phase de réveil et phase d'incubation) - Les barres d'erreur représentent les écart-types associés à la moyenne	42

Figure 5-10: Evolution de l'absorbance en fonction de la dilution de la solution enzymatique de rapport 1/10	44
Figure 5-11: Evolution de l'absorbance mesurée en fonction du rapport masse (g)/volume (mL) de dilution de la solution enzymatique extraite au tampon.....	45

Liste des tableaux

Tableau 5-1: Moyenne et écart-type de production de CO ₂ et de consommation d'O ₂ cumulées au cours de l'expérience d'incubation pour chaque modalité - le nombre suivi de "±" fait référence à l'écart-type associé à la moyenne	36
Tableau 5-2: Moyenne par modalité des valeurs obtenues pour le traçage isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{15}\text{N}$ - le nombre suivi de "±" fait référence à l'écart-type associé à la moyenne.....	40
Tableau 5-3: Combinaisons de solutions utilisées pour le test du H ₂ O ₂	45
Tableau 5-4: Combinaisons de solutions pour le test du substrat.....	46
Tableau 5-5 : Combinaisons des solutions utilisées pour le test du substrat.....	46
Tableau 7-1: Valeurs cumulées sur la phase de réveil (85 jours) de production de CO ₂ , de consommation d'O ₂ et de QR pour chaque réacteur.....	50
Tableau 7-2: Masse de la litière insérée dans chaque réacteur au début de l'expérience d'incubation et caractérisations.....	50
Tableau 7-3: Masses des substrats de litière utilisées pour les mesures de DOC & TDN.....	51

1. Introduction

La décomposition de la litière est responsable du rejet d'énormes quantités de CO₂ dans l'atmosphère (Berg & McClaugherty, 2014). Ce processus n'est néanmoins pas totalement compris, d'autant qu'en contexte de changement climatique, comprendre les flux de carbone entre le sol et l'atmosphère est fondamental.

Les écosystèmes forestiers sont des habitats essentiels pour la biodiversité qui remplit de nombreux services écosystémiques (Brockhoff et al., 2017). La décomposition de la litière du sol est un processus clé dans le cycle global du carbone terrestre, contrôlant le taux de carbone libéré dans l'atmosphère (Trum, Titeux, Cornelis, et al., 2011). Pourtant, cette décomposition dans de tels écosystèmes est un processus complexe car lié au recyclage des nutriments entre le sol et la végétation (Trum et al., 2015).

Parmi ces nutriments, le manganèse est un élément biologiquement essentiel, exerçant un contrôle encore peu reconnu sur le cycle du carbone dans les écosystèmes terrestres (H. Li et al., 2021). On sait néanmoins qu'il peut influencer ce cycle tant en favorisant la dégradation de molécules organiques, notamment en étant directement impliqué dans la décomposition de la lignine, qu'en les stabilisant via des associations organo-minérales. Il a également été montré que le manganèse pouvait exercer un contrôle sur le cycle biogéochimique de nutriments (Zhang et al., 2025).

Le manganèse présent dans le sol provient d'une part de l'altération du matériau parental et d'autre part d'apports aériens (chute de feuilles, dépôts atmosphériques secs et humides, ruissellement de la pluie le long du tronc et pluviollessivat). Les pluviollessivats représentent la fraction de la pluie traversant la canopée et s'enrichissant en éléments minéraux présents à la surface des feuilles. Le manganèse apporté au sol par le pluviollessivat est donc dans sa forme soluble. Plusieurs études ont déjà relevé des corrélations positives entre la disponibilité du manganèse et le taux de décomposition de la matière organique (Paulus & Vitousek, 2024; Trum et al., 2015).

Dans ce contexte, l'objectif de ce mémoire est d'évaluer expérimentalement la contribution additionnelle de l'apport de manganèse soluble sur la décomposition de la litière forestière. Pour cela, une expérience d'incubation de substrats de litière de chêne a été réalisée avec ou sans apport de manganèse sous forme Mn²⁺. Un suivi des différents flux de carbone (CO₂, carbone organique dissous) a permis de réaliser un bilan de masse pendant cette expérience.

2. État de l'art

2.1. Manganèse dans l'écosystème forestier

2.1.1. Caractéristiques générales

Distribution

Occurrence

Le manganèse (Mn) fait partie des éléments traces les plus abondants de la lithosphère, avec des valeurs allant de 350 à 2000 mg/kg dans les roches (Kabata-Pendias, 2011). C'est un élément biologiquement essentiel pour les organismes vivants qui est omniprésent dans le sol (Kabata-Pendias, 2011; Paulus & Vitousek, 2024). Ses concentrations les plus élevées sont trouvées dans les sols limoneux et calcaires, présentant des valeurs de 411 à 550 mg/kg. Des valeurs plus faibles (270 mg/kg) peuvent néanmoins être trouvées dans les Podzols. Les concentrations en Mn dans les sols forestiers présentent des valeurs de 150 à 1500 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Voies d'entrée du manganèse dans l'écosystème forestier

La présence naturelle de Mn dans le sol résulte en partie de l'altération du matériau parental au cours du processus de pédogenèse (Reimer, 1999). Mn peut également être apporté au sol *via* le recyclage par la végétation ou les dépôts atmosphériques (Kabata-Pendias, 2011). Pour ce qui est des dépôts atmosphériques, les particules de sol ayant été emportées par le vent sont responsables de plus de la moitié de Mn contenu dans l'atmosphère (Nriagu, 1990). D'autres sources d'apport de Mn au sol peuvent également être recensées, tels que les feux de forêt ou les éruptions volcaniques (Kabata-Pendias, 2011).

Des sources anthropiques de Mn dans l'environnement sont également recensées : décharge des eaux usées, boues d'épuration, émissions générées par l'industrie métallurgique ou encore combustion d'additifs fossiles (Reimer, 1999). Le manganèse est également utilisé dans la production pharmaceutique, dans les processus chimiques ou encore dans l'agriculture sous la forme de fongicides et de fertilisants (MnSO_4) (Kabata-Pendias, 2011).

2.1.2. Cycle biogéochimique

Géochimie

L'état redox du Mn varie de +2 à +7 et est influencé par des processus biologiques et géochimiques (Kabata-Pendias, 2011). Sa spéciation chimique est largement gouvernée par le pH et les conditions redox (Jabłońska-Czapla & Jabłońska-Czapla, 2015). Dans des conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction faibles, la solubilité de Mn est plus importante (Figure 2-1). Des trois états d'oxydation différents du Mn présents dans les sols (Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}), Mn^{2+} est l'ion le plus soluble, et donc le plus mobile (Paulus & Vitousek, 2024). Son apparition est favorisée dans des sols acides en conditions anoxiques, soit en l'absence d' O_2 (Zhang et al.,

2025). Après avoir été libéré lors de l'altération du matériau parental, Mn^{2+} va être aisément oxydé en Mn^{3+} et Mn^{4+} en présence d' O_2 (conditions oxiques), pour ensuite former plus de 30 oxydes de Mn(III/IV), dont 15 phases peuvent être retrouvées dans les sols, telles que la birnessite ou la manganite (H. Li et al., 2021). Cette oxydation peut être réalisée par une large gamme de microorganismes (bactéries, champignons, algues et diatomées), influençant le transfert d'un électron de Mn^{2+} vers le Mn^{3+} et dans certains cas, un second transfert d'électron pour former Mn^{4+} . Les oxydes de Mn^{3+} et Mn^{4+} ainsi formés exercent un contrôle fort sur la distribution, le transport et la transformation d'autres éléments en raison de leurs potentiels d'oxydation élevés.

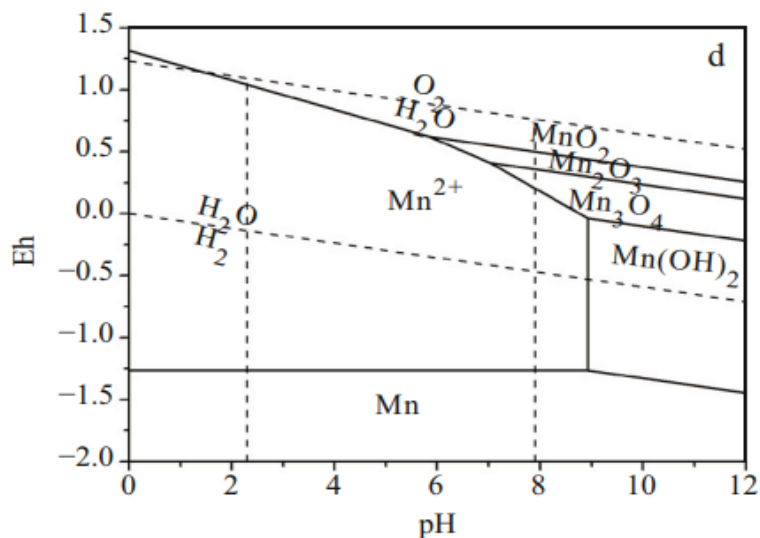


Figure 2-1: Diagramme Eh-pH (diagramme de Pourbaix) pour le système Mn-H₂O à 25°C. Les lignes pointillées inclinées représentent les limites de stabilité de H₂-H₂O et H₂O-O₂. Les lignes pointillées verticales représentent la limite inférieure de valeur de pH (2.3) du fluide hydrothermal et la valeur de pH pour l'eau de mer ambiante (7.9), d'après Yang et al., 2014

L'ion Mn^{3+} , la forme de Mn la plus réactive et un oxydant fort, est thermodynamiquement instable et va donc être rapidement réduit en Mn^{2+} ou oxydé en Mn^{4+} lorsque l'ion est libre et hydraté (Zhang et al., 2025). Au contraire, lorsque l'ion Mn^{3+} complexe avec des ligands forts, il pourra persister en solution aqueuse. Quant au Mn^{4+} , pouvant également agir comme un oxydant, il est l'ion le plus oxydé et le moins soluble (Zhang et al., 2025). Comme expliqué plus haut, les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} peuvent exister sous la forme de différents types d'oxyde de Mn, qui pourront être réduits par les microorganismes durant les périodes d'anoxie et régénérés au cours des périodes oxiques suivantes.

Les formes ioniques Mn^{3+} et Mn^{4+} apparaissent souvent dans des sols alcalins et oxiques (Zhang et al., 2025). Néanmoins, les états redox de Mn effectivement rencontrés dans les sols en conditions naturelles peuvent différer de ceux prédits par le diagramme Eh-pH. En effet, ces sols sont des milieux ouverts, hautement hétérogènes et en échange constant de matière et d'énergie avec leur environnement. Ces deux derniers ions participent activement dans les cycles biogéochimiques d'autres éléments, notamment en agissant comme de puissants oxydants dans la dépolymérisation de la lignine ou d'autres composés organiques complexes.

Biodisponibilité du manganèse

Chez les plantes, Mn joue plusieurs rôles dans la photosynthèse, notamment comme acteur du système de transport d'électrons et de production d'O₂ (Kabata-Pendias, 2011). Son absorption par les plantes dépend néanmoins de sa mobilité, et donc de sa solubilité (Zhang et al., 2025). Cette dernière présente une importance majeure car l'approvisionnement des plantes en Mn dépend essentiellement du pool de Mn soluble dans le sol (Kabata-Pendias, 2011). La biodisponibilité de Mn dans les sols est généralement adéquate à des valeurs de pH inférieurs à 6,5 (Navrátil et al., 2007). En effet, à des valeurs de pH du sol plus élevées, les plantes peuvent présenter des carences ou une assimilation réduite en Mn. Les sols acides constituent les plus grosses réserves de Mn biodisponible (Kabata-Pendias, 2011). Les teneurs en Mn dans la plante pour différentes espèces cultivées sur un même sol peuvent fortement varier : de 30 à 500 mg/kg.

L'ion Mn²⁺ dissous est absorbé par les racines et transporté principalement vers les feuilles, où il peut par exemple être utilisé pour la photosynthèse : dans le complexe photosystème II et où il sert comme cofacteur à la superoxyde dismutase (H. Li et al., 2021). Il s'accumule dans les feuilles sous forme aqueuse ou organiquement liée et n'est pas transféré vers d'autres tissus végétaux.

Dans les cas de déficience en Mn dans les plantes, les feuilles sont généralement le premier organe à être impacté, entraînant une baisse de la production de chlorophylle ou même une perte du feuillage (Navrátil et al., 2007). Pour la plupart des plantes, la teneur critique de déficience en Mn varie de 15 à 25 mg/kg dans les tissus végétaux (Kabata-Pendias, 2011). Dans le cas de concentrations trop élevées en Mn dans le sol, un effet toxique peut également être observé sur les plantes. Cet effet s'observe généralement pour des teneurs en Mn dans la plante excédant 400 mg/kg. À l'échelle de l'écosystème, cette toxicité peut mener au déclin de certains types de plantes (H. Li et al., 2021).

2.1.3. Cycle du manganèse dans l'écosystème forestier

Les besoins des plantes en éléments traces, dont Mn, sont satisfaits par les fractions facilement biodisponibles de ces éléments dans le sol (J. Li et al., 2008). Dans l'écosystème forestier, le sol abrite le plus grand stock de Mn (Figure 2-2; Navrátil et al., 2007). Néanmoins, seulement 5 % de ce stock est échangeable et donc facilement disponible pour les plantes. Ce pourcentage est nettement plus élevé dans les horizons organiques (O), en raison de l'association de Mn avec la matière organique.

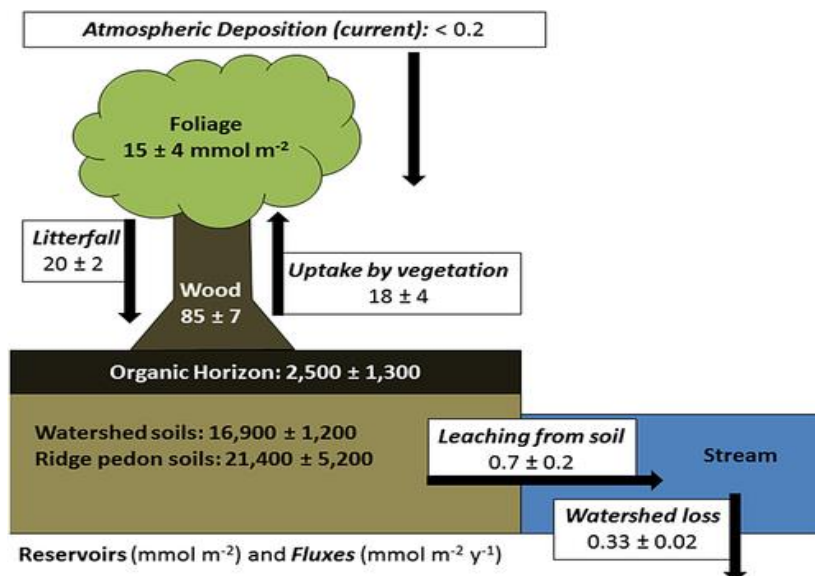


Figure 2-2: Réservoirs (mmol/m^2) et flux ($\text{mmol/m}^2/\text{an}$) de Mn dans le bassin versant SSHCZO, d'après Herndon et al., 2015

Après absorption par les racines, Mn est transféré dans la végétation pendant la saison de croissance et stocké dans le feuillage et la biomasse ligneuse (bois et écorce) (Herndon et al., 2015). Tandis qu'une faible portion du Mn du sol assimilé par la végétation est immobilisée pendant des décennies dans la biomasse sur pied (arbres, plantes, etc.), la majorité de l'élément absorbée par la végétation est rendue chaque année au sol sous la forme Mn^{2+} et Mn^{3+} par chute de feuilles, branches, etc. (Herndon et al., 2015).

En plus de la chute de feuilles au sol, le cycle de Mn au sein de l'écosystème forestier est également influencé par le pluviollessivat ainsi que l'écoulement le long du tronc (J. Li et al., 2008). Le pluviollessivat correspond à la pluie traversant la canopée, enrichie en éléments présents à la surface des organes des arbres et au lavage des particules apportées sur ces organes par les dépôts atmosphériques (Figure 2-3; André et al., 2008).

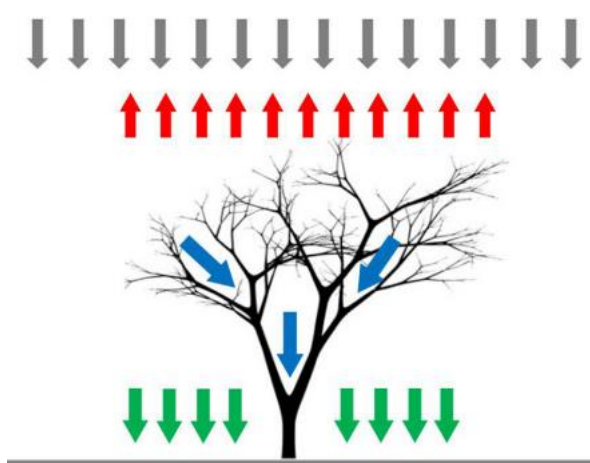


Figure 2-3: Modèle conceptuel adapté de (Magliano et al., 2019) – Les flèches grises désignent un événement pluvieux, les flèches rouges désignent l'interception par les feuilles, les flèches vertes le pluviollessivat et les flèches bleues l'écoulement le long du tronc

Les dépôts engendrés par les pluviollessivats sont enrichis en Mn (Watmough et al., 2007). Cela est notamment dû au fait que, comme présenté au point 2.1.2., les feuilles accumulent Mn^{2+} et le relarguent à leur surface (H. Li et al., 2021). Dans les pluviollessivats, Mn est donc essentiellement présent en tant que Mn^{2+} , forme dissoute et hautement mobile (Gandois et al., 2010).

Les ions Mn^{2+} apportés au sol peuvent être oxydés en ions Mn^{3+} hautement réactifs qui seront, à leur tour, stabilisés par des acides organiques produits par les champignons (Berg & McClaugherty, 2014). Les acides vont ensuite chélater les ions Mn^{3+} et prolonger leur temps de vie jusqu'à ce que les enzymes attaquent les structures phénoliques de la lignine.

Le manganèse dissous, sous la forme Mn^{2+} , libéré par la décomposition de la litière de feuilles ou apporté par pluviollessivat peut être lixivié du sol vers les cours d'eau (Herndon et al., 2015). Néanmoins, la perte de Mn du sol par lixiviation peut être nuancée à l'échelle de l'écosystème. Elle est en effet inférieure de plus d'un facteur 10 à la part de Mn assimilée par la végétation chaque année (Navrátil et al., 2007). Les plantes peuvent d'ailleurs fortement impacter la rétention ou la libération d'éléments dans le sol par l'assimilation biologique et le stockage (Herndon et al., 2015). En effet, dans un sol sous couvert forestier feuillu, la lixiviation de Mn dans les effluents est jusqu'à 10 fois moins importante que dans un sol hors-couvert. La lixiviation de Mn peut également être freinée par association des oxydes de Mn^{3+} et Mn^{4+} avec la matière organique du sol (Zhuang et al., 2022). D'autres flux de Mn sortants de l'écosystème ont également lieu, tels que l'érosion éolienne et hydraulique ou la récolte (J. Li et al., 2008).

2.2. La matière organique du sol

2.2.1. Définition, nature et quantification

La matière organique du sol (MOS) contient plus de carbone organique que la végétation globale (Lehmann & Kleber, 2015). Elle ne compte généralement que pour 1 à 6 % de la masse d'un sol sec, mais influence grandement l'ensemble des propriétés du sol, ainsi que ses utilisations (Brady, 2008). Elle contient des micro (bactéries, champignons, etc.) et macro-organismes vivants (insectes, arthropodes, centipèdes, etc.), constituant la matière organique (MO) vivante (environ 10 % de la masse de la MOS totale). La MO non vivante résulte de l'activité microbienne et représente la majeure partie de la MOS (90 % de la masse de la MOS totale) (Basile-Doelsch et al., 2020). La MOS est composée d'un mélange de différents résidus végétaux et microbiens à différents stades de décomposition (Blume et al., 2016). Elle inclut notamment des racines mortes, des résidus et exsudats racinaires, ainsi que des restes de faune et de microorganismes édaphiques. La biomasse produite au-dessus de la surface du sol par les plantes (feuilles, branches, etc.) et se déposant à la surface du sol forment également la MOS. Elle exerce un impact sur de nombreuses fonctions des sols : maintien de la structure, recyclage des nutriments, etc. (Blanchart & Trap, 2020).

La MOS est généralement quantifiée à l'aide de sa teneur en carbone, qui varie en fonction des différentes classes de substances (Blume et al., 2016). On peut notamment citer les

polysaccharides qui contiennent environ 40% de carbone et les lipides environ 70%. La teneur en MOS dans les différents horizons du sol et le contenu moyen en MOS dans les différents types de sols varie dans de larges gammes et est également sujet à des variations saisonnières. (Blume et al., 2016) Les types de sols présentant les contenus en MOS les plus élevés sont les sols colluviaux, Andosols, Vertisols et Podzols. De manière générale, le carbone organique présente un gradient de concentration décroissant de la surface à la profondeur (Basile-Doelsch et al., 2020). D'environ 400 g·kg⁻¹ dans les horizons « O » à la surface des sols forestiers jusqu'à des teneurs pouvant atteindre 5 g·kg⁻¹ à 1 m de profondeur. Au sein des horizons Ah (3-10 cm de profondeur) des sols forestiers, les contenus en carbone organique du sol peuvent par exemple présenter des valeurs de 46 g·kg⁻¹ pour les forêts de conifères et de 57 g·kg⁻¹ pour les forêts de feuillus (Blume et al., 2016).

2.2.2. Cycle de la matière organique

Plusieurs modèles ont tenté de décrire et d'expliquer les mécanismes régissant l'évolution des intrants organiques dans le sol, mais aucun ne présentait explicitement les processus caractéristiques de transformation du carbone (Lehmann & Kleber, 2015). Dans le modèle de continuum de sol (MCS) (Figure 2-4), la matière organique du sol (MOS) existe comme un continuum de fragments organiques qui atteignent la surface du sol ou des horizons plus profonds sous différentes formes et qui sont continuellement dégradés par une communauté de décomposeurs jusqu'à atteindre des molécules de taille assimilable par les microorganismes (environ 1 nm) (Basile-Doelsch et al., 2020). La dégradation et la minéralisation de la MOS ont lieu à travers plusieurs phases en étroite interaction et implique de nombreux organismes de la faune et de la flore (Blume et al., 2016).

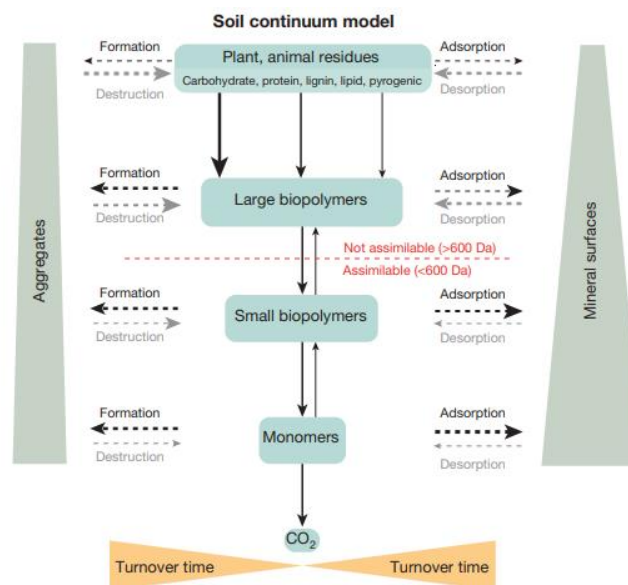


Figure 2-4: Modèle de continuum du sol, d'après Lehmann & Kleber, 2015

Les composés végétaux entrants sont essentiellement de grosses molécules telles que de la cellulose, de la lignine, des protéines, etc. (Basile-Doelsch et al., 2020). Leur dégradation est d'abord physique, par l'action de la macro-faune (vers de terre, fourmis, etc.) qui fragmente la

litière et l'incorpore au sol. Cette marco-faune est responsable du contact entre la MOS et les microorganismes, qui vont dégrader la MOS chimiquement. La dépolymérisation des composés organiques a d'abord lieu à l'extérieur des cellules microbiennes en raison de leur grande taille. L'action des enzymes extracellulaires, comme la manganèse peroxydase, a lieu jusqu'à l'obtention de monomères ou de petits biopolymères assimilables. Une portion de ces substrats est ensuite utilisée par les microorganismes pour la synthèse de leurs cellules, il s'agit d'anabolisme (Blume et al., 2016). Certains nutriments minéraux (Mn, K, Ca, Mg, etc.) sont aussi libérés et peuvent être assimilés par les plantes.

Cette réduction de taille de la MOS s'accompagne d'une augmentation simultanée des groupes polaires et ionisables et donc d'une plus grande solubilité dans l'eau (Lehmann & Kleber, 2015). Parallèlement, la stabilisation de ces produits de réaction augmente grâce à une réactivité croissante envers les surfaces minérales et une incorporation en agrégats. De plus, une deuxième interaction organo-minérale a lieu, la coprécipitation, qui fait donc référence à la formation d'une phase minérale secondaire en présence de MO. L'adsorption, quant à elle, peut être suivie d'une désorption et la formation d'agrégats par une dégradation biotique ou abiotique. Les petites molécules les plus simples peuvent former des assemblages aléatoires au sein de structures supramoléculaires : de la MO particulaire aux éléments constitutifs élémentaires des organismes vivants (sucres, acides aminés, acides gras, lipides, etc.) (Basile-Doelsch et al., 2020).

La dégradation oxydative continue jusqu'à ce que les éléments soient minéralisés en substances inorganiques, telles que le CO_2 , H_2O , NH_4^+ , etc. (Basile-Doelsch et al., 2020). Cette minéralisation est quasiment exclusivement intracellulaire et s'accompagne de la libération des nutriments des plantes contenus dans la MOS (Mg, Fe, N, etc.) (Blume et al., 2016). La majorité de l'azote (N) est incorporé dans la biomasse microbienne, entraînant une croissance du rapport C/N. Un autre processus entraînant la perte de MO dans les sols est l'érosion, généralement liée au ruissellement à la surface du sol, mais également à l'action du vent (Basile-Doelsch et al., 2020).

Le taux de décomposition de la MOS est contrôlé par quatre facteurs distincts : la composition chimique du substrat, un apport suffisant d'azote pour les organismes décomposeurs, la nature des micro-organismes impliqués et les conditions environnementales (aération, humidité et température) (Berg & McLaugherty, 2014). Certains substrats ne sont pas facilement décomposables par les microorganismes et sont appelés récalcitrants, c'est notamment le cas des constituants aromatiques des plantes, tels que la lignine (Blume et al., 2016). De manière générale, la séquence de stabilité des composés organiques suivante peut être établie : sucres, amidons, protéines < cellulose < lignine, cires, résines, tanins, etc.

Le temps de rotation est défini comme le quotient entre quantité de MO dans le sol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$) et l'entrée annuelle nette de MO dans le sol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) (Blume et al., 2016). Il désigne donc le temps nécessaire pour transformer complètement la MOS une fois. Le MCS permet d'expliquer les variations du temps de renouvellement par les propriétés et la disponibilité des surfaces minérales, permettant de protéger la MO, et par la disponibilité de nombreuses autres ressources, comme l'oxygène et les nutriments (Lehmann & Kleber, 2015).

La MO est transférée au sein du profil de sol sous forme de particules, colloïdes ou sous forme dissoute *via* les processus de pédoturbation ou de transport par l'eau (Basile-Doelsch et al., 2020). La pédoturbation fait référence au mélange de couches de sol par des processus physiques, tels que la bioturbation. Ce processus comprend l'enfouissement et la remontée de résidus végétaux, de matériaux minéraux... sur les 50 premiers centimètres du sol par la faune du sol (vers de terre, fourmis, etc.) (Berg & McClaugherty, 2014).

2.2.3. Services écosystémiques

La teneur en MO d'un sol est directement corrélée avec la capacité d'adsorption d'un polluant (Barriuso, 1996). Elle permet donc d'augmenter la rétention de polluants par l'adsorption à long terme, ce qui améliore la croissance des plantes et préserve la qualité des eaux en prévenant le lessivage des polluants vers les eaux souterraines (Lehmann & Kleber, 2015). Il a également été reconnu que les interactions entre la MOS et des oxydes de Mn pouvaient être bénéfiques dans le traitement des eaux usées, où ils étaient utilisés comme sorbants (H. Li et al., 2021).

La MOS permet d'accroître la fertilité des sols et leur capacité de rétention en eau par la formation de micro-agrégats (Blanchart & Trap, 2020). Cela peut s'expliquer par le fait que la MOS se fixe sur la surface des oxydes, notamment les oxydes de Mn, et des minéraux argileux, conduisant à la formation de micro-agrégats très stables (Blume et al., 2016). Ces agrégats apportent au sol une plus grande porosité et une densité apparente plus faible, permettant donc une meilleure conductivité de l'eau et des chemins préférentiels pour les racines végétales. Des ions métalliques, tels que le Mn^{2+} , peuvent également former des complexes stables avec des composés organiques.

La MOS exerce un impact sur de nombreuses fonctions des sols : maintien de la structure, recyclage des nutriments, régulation des populations, etc. (Blanchart & Trap, 2020). De plus, près de 80 % des réserves de carbone organique terrestre participant activement au cycle du carbone se trouvent dans les sols (Blume et al., 2016). La constitution du pool de carbone du sol conduit à une séquestration du CO_2 atmosphérique. Cette fonction gagne donc un intérêt grandissant dans le contexte du changement climatique. Dans cette optique, l'initiative « 4 pour 1000 » a pour objectif d'augmenter le contenu en MO des sols agricoles afin de lutter contre le changement climatique et de s'y adapter (Chenu et al., 2019). Afin d'augmenter l'efficacité des stockages de carbone dans le sol, il est préférable de les réaliser dans des horizons plus profonds du sol, où son potentiel de stockage est plus élevé et où son taux de minéralisation est plus faible.

Il a été présenté tout au long de cette section que la MOS constitue un stock important de carbone du sol. Il a également été prouvé que de faibles changements dans la stabilité et la biodisponibilité du carbone du sol peuvent modifier les concentrations en CO_2 atmosphériques et donc influencer le climat global (H. Li et al., 2021). Plusieurs études ont également montré que des concentrations plus importantes en Mn dans la MOS semblaient réduire sa stabilité et résulter en une production de CO_2 plus importante (Berg et al., 2015; Trum et al., 2015).

2.3. Impact du manganèse sur la MOS

2.3.1. Stabilisation et dégradation de la MOS

Le manganèse est un métal redox actif, connu pour ses interactions avec les composés organiques (H. Li et al., 2021). Il influence la dynamique du carbone des écosystèmes de deux manières. La première est la dégradation de la matière organique du sol (MOS) par l'oxydation abiotique ou microbienne des composés organiques. La deuxième est la stabilisation de la MOS, en partie, par l'association organo-minérale (Figure 2-5).

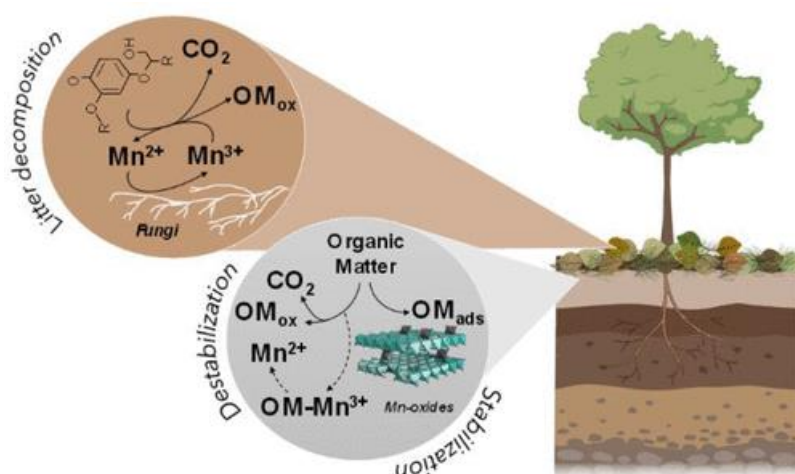


Figure 2-5: Rôles du Mn dans la stabilisation et la dégradation de la matière organique du sol, d'après H.Li et al., 2021

2.3.2. Dégradation

Oxydation des composés organiques par le cycle Mn²⁺/Mn³⁺

Plusieurs études ont montré des corrélations positives entre des concentrations initiales en Mn et des taux de décomposition de la litière dans divers écosystèmes forestiers (Sun et al., 2019). De plus, Keiluweit et al. (2015) ont montré que la disponibilité en Mn dans les sols est un facteur prépondérant pour une décomposition microbienne de biopolymères efficace. Ces relations peuvent être expliquées par le fait que Mn est un élément essentiel pour la production de la manganèse peroxydase (MnP) (Sun et al., 2019). Cette enzyme est sécrétée par les basidiomycètes, en particulier les champignons de la pourriture blanche (Hofrichter, 2011). Par leur production de MnP (Figure 2-6), ce sont les seuls organismes capables de dégrader et de minéraliser efficacement la lignine. En effet, la lignine est difficile à dégrader en raison de sa structure chimique, ne contenant pas de liens hydrolysables. Les enzymes la dégradant doivent donc être oxydatives et extracellulaires. D'autres enzymes ligninolytiques, telles que les lignine peroxydases, laccases, etc. sont des dégradateurs moins efficaces car elles ne s'attaquent qu'aux liaisons non phénoliques (H. Li et al., 2021).

La MnP permet notamment d'oxyder les ions Mn^{2+} peu réactifs, trouvés dans les résidus de plantes, de bois, etc., en ions Mn^{3+} hautement réactifs (Berg & McClaugherty, 2014). L'ion Mn^{3+} est directement impliqué dans la dégradation de la MOS en raison de sa petite taille, de sa solubilité et de sa forte réactivité (Paulus & Vitousek, 2024). Il peut, en effet, dégrader la MOS en constituants accessibles lorsqu'elle est chélatée en persistant assez longtemps dans le sol pour diffuser dans des matrices de sol complexes et oxyder la MO précédemment protégée.

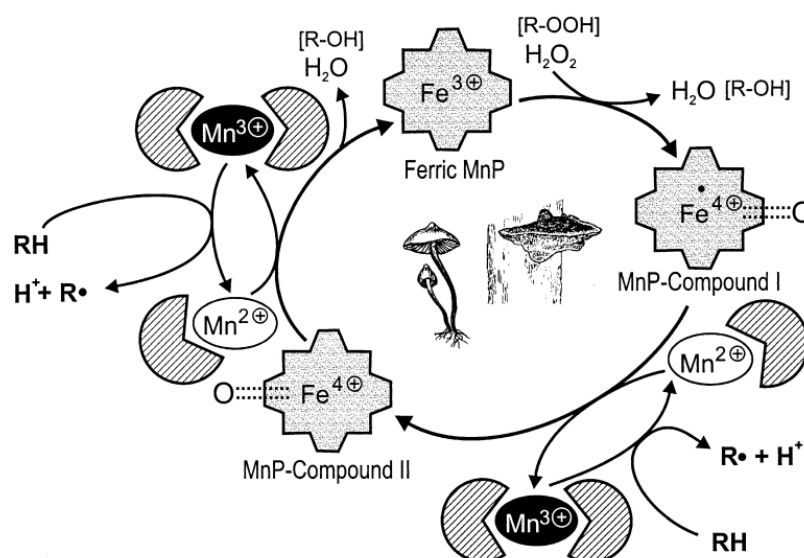


Figure 2-6: Cycle catalytique de la Manganèse Peroxydase (MnP), d'après Hofrichter et al., 2002

Le cycle catalytique de la MnP inclut l'enzyme ferrique, ainsi que les intermédiaires réactifs, le composé I et le composé II (Hofrichter, 2002). Le cycle est initié par la liaison du H₂O₂ à l'enzyme ferrique native et le clivage de la double liaison O-O du peroxyde d'hydrogène nécessite un transfert de deux électrons, entraînant la formation du composé I. Au sein du cycle, Mn²⁺ est utilisé comme donneur d'électron pour un intermédiaire réactionnel et est oxydé en Mn³⁺. La réduction du composé II se passe de la même manière et un deuxième ion Mn³⁺ est formé.

Ces ions Mn³⁺ hautement réactifs sont, à leur tour, stabilisés par des acides organiques produits par les champignons. Les acides vont ensuite chélater les ions Mn³⁺ et prolonger leur temps de vie jusqu'à ce que les enzymes attaquent les structures phénoliques de la lignine (Berg & McClaugherty, 2014).

Oxydation des composés organiques par les oxydes de Mn

Les oxydes de Mn (III) et Mn (IV) sont considérés comme étant parmi les oxydants les plus puissants présents naturellement dans les environnements proches de la surface terrestre (Balgooyen et al., 2017). Ils sont formés lorsque les surfaces minérales adsorbent Mn²⁺ et catalysent son oxydation par O₂ pour former différentes phases d'oxydes de Mn³⁺ et Mn⁴⁺ (Ma et al., 2020). Cette oxydation est également catalysée enzymatiquement par les champignons et les bactéries (Brüggenwirth et al., 2024). Les manganates, soit les oxydes de Mn présentant Mn⁴⁺ dans leur structure cristalline, ainsi formés constituent la forme prédominante de Mn dans les sols oxydés.

Les oxydes de Mn peuvent décomposer la MOS par des réactions oxydatives en composés de taille inférieure et de poids moléculaire faible, pouvant ensuite être transformés en CO_2 (H. Li et al., 2021). Le potentiel oxydatif des oxydes de Mn se traduit par une décomposition microbienne améliorée des polysaccharides non-cellulosiques, mais pas de la lignine (Stuckey et al., 2018). De tous les groupes fonctionnels de la MOS, le groupe phénolique est le plus susceptible de subir une oxydation par les oxydes de Mn (Ma et al., 2020). La réaction débute par la diffusion du composé organique à la surface minérale, suivie par la formation d'un complexe de surface (Balgooyen et al., 2017). Un radical phenoxy est ensuite formé et peut diffuser en s'éloignant de la surface ou peut rester à proximité de la surface former un ion phenoxenium, qui peut lui aussi diffuser loin de la surface.

Durant leur réaction avec la MOS, les ions Mn^{4+} et Mn^{3+} des oxydes de Mn sont tous les deux capables d'accepter des électrons et d'être réduits à des états d'oxydations plus faibles, tels que Mn^{3+} ou Mn^{2+} (H. Li et al., 2021). Ces réactions de dissolution des oxydes de Mn peuvent également être promues par des protons, tels que Mg^{2+} ou Ca^{2+} (Ma et al., 2020). Les acides organiques sont une source potentielle de protons qui se lient aux atomes d'oxygène des surfaces minérales, affaiblissent leurs liens avec les cations métalliques et donc facilitent la dissolution des oxydes de Mn (H. Li et al., 2021). Certaines réactions sont également assistées par des ligands (citrate, acide phosphonoformique, etc.), qui peuvent complexer et stabiliser le Mn^{3+} en solution. Les complexes Mn^{3+} -ligand dissous peuvent alors oxyder et dépolymériser la MOS particulaire (Ma et al., 2020).

2.3.3. Stabilisation

L'association organo-minérale est un mécanisme essentiel dans la stabilisation et la protection de la MOS contre les métabolismes microbiens (H. Li et al., 2021). Cela implique l'adsorption des composés organiques sur les surfaces minérales, induite par différentes forces physiques (Figure 2-7).

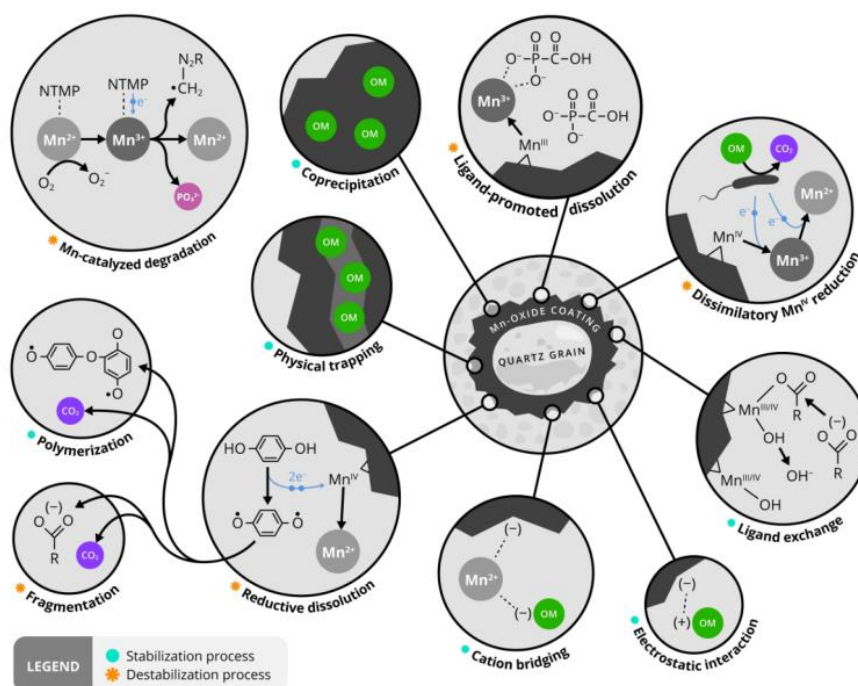


Figure 2-7: Diagramme conceptuel synthétisant les interactions stabilisantes et déstabilisantes entre les oxydes de Mn et les composés organiques, d'après H.Li et al., 2021

Parmi ces forces physiques, on peut notamment citer la répartition hydrophobe, phénomène ayant lieu lorsque les composés hydrophobes se séparent de la phase aqueuse pour se lier aux oxydes de Mn, en raison de l'incompatibilité des composés non polaires avec l'eau. Les composés organiques avec des parties hydrophobes présentent une tendance plus importante à précipiter sur la surface des oxydes de Mn que les composés avec une partie hydrophile (Allard et al., 2017). Une deuxième force physique est l'interaction électrostatique, qui va engendrer l'adsorption de la MO du sol, présentant une charge globale positive, sur les oxydes de Mn, présentant une charge globale négative à leur surface (H. Li et al., 2021). Ces interactions sont néanmoins très dépendantes du pH. A pH neutre, les oxydes de Mn et la MO présentent généralement tous deux une charge nette négative, limitant donc les interactions électrostatiques entre eux. Ces interactions vont néanmoins augmenter à pH décroissant car les composés organiques se protonent et s'associent aux surfaces des oxydes de Mn. Ensuite, des cations, le plus souvent divalents tels que Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ... peuvent agir comme un pont entre des surfaces minérales, comme les oxydes de Mn, et des groupes fonctionnels de la MO. Ces cations vont inverser la charge de surface des oxydes de Mn et ainsi faciliter l'adsorption de composés organiques par leurs groupes carboxyles (Allard et al., 2017). Enfin, une dernière force physique responsable de l'adsorption de composés organiques sur les oxydes de Mn est l'échange de ligands (H. Li et al., 2021). Il s'agit d'un mécanisme d'adsorption important entre des groupements hydroxyles de surfaces minérales et des groupements carboxyles ou phénoliques de la MO. Les fractions de la MO possédant un poids moléculaire, une aromaticité et une acidité importantes sont les plus à mêmes d'être adsorbés (Chorover & Amistadi, 2001).

La MO peut également être protégée de la décomposition lorsqu'elle est incorporée dans des minéraux (H. Li et al., 2021). Cela se produit lors de la coprécipitation des oxydes de Mn^{3+} ou Mn^{4+} avec de la MO dissoute, dans les mêmes conditions de précipitation que les oxydes de Fer

(Chen et al., 2014). Il est également possible que la MO se retrouve piégée physiquement, encapsulée dans les oxydes de Mn, qui peuvent créer un revêtement autour des structures organiques (H. Li et al., 2021). Les bactéries, champignons et organismes responsables de l'oxydation du Mn^{2+} se retrouvent parfois incrustés dans les oxydes de Mn^{3+} et Mn^{4+} et des composés organiques dissous se liant aux surfaces des oxydes de Mn peuvent aussi se retrouver piéger physiquement lorsqu'une nouvelle couche d'oxydes de Mn précipite. Finalement, la MO peut être stabilisé par un dernier processus, la polymérisation de petits composés organiques en structures plus complexes, entraînant une croissance de la récalcitrance chimique. La stabilisation est donc à la fois physique, en raison d'une plus grande taille et complexité des agrégats, et chimique, en raison d'un seuil d'énergie plus important devant être surmonté lors de la respiration microbienne.

3. Objectifs et démarche

Le manganèse contrôle la dynamique de la matière organique des sols de deux manières, par la stabilisation et par la dégradation. Par ailleurs, il a été prouvé que Mn est recyclé par les arbres sous forme de Mn soluble par le biais des pluviollessivats. Dès lors, l'objectif de ce mémoire est *d'évaluer la contribution additionnelle de l'apport de Mn soluble sur la décomposition de la litière forestière*.

Pour réaliser cet objectif, une expérience d'incubation de substrats de litière de chêne fragmentée a été réalisée. Cette expérience se divise en deux phases : une première phase de réveil des micro-organismes de la litière suivie d'une deuxième phase d'application de solutions de Mn sur le substrat. Trois modalités ont été considérées : une solution d'eau (contrôle), une solution de Mn à concentration faible et une solution de Mn à concentration élevée (Figure 3-1).

De manière à évaluer leur production et leur consommation respective au cours du temps, une analyse de la composition en CO_2 et en O_2 dans les réacteurs a été réalisée. A la fin de l'expérience d'incubation, plusieurs mesures ont été effectuées sur les substrats résultants : carbone, azote, rapport C/N, carbone organique dissous (DOC), azote total dissous (TDN) et traçage isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$). Un protocole expérimental de mesure de l'activité de la manganèse peroxydase, principale enzyme dégradant la lignine dans la litière forestière, a également été établi.

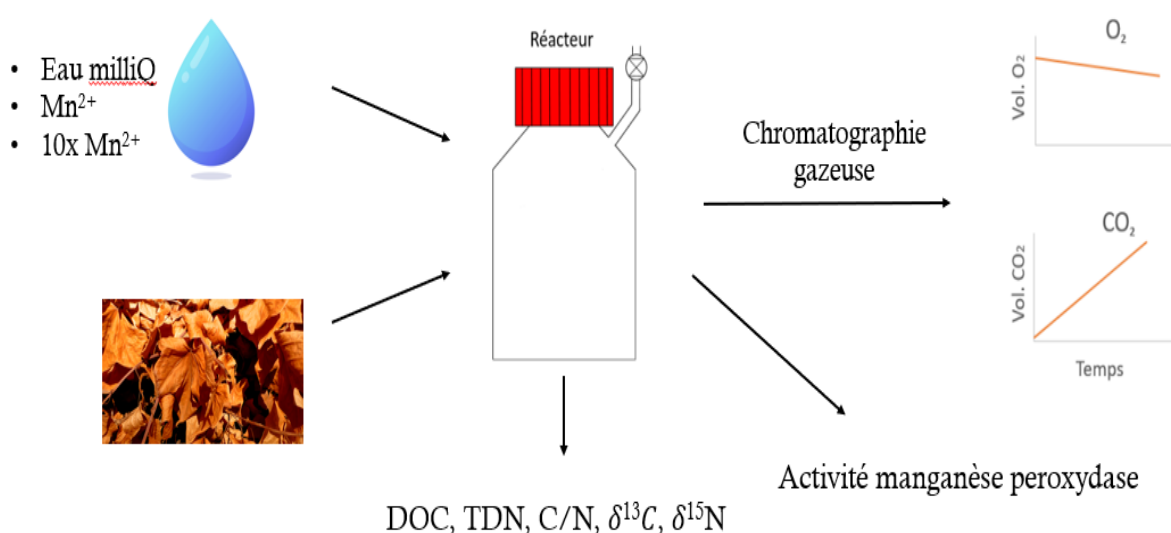


Figure 3-1: Démarche générale du mémoire

4. Matériels et méthodes

4.1. Site d'étude

La récolte des échantillons de litière de chêne a été réalisée sur une parcelle du bois de Lauzelle, à Louvain-La-Neuve (Figure 4-1).

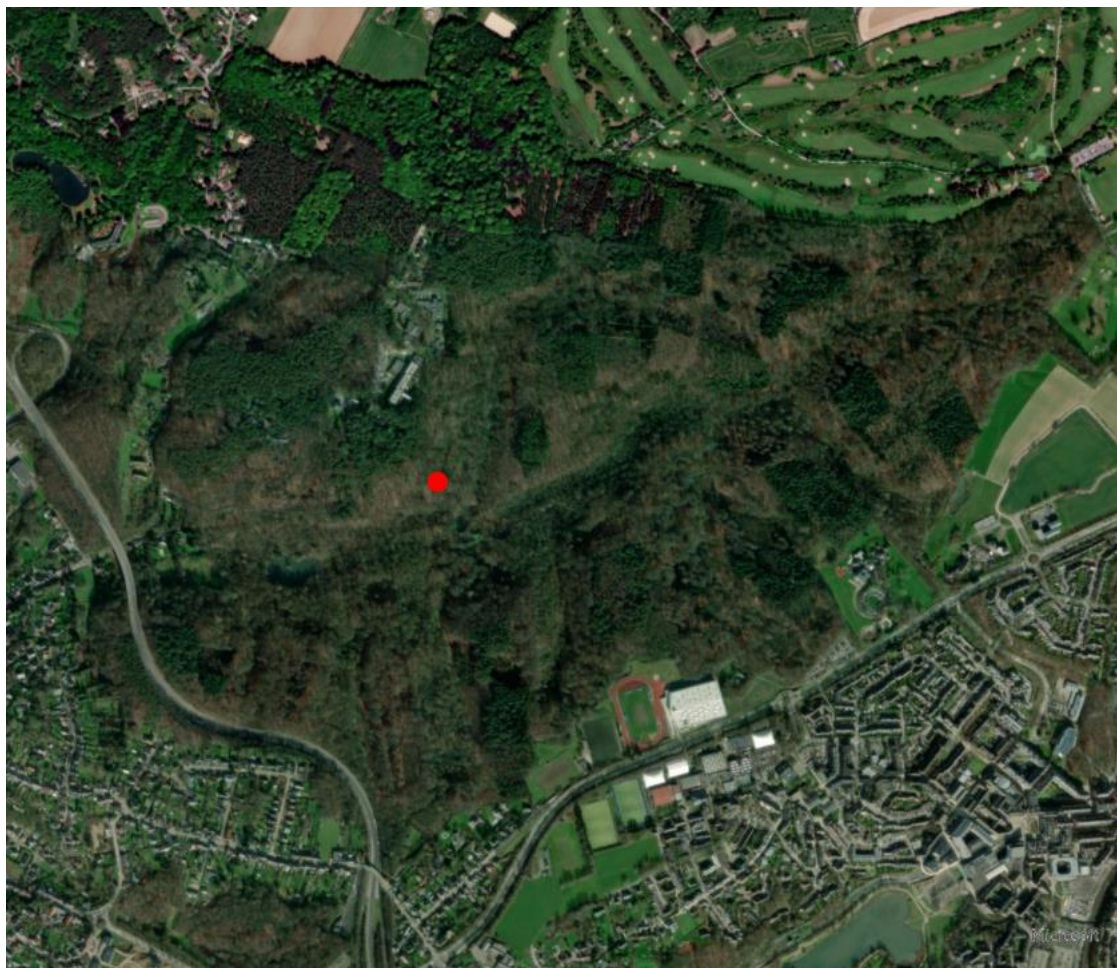


Figure 4-1: Lieu d'échantillonnage (point rouge) de la litière de chêne à l'échelle 1 : 18 000 (ArcGisPro, 2025)

La zone d'étude se rapproche naturellement des chênaies acidophiles et les essences majeures dans cette zone sont les chênes et feuillus (Mottet, 2010).

La zone du bois de Lauzelle présente un climat tempéré humide avec des précipitations annuelles moyennes de 835 mm et une température annuelle moyenne de 9,4°C (Z. Li et al., 2020). L'altitude moyenne y est de 90m et le sol y est de type Podzol, développé sur des sables de la Formation de Bruxelles, datant de l'Eocène. Le sol est assez acide, présentant un pH de moins de 4,5 dans tous les horizons (Trum et al., 2015) . Le sol y est majoritairement sablo-limoneux à limoneux et bien drainé, soit présentant un drainage de type b (sols non gleyifiés à drainage favorable) (Service Public de Wallonie, 2022).

4.2. Echantillonnage et préparation des réacteurs

4.2.1. Récolte et traitement des échantillons

La litière fraîche et intacte (horizon OL) a été collectée au sol le 15 octobre 2024, mise à sécher dans une chambre à 25°C (hall EFOR, UCLouvain) pendant trois semaines, puis broyée manuellement afin d'obtenir un échantillon de texture homogène et fine. La litière sèche broyée a ensuite été pesée afin d'obtenir 15 substrats d'environ un gramme, qui ont ensuite été placés dans les incubateurs.

4.2.2. Préparation des réacteurs

Test d'étanchéité

Les incubateurs utilisés sont des récipients en verre (Schott Duran®) d'un volume d'1 litre, appelés réacteurs dans ce mémoire. Ces derniers sont numérotés de la manière suivante : le sigle RM suivi d'un nombre leur étant attribué aléatoirement. Afin de s'assurer de leur étanchéité, une expérience préliminaire a été menée sur ces derniers. Pour ce faire, une surpression d'environ 1135 mbar a été appliquée à l'ensemble des réacteurs le 11 octobre 2024. Une prise de mesure de pression a ensuite été réalisée sur ceux-ci le 14 octobre 2024. Les deux valeurs de pression ont donc été comparées entre les deux dates et les réacteurs présentant des deltas de pression de plus de 6 mbar ont été écartés afin de ne garder que 15 réacteurs nécessaires à l'incubation.

Expérience préliminaire

Lors de l'incubation des substrats, la décomposition de la litière par les micro-organismes est étudiée. Ces micro-organismes consomment de l'oxygène (O_2) et produisent du dioxyde de carbone (CO_2) par le processus de respiration. Afin de rester en conditions aérobies, un seuil minimum de 10% volumique d' O_2 dans les réacteurs a été fixé. Dans le cas où ce seuil est dépassé, les réacteurs sont aérés pour rétablir une concentration en O_2 similaire à celle de l'air ambiant. Cette manipulation sera appelée « flush » dans ce mémoire.

Afin de limiter le nombre de flushs à réaliser au cours de l'expérience d'incubation, il a été nécessaire de déterminer quelle était la masse de substrat idéale. Pour cela, une expérience préliminaire d'incubation de 10 jours avec un suivi de l'évolution de la concentration en O_2 a été mise en place en comparant plusieurs masses de substrat différentes. Deux réplicats ont été testés pour chaque substrat et les masses comparées étaient de 1, 0,25 et 0,5 g.

4.3. Incubation

4.3.1. Mesures de CO₂ et O₂ pendant l'expérience

Le déroulement d'une mesure est décrit ci-dessous et est identique tout au long de l'expérience d'incubation.

La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre dont la précision est de 0,1 mbar (UNIK 5000 – General Electric®). Les prélèvements de gaz des réacteurs sont réalisés à l'aide de seringues de 25 mL (BD Plastipak®) équipées d'une vanne d'entrée/sortie d'air. La composition (en %vol.) de l'air (pour O₂, CH₄, N₂ et H₂) est obtenue en injectant une seringue d'air dans un analyseur CompactGC.

Une seringue d'air de chaque réacteur est prélevée et analysée au CompactGC. Une seringue d'air dépourvu de CO₂ est ensuite réinjectée dans chaque réacteur pour garder une pression constante. La pression est mesurée avant et après le prélèvement d'air dans les réacteurs afin de connaître la concentration volumique des gaz dans le réacteur. Elle est à nouveau mesurée après la réinjection d'une seringue d'air dépourvu de CO₂ afin de connaître le volume des gaz réinjectés dans les réacteurs. Le volume des gaz présents dans les réacteurs s'obtient, après chaque mesure, via la formule :

$$V (CNTP) = \frac{P(\text{exp.}) * T(\text{CNTP}) * V(\text{exp.})}{P(\text{CNTP}) * T(\text{exp.})} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec les termes :

- V (CNTP) : Volume total contenu dans le réacteur en CNTP (mL)
- P (exp.) : Pression expérimentale mesurée dans le réacteur (mbar)
- T (CNTP) : Température en CNTP (273, 15K)
- V (exp.) : Volume expérimental du réacteur (mL)
- P (CNTP) : Pression en CNTP (1013,25 mbar)
- T (exp.) : Température mesurée dans le laboratoire (K)

4.3.2. Modalités de l'expérience

Phase de réveil des microorganismes

La première phase de l'expérience d'incubation consiste à réveiller les micro-organismes vivants dans la litière foliaire. Pour ce faire, 1 g de litière a été placé dans chacun des 15 réacteurs. Les masses exactes de substrats introduites dans chaque réacteur sont présentées en annexe à la table 7-2. Ces substrats ont été humidifiés à l'eau milliQ (2 jets de 0,82 mL). Les mesures de composition gazeuse dans les réacteurs ont été prises sur une période de 90 jours, à raison de deux fois par semaine.

Trois modalités

Après la phase de réveil, les substrats de litière ont été laissés dans les réacteurs. Trois groupes de réacteurs ont été établis sur base de leur production en CO_2 et de leur consommation en O_2 mesurées. Ainsi, les réacteurs présentant des dynamiques de production de CO_2 et de consommation d' O_2 différentes au cours de la phase de réveil ont été regroupés.

Trois modalités ont ensuite été appliquées avec 5 réplicats par modalité (Figure 4-2) : de l'eau milliQ (solution témoin), une solution de MnSO_4 de concentration 0,5 mg/L et une solution de MnSO_4 10 fois plus concentrée, soit 5 mg/L. Les réacteurs ont alors été scellés. Les valeurs de concentration en Mn appliquées sur les substrats de litière ont été choisies sur base de la concentration médiane en Mn d'un pluviollessivat de chêne.

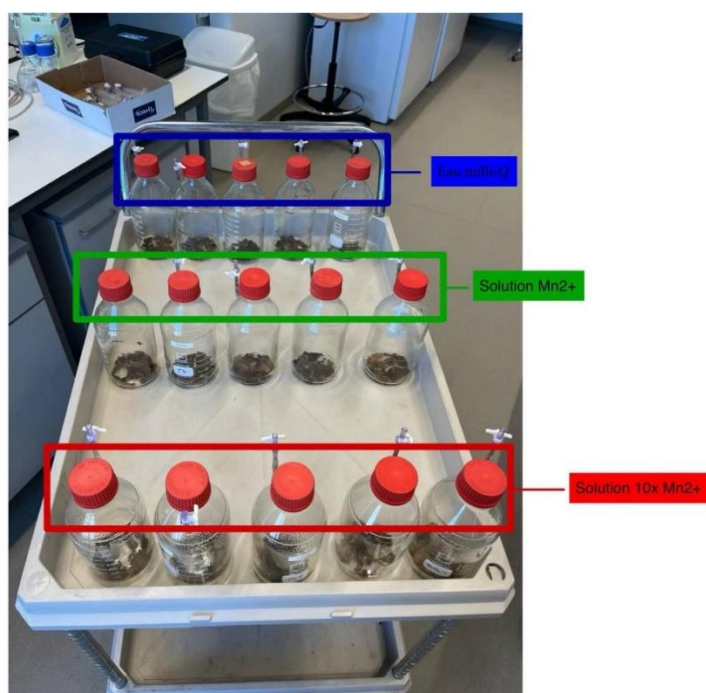


Figure 4-2: Présentation des 3 groupes de réacteurs

Les trois solutions ont été appliquées à l'aide d'un asperseur, permettant une humectation la plus homogène possible du substrat. Une mesure réalisée au préalable indique qu'un jet d'asperseur apporte en moyenne 0,82 mL. Deux aspersions ont été réalisées par réacteur, représentant donc une concentration totale d'1 mg/L pour la seconde modalité et de 10 mg/L pour la troisième. Une première mesure de la composition de l'air dans chaque réacteur a été réalisée le 12 mars 2025. L'expérience d'incubation a duré 68 jours avec une prise de mesure 2 fois par semaine.

4.4. Traitement des données d'incubation

4.4.1. Composition gazeuse

Les données récoltées au cours de l'expérience d'incubation ont été compilées et traitées dans le logiciel tableur Microsoft Excel. Les volumes des deux gaz ont ensuite respectivement été calculés en multipliant leur proportion volumique (%) dans l'échantillon par leur volume total de gaz mesuré dans le réacteur. On obtient donc une mesure du volume en CO₂ et d'O₂ initiale, après prélèvement et finale. Le volume final des gaz mesuré sera ensuite soustrait au volume initial de la mesure suivante. Ainsi, un « delta V », soit une différence de volume entre les deux mesures peut être établi et permet donc de calculer un volume en gaz produit (CO₂) ou consommé (O₂) tout au long de l'expérience.

4.4.2. Quotient respiratoire

Le quotient respiratoire est une mesure de l'activité respiratoire des micro-organismes et a été calculé à l'aide des volumes de CO₂ produits ou d'O₂ consommés au cours de l'expérience. Il se calcule comme suit :

$$QR = \frac{V(CO_2)}{V(O_2)} \quad (\text{Equation 2})$$

Avec les termes :

- QR : Quotient respiratoire
- V(CO₂) : Volume de CO₂ produit cumulé en CNTP (mL)
- V(O₂) : Volume d'O₂ consommé cumulé en CNTP (mL)

4.5. Caractérisation des échantillons après incubation

A la fin de l'expérience d'incubation, les échantillons de litière ont été sortis des réacteurs et leur masse a été pesée. Un quart de la masse humide a été placé à l'étuve pour séchage à 105°C durant 3 jours.

4.5.1. Carbone et azote total

Les teneurs en carbone (C) total et azote (N) total sont obtenues à partir de 5 mg de litière séchée à 105°C et broyée à l'azote liquide. Les échantillons sont analysés par un analyseur élémentaire IRMS (Elementar vario EL cube®). La mesure permet de calculer le rapport C/N et donne par ailleurs les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$. La signature isotopique de ¹⁵N & ¹³C dans la litière fournit un outil intéressant pour la compréhension des dynamiques spatiales et temporelles de la MOS (Lorenz et al., 2020). Ces ratios isotopiques sont exprimés en delta pour mille (‰) par rapport au taux des éléments ¹⁵N contenus dans le N₂ atmosphérique et par

rapport au taux des éléments ^{13}C contenus dans le Pee Dee Belemnite (roche calcaire du Crétacé utilisée comme référence) (Mablouké, 2013). Les ratios isotopiques sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$\delta X = (R_{\text{échantillon}} \times R_{\text{standard}}^{-1} - 1) \times 1000 \quad (\text{Equation 3})$$

Où $X = ^{15}\text{N}$ ou ^{13}C et $R = \text{rapport } ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ou $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

4.5.2. Carbone organique dissous et azote total dissous

Les substrats de litière maintenus au frigo à 4°C ont ensuite été utilisés pour des mesures de carbone organique dissous (COD) et d'azote total dissous (TDN). Pour cette analyse, trois échantillons de litière sèche n'ayant pas subi l'expérience d'incubation ont également été testés. Le protocole utilisé se base sur une publication de Weng et al. (2011). Il consiste en une extraction de la MO dissoute des substrats à l'aide d'une solution de CaCl_2 0,01M. 30mL de cette solution sont donc ajoutés aux substrats de litière humide, dont les masses sont données au tableau 7-3 en annexe. Le mélange litière-solution est ensuite agité pendant 2 heures à l'aide d'une plaque agitatrice à 110 rpm. Après agitation, le mélange est centrifugé pendant 10 minutes à 3300 rpm. Une première filtration du surnageant est ensuite effectuée avec des filtres Whatman®. La solution ainsi récupérée est ensuite filtrée une seconde fois à 0,45 μm grâce à un système de filtration lié à une pompe à eau. L'extrait obtenu est finalement dilué 10x avec de l'eau milliQ. Les teneurs en COD & TDN sont mesurées par combustion catalytique à l'aide d'un analyseur à 680°C (Shimadzu, série TOC-L).

4.6. Calibration de la mesure de l'activité de la Manganèse Peroxydase

Selon Xu et al. (2023), il est possible de mesurer l'activité de la manganèse peroxydase (MnP) dans des échantillons de sol par plusieurs systèmes de détection. Dans ce cas, le système de détection utilisant du lactate de sodium est testé afin de mesurer l'activité de cette enzyme dans de la litière de feuille. L'activité de la MnP peut être quantifiée en réalisant un suivi de la formation des complexes Mn^{3+} -lactate. Ces complexes se forment lorsque le Mn^{2+} est oxydé en Mn^{3+} par la MnP, qui va interagir avec le tampon lactate pour former un complexe, dont l'absorbance peut être mesurée avec un spectrophotomètre. L'activité de l'enzyme peut ensuite être quantifiée selon la formule suivante :

$$\frac{U}{L} = \frac{\Delta OD \times V_1}{\varepsilon_{240} \times V_2 \times \Delta t} \times 10^6 \quad (\text{Equation 4})$$

Avec les termes :

- U/L : Une Unité est définie comme 1 μmol de complexe Mn^{3+} -lactate formé par L par minute
- ΔOD : Différence d'absorbance entre le début et la fin de la réaction
- V_1 : Volume total du système de réaction enzymatique
- V_2 : Volume de solution enzymatique
- ϵ_{240} : Coefficient d'extinction molaire du complexe Mn^{3+} - lactate ($7800\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 240nm)
- Δt : Temps de réaction (3 minutes dans ce cas)

4.6.1. Protocole

Des tests méthodologiques ont été réalisés afin de vérifier la réplicabilité du protocole donné par Xu et al. (2023) . Le protocole nécessite plusieurs réactifs :

1. Mélange tampon lactate – Mn^{2+}

250 mL d'un mélange de tampon lactate 50mM et de Mn^{2+} 0.3mM est formé en mélangeant 1,13 mL d'acide lactique 85% avec 12,7 mg de MnSO_4 monohydraté dans 200mL d'eau déminéralisée. Le pH du tampon est ensuite ajusté jusqu'à un pH de 4,0 par ajout de NaOH 1M. La solution est ensuite diluée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 250 mL.

2. H_2O_2 40 μM

A partir d' H_2O_2 30%, 15 mL d' H_2O_2 40 μM sont formés en diluant 1,02 μL du premier composant dans 10mL d'eau déminéralisée. 0,6 mL de cette solution sont ensuite dilués dans 14,4 mL d'eau distillée afin d'obtenir la concentration finale.

3. Solutions enzymatiques extraites au tampon lactate – Mn^{2+}

La litière utilisée pour extraire l'enzyme MnP est de la litière sèche n'ayant pas subi l'expérience d'incubation. La solution enzymatique est obtenue en découpant et broyant les échantillons de litière et en les mettant en solution avec du tampon lactate. La solution est ensuite agitée pendant 10 minutes sur une plaque agitatrice avant d'être filtrée par un filtre Whatman®. Plusieurs rapports (masse (g)/volume (mL)) de dilution de la litière dans la solution tampon ont été testés :

1. Rapport 1/10 : 1,5g de litière dilués dans 15mL de tampon lactate- Mn^{2+}

2. Rapport 1/20 : 1,5g de litière dilués dans 30mL de tampon lactate- Mn^{2+}

3. Rapport 1/30 : 0,5g de litière dilués dans 15mL de tampon lactate- Mn^{2+}

Les différents réactifs sont ensuite ajoutés dans des tubes à essai en variant leurs volumes en fonction des modalités. La réaction se déroule à température ambiante. Après 3 minutes de réaction, 1 mL de la solution est introduit dans une cuvette en quartz. L'absorbance de la solution est alors mesurée par le spectrophotomètre UV (Genesys 10S UV – Vis, MOCA UCLouvain) à 240nm.

4. Solutions enzymatiques supplémentaires

Afin de réaliser d'autres tests protocolaires, de nouvelles solutions enzymatiques ont été préparées :

1. Litière extraction à l'eau : Une solution de rapport masse (g)/volume (mL) 1/10 où le processus d'extraction de l'enzyme n'utilise plus de tampon lactate mais de l'eau déminéralisée
2. Sable : Une solution de rapport masse (g)/volume (mL) 1/10 où la litière est remplacée par un échantillon de sable, mélangé avec de la solution tampon.
3. Sol : Une solution de rapport masse (g)/volume (mL) 1/10 où la litière est remplacée par un échantillon de sol, mélangé avec de la solution tampon.

4.6.2. Modalités

Les modalités testées au cours de cette section reprennent différents tests effectués :

1. Le premier test avait pour objectif de vérifier l'utilité du H_2O_2 dans la réaction en mesurant l'absorbance de différentes solutions en présence ou en l'absence d' H_2O_2 .
2. Le second test avait pour objectif de vérifier l'efficacité du substrat en mesurant l'absorbance de solutions utilisant différents substrats : litière avec extraction à l'eau, sol et sable.
3. Le troisième test tendait à évaluer l'impact du rapport de dilution des solutions enzymatiques (1/10, 1/20 et 1/30) de litière de feuille extraites avec le mélange tampon- Mn^{2+} .
4. L'objectif du quatrième test était de vérifier l'efficacité du mélange tampon en mesurant l'absorbance de différentes solutions en présence ou en l'absence de tampon.
5. Le cinquième test avait pour objectif de tester l'effet de la dilution de la solution enzymatique extraite au tampon de rapport 1/10 sur la mesure de l'absorbance en diluant cette solution 2, 4, 8 et 16 fois.

4.7. Traitement de données

Les données recueillies au cours de ce mémoire ont été traitées à l'aide du logiciel tableur Microsoft Excel. Les figures et tableaux ont également été réalisés à l'aide de ce logiciel.

La significativité des différences entre moyennes de différentes variables a été évaluée par une analyse de variance ANOVA à un seul facteur. Le seuil de significativité est fixé à 5%.

L'étendue d'un jeu de données correspond à la différence entre sa plus grande valeur et sa plus faible valeur.

4.7.1. Coefficient de variation

Un coefficient de variation (CV) est un outil statistique permettant d'évaluer la dispersion relative de données par rapport à leur moyenne. Il est exprimé en % et se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad (\text{Equation 5})$$

Où μ est la moyenne et σ est l'écart-type.

5. Résultats et discussion

5.1. Phase de réveil

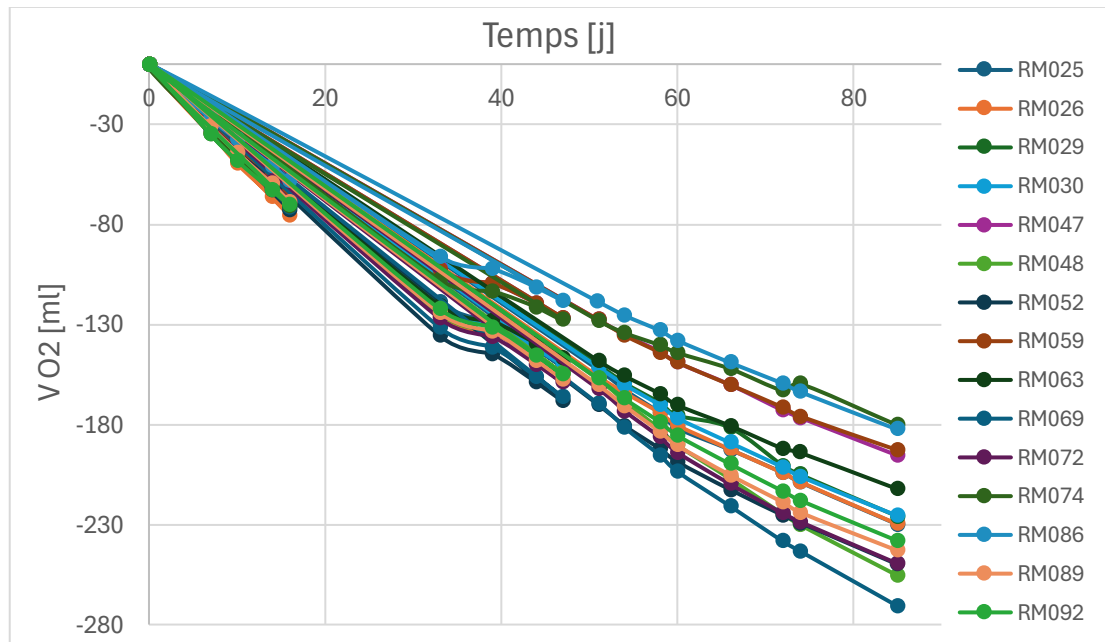
La première étape de l'expérience d'incubation était la phase de réveil, dont l'objectif était d'activer les substrats de litière. Cette phase avait également pour objectif d'évaluer l'activité microbiologique spécifique à chaque réacteur en suivant la consommation d'O₂ et la production de CO₂ au cours du temps. Sur une durée de 85 jours, on observe une production cumulée de CO₂ présentant des valeurs de 159 mL (RM074) à 240 mL (RM069) (Figure 5-1). Pour ce qui est de l'O₂, on observe une consommation cumulée de 180 mL pour RM074 à 271 mL pour RM069 (Figure 5-2). Les valeurs de production en CO₂ et de consommation en O₂ cumulées au cours de la phase de réveil pour chaque réacteur sont disponibles en annexe à la table 7-1.

Ces volumes cumulés de gaz ont été transformés en masse de gaz produite ou consommée par masse de substrat introduite dans chaque réacteur et par jour de la phase de réveil. On peut notamment relever des taux de production de CO₂ moyen allant de 3,35 mg_{CO2}·g_{litière}⁻¹·jour⁻¹ (RM074) à 5,17 mg_{CO2}·g_{litière}⁻¹·jour⁻¹. Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées dans la littérature (H.-C. Li et al., 2015).

Les coefficients de variation pour la production de CO₂ et pour la consommation en O₂ sont respectivement de 13,1% et de 12,2%. Ces valeurs reflètent une certaine hétérogénéité dans les valeurs mesurées pour les différents réacteurs. En effet, pour le CO₂, l'étendue pour les valeurs de production cumulée est de 86,93 mL, ce qui correspond à 43% de la moyenne des valeurs de production cumulées. Dans le cas de l'O₂, l'étendue est de 90,3 mL, correspondant à 40% de la moyenne des valeurs de consommation cumulées. L'hypothèse d'une certaine hétérogénéité entre les différents réacteurs semble néanmoins envisageable. En effet, il paraît plausible que, bien que les substrats soient tous de la litière foliaire de chêne, il existe une variation en termes de qualité de la litière. Certains composés organiques impliquent notamment des dynamiques de décomposition différentes en fonction de leur composition chimique et physique (Tardif, 2013).

Cela peut se vérifier en comparant les quotients respiratoires (QR) des différents réacteurs. Lors du 7^{ème} jour, on peut notamment relever des valeurs de QR allant de 0,916 (RM074) à 0,955 (RM025). Ces valeurs ont ensuite diminué jusqu'à atteindre, à la fin de la phase de réveil, des valeurs de 0,88 (RM074) et 0,90 (RM025). Ces valeurs reflètent les dynamiques observées dans la littérature (Angert et al., 2015). En effet, au cours de la décomposition, les microorganismes consomment différentes substances organiques en fonction de la disponibilité des molécules (Hicks Pries et al., 2020). Le QR lié à la décomposition des sucres est notamment de 1, celui lié à la décomposition des phénols de 0,95 et celui de la lignine de 0,88. La décomposition de ces différents composés est donc suivie ici.

Les graphiques de l'évolution de la consommation en O_2 (Figure 5-1) et de la production en CO_2 (Figure 5-2) montrent néanmoins des dynamiques d'évolution temporelle similaires pour la globalité des réacteurs.



Les valeurs de consommation en O_2 sont exprimées comme étant négatives étant donné qu'il s'agit d'une « production négative ». Deux « flush » ont été réalisés lors de cette phase, au jour 16 et au jour 47. Après chaque flush, les données de production et de consommation ont été considérées comme égales à 0, expliquant la discontinuité dans les mesures au moment des flushs.

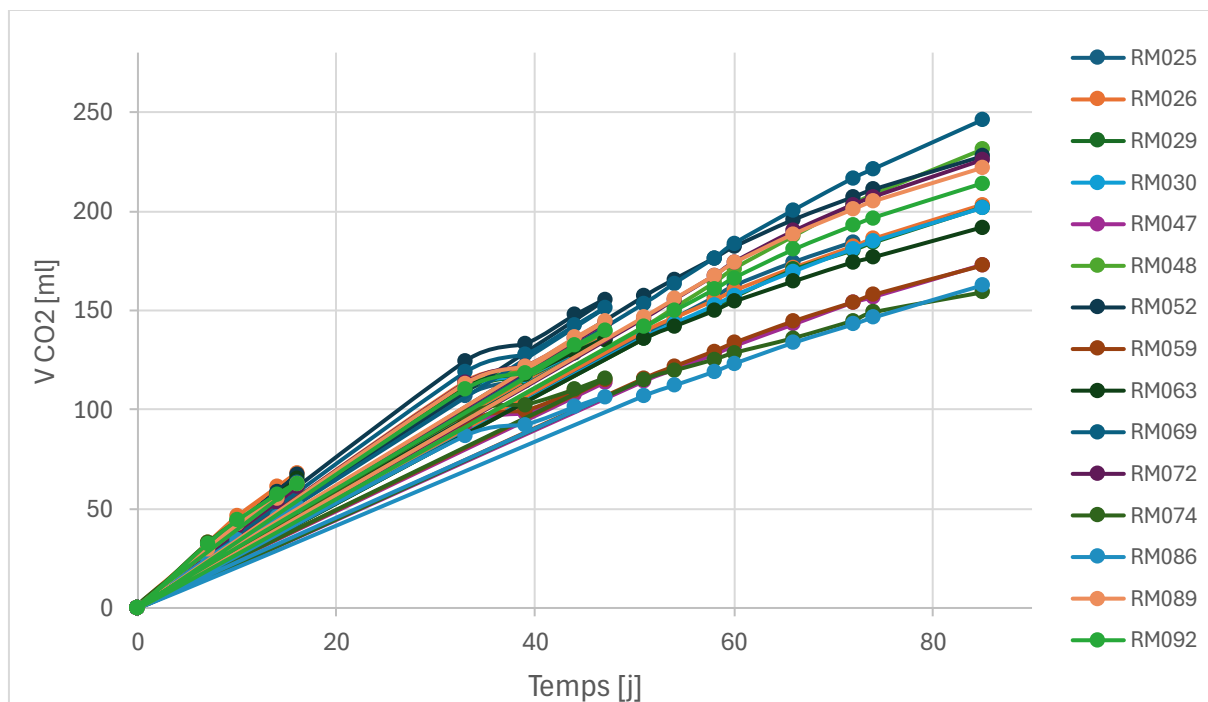


Figure 5-2: Evolution de la production en CO₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase de réveil
– Chaque point correspond à une prise de mesure

Les réacteurs dont les pentes des courbes de tendance sont les plus importantes correspondent aux réacteurs ayant été les plus productifs en termes de production de CO₂ et de consommation d'O₂. En effet, RM069 présente une pente moyenne de 2,89 mL·jour⁻¹ pour la production de CO₂ et de - 3,19 mL·jour⁻¹ pour la consommation d'O₂. Ces valeurs de pente correspondent donc à un taux de production ou de consommation de CO₂ ou d'O₂. Néanmoins, le réacteur présentant les pentes les plus faibles pour ses courbes de tendance est le RM089, avec une pente de 1,82 mL·jour⁻¹ pour le CO₂ et de -2,05 mL·jour⁻¹ pour l'O₂. Ces faibles valeurs de pente témoignent d'une activité microbienne relativement constante dans le temps, mais également soutenue puisque ce réacteur présente des valeurs de production de CO₂ et de consommation en O₂ respectivement supérieures de 9,5 et de 8 % par rapport aux moyennes des deux variables étudiées.

Il est également important de noter que le CV des pentes pour la production de CO₂ est 14,3% et de 13,6% pour la consommation en O₂. Ces valeurs de coefficient de variation reflètent une forte hétérogénéité dans les taux de production/de consommation des différents réacteurs, déjà mise en avant plus haut dans cette section.

De manière à pouvoir comparer l'intensité de l'activité microbienne de tous les réacteurs, il a été décidé d'établir un facteur de correction de l'activité microbiologique spécifique de chaque réacteur. Ce facteur a été trouvé en divisant respectivement la production et la consommation cumulée de CO₂ et d'O₂ d'un réacteur de référence choisi de manière arbitraire (ici RM069) par la production et la consommation cumulée de CO₂ et d'O₂ de chaque réacteur. Cette normalisation a été intégrée sur la totalité de la durée de la phase de réveil et les données de composition récoltées pour chaque réacteur ont donc été multipliées par ce facteur de correction. L'utilisation du facteur de correction pour chaque réacteur a permis de réduire le

coefficient de variation (5,3% pour le CO₂ et 4,9% pour l'O₂) pour les pentes des courbes de tendance, marquant une hétérogénéité réduite entre les valeurs obtenues pour les différents réacteurs.

La normalisation de l'activité microbiologique spécifique de chaque réacteur a permis de faciliter la division de ces derniers en 3 groupes de réacteurs présentant des taux d'activité microbiologique spécifiques différentes. Ces 3 groupes représentent donc les trois modalités sur lesquelles seront appliquées les solutions de concentrations en Mn variables pour la seconde phase de l'expérience d'incubation.

5.2. Phase d'incubation

Après la phase de réveil, les trois modalités ont été appliquées sur les 15 réacteurs. Des coefficients d'activité spécifique pour chaque réacteur ont été considérés afin de tenir compte de la variabilité existante dans l'activité spécifique des différents réacteurs. Ces coefficients d'activité spécifique sont basés sur les données de production de CO₂ de chaque réacteur lors de la phase de réveil. Les données de consommation d'O₂ et de production de CO₂ obtenues au cours de cette phase d'incubation ont donc été normalisées sur base de ces coefficients d'activité spécifique. Ce coefficient a pour objectif de s'assurer que les réacteurs étant les plus productifs au cours de cette phase, le sont effectivement par l'effet des modalités, et non pas parce qu'ils l'étaient déjà lors de la phase de réveil en raison d'une respiration microbienne soutenue. Il a été calculé sur base du réacteur présentant la production de CO₂ cumulée la plus faible lors de la phase de réveil, soit RM074.

La visualisation des courbes de production de CO₂ (Figure 5-3) et de consommation d'O₂ (Figure 5-4) au cours de l'expérience d'incubation ne permet pas de révéler un impact net de l'application des solutions de Mn sur les substrats de litière.

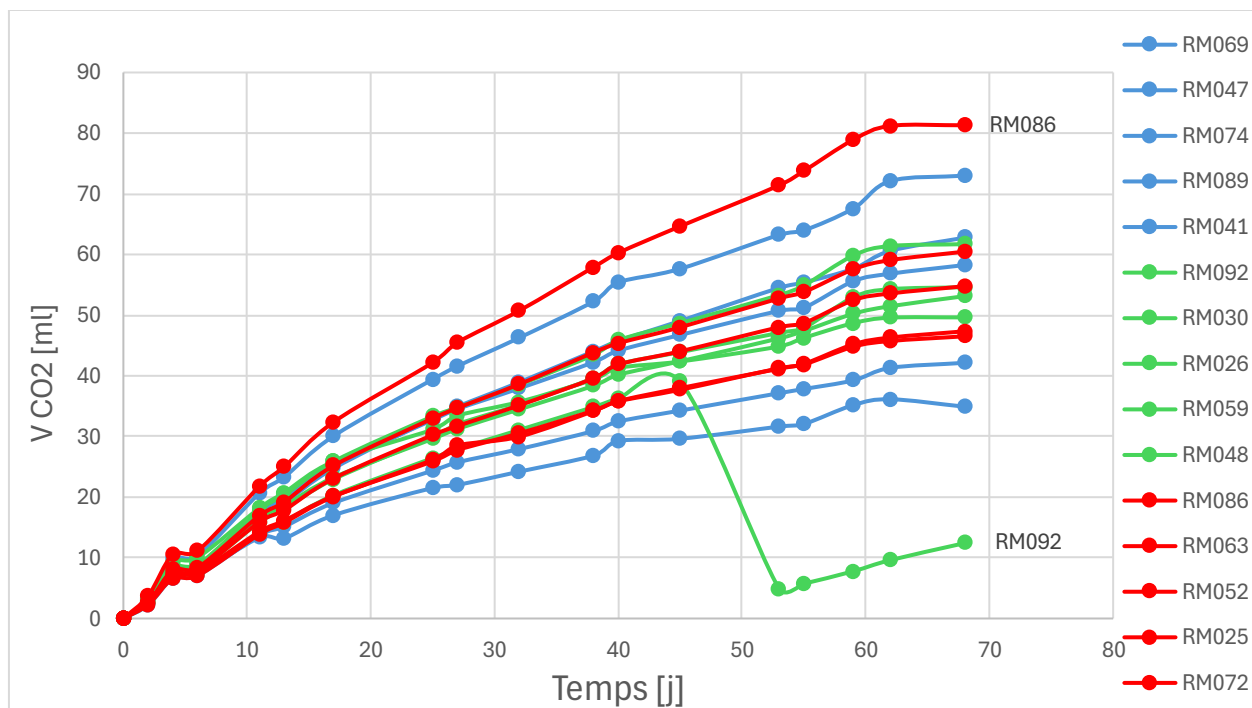


Figure 5-3: Evolution de la production en CO₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase d'incubation – Chaque point correspond à une prise de mesure - Les 5 réacteurs ayant reçu la modalité « eau milliQ » sont en bleu, ceux ayant reçu la modalité « Mn²⁺ » sont en vert et ceux ayant reçu la modalité « 10Mn²⁺ » sont en rouge

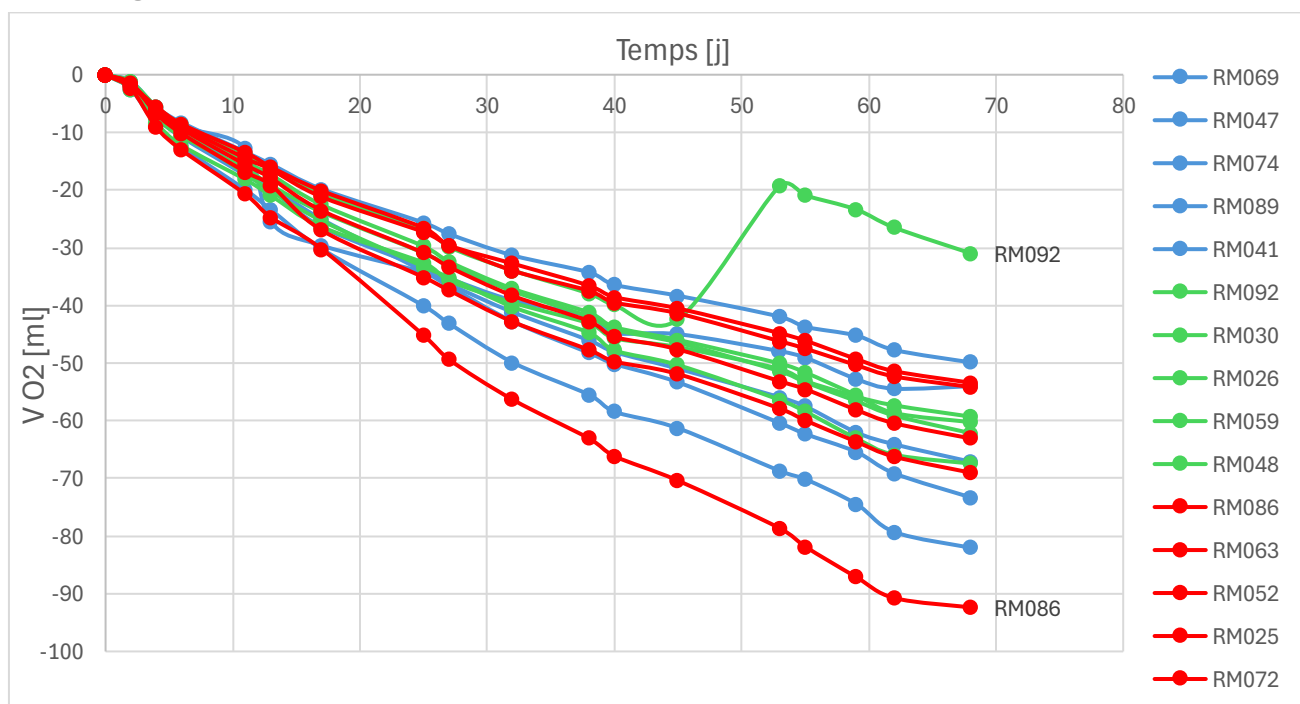


Figure 5-4: Evolution de la consommation en O₂ au cours du temps pour chaque réacteur lors de la phase d'incubation – Chaque point correspond à une prise de mesure - Les 5 réacteurs ayant reçu la modalité « eau milliQ » sont en bleu, ceux ayant reçu la modalité « Mn²⁺ » sont en vert et ceux ayant reçu la modalité « 10Mn²⁺ » sont en rouge

Le réacteur RM092 a été cassé au cours de l'expérience d'incubation. Ses valeurs de production de CO₂ et de consommation en O₂ diffèrent donc grandement de celles des autres réacteurs

(Figure 5-3 et 5-4). Il a donc été décidé de ne plus prendre en compte ce réacteur, la modalité « Mn^{2+} » ne compte donc plus que 4 réplicats pour le reste de ce mémoire.

Sur l'ensemble de la durée de l'expérience, aucune différence significative (p -valeur $> 0,05$) n'a été observée entre les consommations cumulées moyennes en O_2 des différentes modalités, ni entre les productions cumulées moyennes de CO_2 des différentes modalités. Pour la modalité « eau », une importante hétérogénéité des valeurs cumulées de production de CO_2 et de consommation d' O_2 semble en adéquation avec ce qui avait déjà été souligné lors de la phase de réveil à ce propos. Par contre, on peut noter que les réacteurs sur lesquels des solutions de Mn ont été appliquées présentent une hétérogénéité dans leurs valeurs bien moindre que celle de la modalité « eau ». En effet, pour la modalité « Mn^{2+} », les valeurs d'écart-type pour la production de CO_2 et pour la consommation d' O_2 sont jusqu'à trois fois plus petites que pour la modalité « eau » (Tableau 5-1). Il est néanmoins plausible que le nombre d'échantillons de litière soit trop faible pour que la tendance observée soit représentative de la dynamique de toute une population microbienne.

Tableau 5-1: Moyenne et écart-type de production de CO_2 et de consommation d' O_2 cumulées au cours de l'expérience d'incubation pour chaque modalité - le nombre suivi de "±" fait référence à l'écart-type associé à la moyenne

	Production de CO_2 moyenne [mL]	Consommation d' O_2 moyenne [mL]
Eau	54,22 ± 15,50	65,25 ± 13,34
Mn $^{2+}$	54,77 ± 5,07	62,27 ± 3,63
10x Mn $^{2+}$	58,08 ± 14,19	66,39 ± 15,89

En ce qui concerne la dynamique temporelle, la figure 5-5 montrent une évolution globalement similaire pour toutes les modalités. Plus précisément, on peut voir que, pour les 3 modalités et pour les deux variables étudiées, la pente est d'abord très forte lors des 4 premiers jours. On peut notamment relever une valeur de pente de 2,8 pour la courbe de production de CO_2 de la modalité « Mn^{2+} », témoin d'une activité respiratoire intense des micro-organismes.

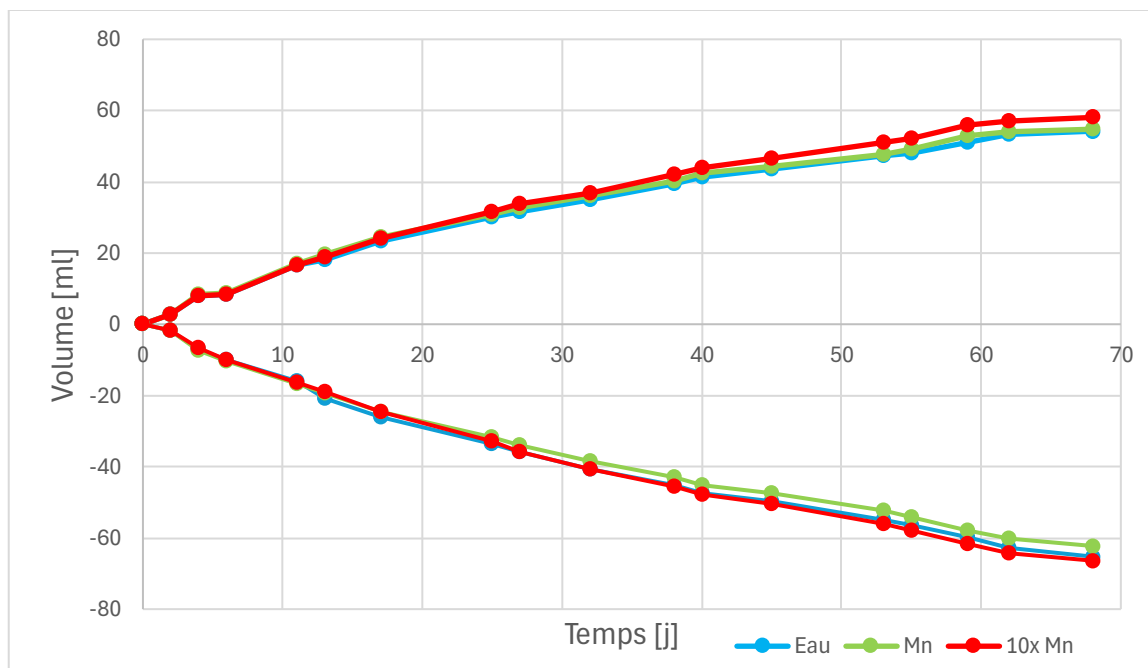


Figure 5-5: Evolution de la consommation moyenne d'O₂ par modalité et de la production moyenne de CO₂ par modalité au cours du temps – Les valeurs négatives sont liées à la consommation d'O₂ et les valeurs positives à la production de CO₂

La pente va ensuite globalement diminuer avec la même intensité pour chaque modalité, jusqu'à atteindre une saturation vers le 68^{ème} jour. Dans le cas de la production de CO₂ pour la modalité Mn²⁺, la pente atteint par exemple une valeur de 0,1. Cette valeur montre que la production de CO₂ par les micro-organismes n'augmente plus à partir d'un certain moment. Il est plausible qu'une fois que les composés facilement dégradables aient été consommés, les composés résultants nécessitent plus de temps pour être dégradés, expliquant la diminution des pentes. En effet, les micro-organismes dégradent sélectivement les composés les moins récalcitrants et accroissent donc graduellement la récalcitrance du carbone non-respiré (Sollins et al., 1996).

Cette hypothèse peut être confirmée par l'évolution du quotient respiratoire (QR). Des valeurs de QR supérieures à 1 indiquent une décomposition d'acides organiques ou d'autres substances contenant plus d'O₂ que les autres composés organiques, telles que des sucres (Dilly, 2001). Une fois que les micro-organismes ont préférentiellement décomposés ces substances, le QR baisse et présente des valeurs inférieures à 1, synonyme de minéralisation de composés contenant moins d'O₂, tels que des acides aminés, des lipides ou des protéines. Cette dynamique est observée pour les QR moyens de chaque modalité (Figure 5-6). On remarque également que la valeur de QR n'est jamais inférieure à 0,7, témoignant qu'il n'y a pas de limite de substrat à dégrader.

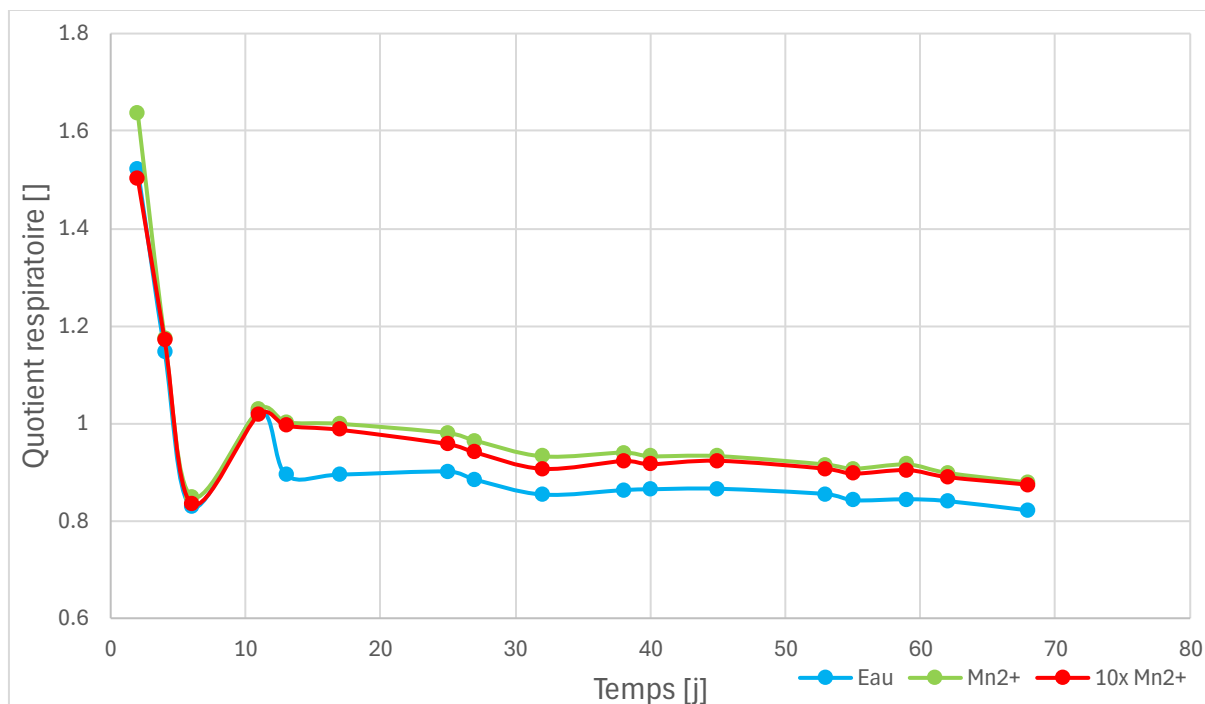


Figure 5-6: Evolution du quotient respiratoire (QR) moyen au cours du temps pour les trois modalités

Les écart-types moyens sur toute l'expérience associés aux moyennes des QR pour la modalité «Eau », « Mn²⁺ » et « 10x Mn²⁺ » sont respectivement de 0,0991, 0,0383 et 0,0107. Ces écart-types révèlent des CV respectivement égaux à 12,1%, 4,36% et 1,22% pour les trois modalités. On remarque donc également une baisse de l'hétérogénéité dans les résultats de QR en fonction des modalités d'application de Mn. Sur toute la durée de l'expérience, aucune différence significative (p -valeur > 0,05) n'a néanmoins été détectée entre les valeurs moyennes de QR obtenues pour les trois modalités. Mn ne semble donc pas limitant dans ce cas, du moins aux concentrations médianes en Mn d'un pluviolessivat de chêne appliquées ici.

Dans la littérature, une expérience d'incubation similaire à celle réalisée ici a été menée sur des substrats de litière de différents horizons et de différents sols forestiers. Les concentrations des solutions de Mn²⁺ appliquées étaient similaires à celles d'un sol acide (Trum, Titeux, Cornelis, et al., 2011). Cette expérience a révélé que l'effet de l'addition de Mn²⁺ sur la décomposition de la litière forestière est limité à cause de l'interaction avec d'autres facteurs et/ou parce que la concentration en Mn présente naturellement dans la litière suffit. Pour ce mémoire, la concentration en Mn dans les échantillons pré-expérience n'a pas été mesurée mais il est envisageable que l'absence de différence significative en termes de production de CO₂ et de consommation d'O₂ entre les différentes modalités puissent être en partie expliquées par des concentrations suffisantes en Mn dans la litière utilisée pour l'expérience d'incubation.

5.3. Caractérisation des substrats

5.3.1. Analyses de la MO solide

Pour cette section, un substrat témoin a été utilisé. Il s'agit de litière sèche provenant du site d'échantillonnage n'ayant pas subi l'expérience d'incubation.

Rapport C/N

Le substrat témoin présente une teneur en azote plus faible que les substrats des trois modalités (Figure 5-7). Il présente également une teneur en carbone et un rapport C/N plus élevés. Cette observation peut se justifier par le fait que le substrat témoin n'a pas subi d'incubation et que ses teneurs en carbone et en azote reflètent donc des valeurs réellement trouvées dans l'environnement. En effet, des valeurs trouvées dans la littérature font référence à une teneur en carbone de 47% et une teneur en azote de 1,13% pour de la litière de chêne (Chow et al., 2009; Trum, Titeux, Ranger, et al., 2011).

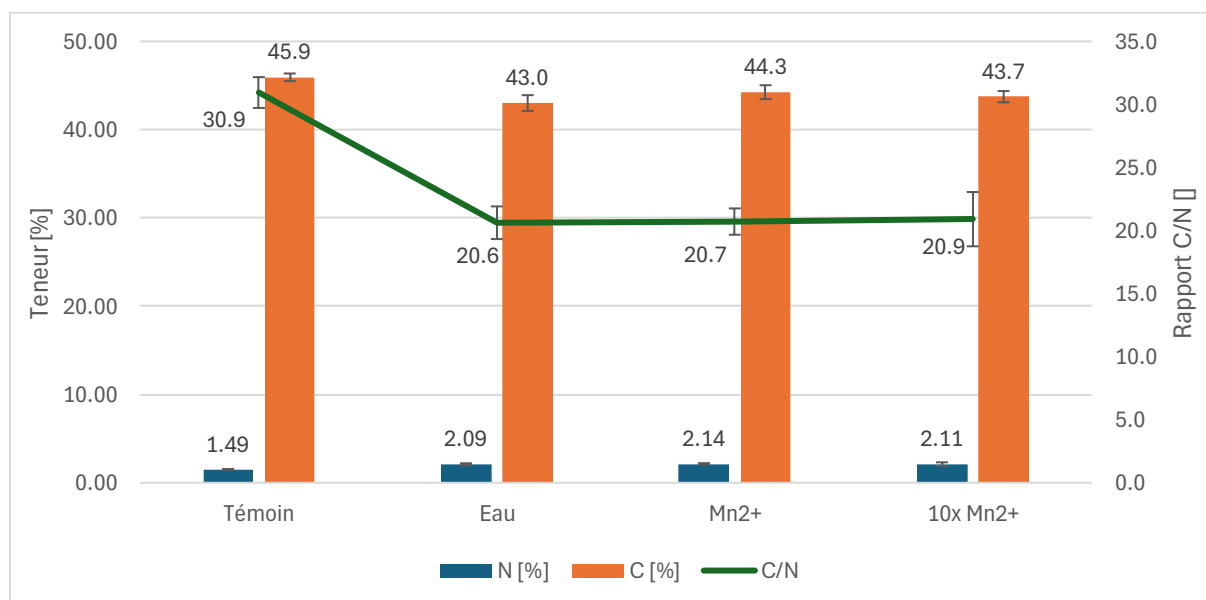


Figure 5-7: Teneurs moyennes en N et en C (en histogramme) et rapport C/N (en courbe) moyen par modalité - Les barres d'erreur représentent les écart-types associés à la moyenne

Les variations observées dans les teneurs en C entre le substrat témoin et les substrats des autres modalités témoignent de la décomposition de la litière dans les réacteurs visible durant l'expérience (section 5.2.). De la même manière, le gain d'azote observé chez les substrats ayant subi l'expérience d'incubation résulte de la décomposition de la litière. Une augmentation de la teneur en azote dans le substrat ou une diminution de la teneur en carbone font varier le rapport C/N. Le rapport C/N est un indicateur de la qualité de la matière organique, et de sa décomposabilité (Singhal et al., 2025). La diminution de cet indicateur entre le substrat témoin et les substrats des autres modalités témoigne donc de la décomposition ayant eu lieu dans les réacteurs. Le rapport C/N du substrat témoin semble toutefois faible par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature, qui montrent une valeur de 38 pour de la litière de chêne récupérée dans un horizon faiblement fragmenté (Trum, Titeux, Ranger, et al., 2011).

Il est plausible que l'échantillon de litière utilisé comme substrat témoin ait été récupéré à un stade de décomposition peu avancé, expliquant cette différence de rapport C/N.

Aucune différence significative (p -valeur $> 0,05$) n'a été identifiée entre les valeurs de C, de N et de rapports C/N des trois modalités (« Eau », « Mn^{2+} » et « $10x Mn^{2+}$ ») étudiées. L'hypothèse que Mn ne soit pas un facteur limitant pour la décomposition des substrats de litière formulée au point 5.2 est confirmée par les résultats des analyses réalisées dans cette section.

La modalité « $10x Mn^{2+}$ » montre la plus grande hétérogénéité dans ses valeurs de N et de rapport C/N. Pour ce dernier, cela peut s'expliquer par le fait que deux réacteurs, RM072 et RM052 présentent des ratios respectifs de 18,80 et 18,92. Ces ratios sont les plus bas observés pour l'ensemble des réacteurs et témoignent donc d'une décomposition accrue pour ces deux réplicats. Pour le C, la modalité « Eau » présente la plus grande hétérogénéité dans ses teneurs. Ces observations ne reflètent pas la tendance de diminution de l'hétérogénéité des valeurs de production de CO_2 et d' O_2 en fonction de l'application de Mn observée plus tôt dans ce mémoire.

Traçage isotopique ($\delta^{15}N$ & $\delta^{13}C$)

Le traçage isotopique du substrat témoin a révélé des valeurs de -9,38 ‰ pour l'azote et de -30,06 ‰ pour le carbone (Tableau 5-2). Ces valeurs coïncident avec celles trouvées dans la littérature. On peut notamment citer Lorenz et al. (2020), qui ont recensé une teneur de -29,37 ‰ pour $\delta^{13}C$ et de -8,74 ‰ pour $\delta^{15}N$ dans de la litière de chêne.

Tableau 5-2: Moyenne par modalité des valeurs obtenues pour le traçage isotopique du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{15}N$ - le nombre suivi de "±" fait référence à l'écart-type associé à la moyenne

	$\delta^{15}N$	$\delta^{13}C$
Témoin	-9,38 ± 0,29	-30,06 ± 0,33
Eau	-8,22 ± 0,23	-30,36 ± 0,28
Mn^{2+}	-8,50 ± 0,40	-30,30 ± 0,18
$10x Mn^{2+}$	-8,47 ± 0,35	-30,47 ± 0,37

Les résultats montrent une augmentation des valeurs de $\delta^{15}N$ entre le substrat témoin et les substrats qui ont été soumis à l'incubation (Tableau 5-2). Cette tendance est généralement observée dans les sols en conditions naturelles car les microorganismes préfèrent décomposer les composés possédant une composition isotopique plus légère (^{14}N plutôt que ^{15}N) (Soldatova et al., 2024). Les composés enrichis en ^{15}N sont donc préférentiellement incorporés dans la biomasse microbienne lors de la décomposition. Le même raisonnement peut être utilisé pour la signature $\delta^{13}C$. Néanmoins, on remarque une légère diminution des valeurs entre le substrat témoin et les substrats des trois modalités (Tableau 5-2). Malgré le fait que la diminution soit faible, cette tendance ne correspond donc pas à ce qui est observé dans la littérature. On peut nuancer cette affirmation par le fait que, lorsque la durée de l'expérience d'incubation est courte, comme dans ce cas, il est possible que les variations de ^{13}C ne soient pas détectables (Boström et al., 2007).

En ce qui concerne le $\delta^{13}\text{C}$, les valeurs obtenues pour les trois modalités ne révèlent pas de différence significative ($p\text{-valeur} > 0,05$) entre elles. La même tendance est observée pour les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ entre les trois modalités testées. Il peut donc être déduit que le Mn, dans les concentrations dans lesquelles il a été appliqué au cours de cette expérience, n'exerce pas d'impact significatif sur les teneurs en isotopes ^{13}C et ^{15}N .

5.3.2. Analyses du carbone organique dissous et de l'azote total dissous

Au cours de cette section, les concentrations en DOC et TDN ont été analysées dans les substrats de litière en fin d'expérience d'incubation. Trois substrats « témoins », c'est-à-dire avant expérience d'incubation, ont également été analysés. Il s'agit d'échantillons de litière sèche provenant du site d'échantillonnage mais n'ayant pas subi l'expérience d'incubation. La valeur moyenne de DOC mesurée dans ces trois substrats était de $1812 \pm 94,5 \text{ mg}_{\text{DOC}} \cdot \text{kg litière sèche}^{-1}$. Pour le TDN elle est de $69,1 \pm 7,2 \text{ mg}_{\text{TDN}} \cdot \text{kg litière sèche}^{-1}$ (Figure 5-9). En comparaison, Soong et al. (2014) ont trouvé des valeurs de DOC d'environ $1000 \text{ mg}_{\text{DOC}} \cdot \text{kg litière}^{-1}$ pour de la litière de chêne extraite avec de l'eau désionisée. Cette valeur est proche de celle mesurée dans ce cas-ci. En revanche, pour le TDN, les valeurs mesurées étaient proches de $200 \text{ mg}_{\text{TDN}} \cdot \text{kg litière}^{-1}$, ce qui est bien supérieur aux valeurs mesurées ici. Il est néanmoins possible que les substrats de litière n'aient pas été récoltés à des stades de décomposition similaires, expliquant les variations observées entre les valeurs de TDN.

On remarque une baisse du DOC par rapport au témoin pour la modalité « Eau », contrairement aux deux autres modalités qui présentent des valeurs moyenne de DOC plus élevées que la valeur moyenne du témoin. Un kilo de litière sèche de la modalité « Eau » semble donc produire moins de DOC que les substrats des autres modalités lors de la décomposition. Il est donc plausible que ce DOC ait été consommé sous forme de CO_2 . On peut néanmoins souligner une grande hétérogénéité dans ces valeurs avec notamment un écart-type de $781 \text{ mg}_{\text{DOC}} \cdot \text{kg litière sèche}^{-1}$ pour la modalité « Mn^{2+} ». Le coefficient de variation pour cette modalité représente donc quasiment la moitié de la moyenne des valeurs, soit 42,3%.

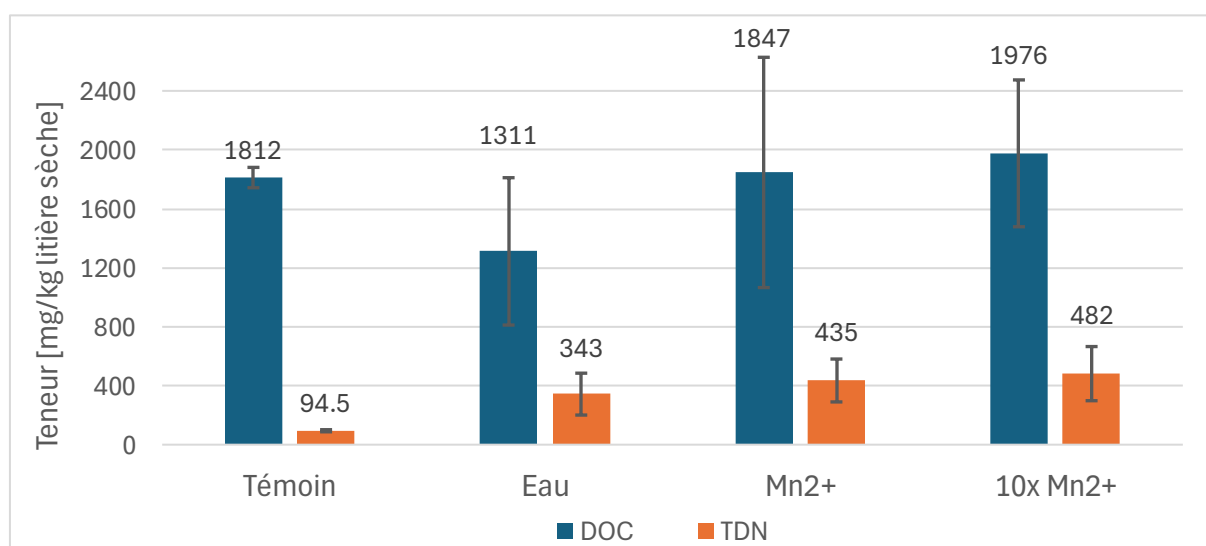


Figure 5-8: Teneurs moyennes en DOC & TDN par modalité - Les barres d'erreur représentent les écart-types associés à la moyenne

Pour le TDN, les trois modalités présentent des valeurs moyennes par modalité plus élevées que la valeur témoin. Cette tendance s'explique par le fait que N contenu initialement dans les substrats de litière, soit avant décomposition, était contenu sous forme de N organique. L'augmentation des teneurs en TDN en fonction des différentes modalités est donc un signe de la décomposition des substrats et de la libération de N mobile. L'hétérogénéité est néanmoins très marquée pour cette variable aussi avec notamment un coefficient de variation de 41,4% pour la modalité « Eau », contre 7,6% pour le témoin. Bien que la tendance observée marque une libération plus importante de TDN en fonction de l'application de Mn, aucune différence significative n'a été trouvée entre les valeurs des différentes modalités (p -valeur $> 0,05$).

5.3.3. Bilan de masse du carbone

Un bilan de masse du carbone entre le début de la phase de réveil et la fin de l'expérience d'incubation a été établi. Ce bilan compare, d'un côté, la production en masse de carbone sous forme de CO_2 pour chaque réacteur tout au long de l'expérience (Figure 5-9). De l'autre côté, la variation au cours de l'expérience, des teneurs en carbone solide observées dans un substrat de litière avant expérience, rapportées à la masse de litière sèche initialement insérée dans chaque réacteur. L'objectif est donc de déterminer l'évolution de la masse de carbone au cours de l'expérience d'incubation.

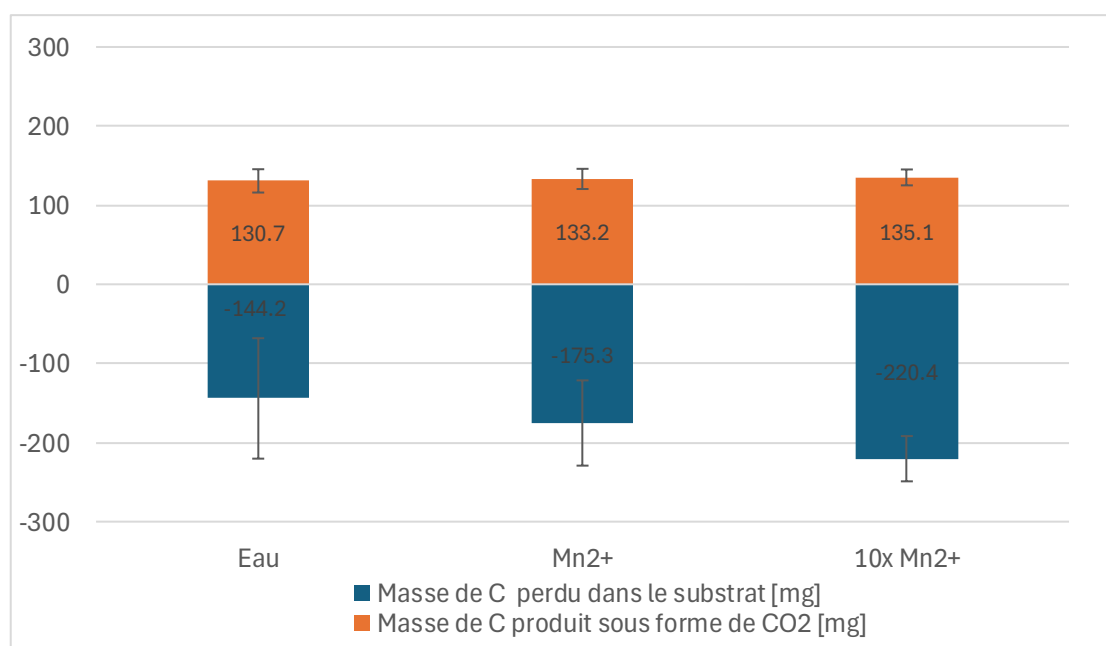


Figure 5-9: Moyennes des masses de C perdu dans le substrat et masses de C produit sous forme de CO_2 dans les réacteurs par modalité au cours de l'entière de l'expérience d'incubation (phase de réveil et phase d'incubation) - Les barres d'erreur représentent les écart-types associés à la moyenne

Malgré une légère augmentation de la moyenne des pertes de masses de C entre la modalité « eau » et la modalité « $10\times \text{Mn}^{2+}$ », la comparaison réalisée entre les modalités ne permet pas de montrer de différence significative ($p > 0,05$) pour les valeurs de masses de C perdu dans le

substrat, ni pour les valeurs de masses de C produit sous forme de CO₂. On remarque une forte hétérogénéité, notamment pour le C perdu dans le substrat pour la modalité « Eau ». Pour les deux variables étudiées dans cette section, on peut néanmoins noter une diminution de l'écart-type associé à la moyenne des valeurs mesurées lorsque la dose de Mn²⁺ appliquée croît. Cette tendance reflète ce qui avait déjà été souligné dans la section 5.2.

Le carbone organique dissous (DOC) étant déjà inclus dans la mesure du carbone total, il n'a pas été considéré dans ce bilan de masse. Néanmoins, en regardant l'évolution de son stock au cours de l'expérience, on peut observer une diminution de sa masse dans l'ensemble des réacteurs, avec des pertes de masse pouvant aller de 0,28 mg_{DOC} pour le réacteur RM048 jusqu'à 1,29 mg_{DOC} pour le réacteur RM047. Aucune différence significative ($p > 0,05$) n'a été relevée entre les différentes modalités pour cette variable.

La perte de masse de litière peut être considérée comme la somme du rejet du CO₂ et du lessivage des composés (Berg & McClaugherty, 2014). Dans le cas de cette expérience d'incubation, le lessivage est considéré comme inexistant. Néanmoins, lors des analyses réalisées sur les substrats de litière, il est possible qu'une petite quantité de masse ait été perdue et influence donc le bilan de masse. De plus, lors des mesures de composition gazeuse de l'expérience d'incubation, certaines erreurs de manipulation ont pu entraîner une fuite de gaz et donc réduire les valeurs de production de CO₂ réellement produit.

5.4. Enzymologie : Mesure de l'activité de la manganèse peroxydase

L'objectif de cette section était de tester un protocole permettant la quantification de l'activité de la manganèse peroxydase dans de la litière foliaire. Le protocole donné par (2023) faisant référence à l'analyse d'échantillons de sol, il a été nécessaire de vérifier la possibilité d'adapter ce dernier aux substrats de litière foliaire utilisés dans le cadre de ce mémoire. Dans cette optique, plusieurs essais ont été réalisés, notamment sur la linéarité de la réponse du spectrophotomètre, sur l'effet du protocole et d'H₂O₂ sur la réaction et enfin sur l'impact du type de substrat utilisé et du type de mélange tampon utilisé sur la réaction.

Test de dilution de la solution enzymatique extraite au tampon (rapport 1/10)

L'objectif de ce test est d'évaluer la réponse du spectrophotomètre aux variations de dilution de la solution enzymatique extraite au tampon de rapport masse(g)/volume (mL) 1/10 et de déterminer dans quelle mesure cette réponse est linéaire (Figure 5-10). Il est considéré que cette solution est donc déjà diluée 10 fois (0,01). Elle a ensuite été diluée 2, 4, 8 et 16 fois. Un blanc (solution composée uniquement d'eau déminéralisée) a été réalisée et son absorbance a été considérée comme égale à 0. Il est également utilisé pour la suite de tests réalisés.

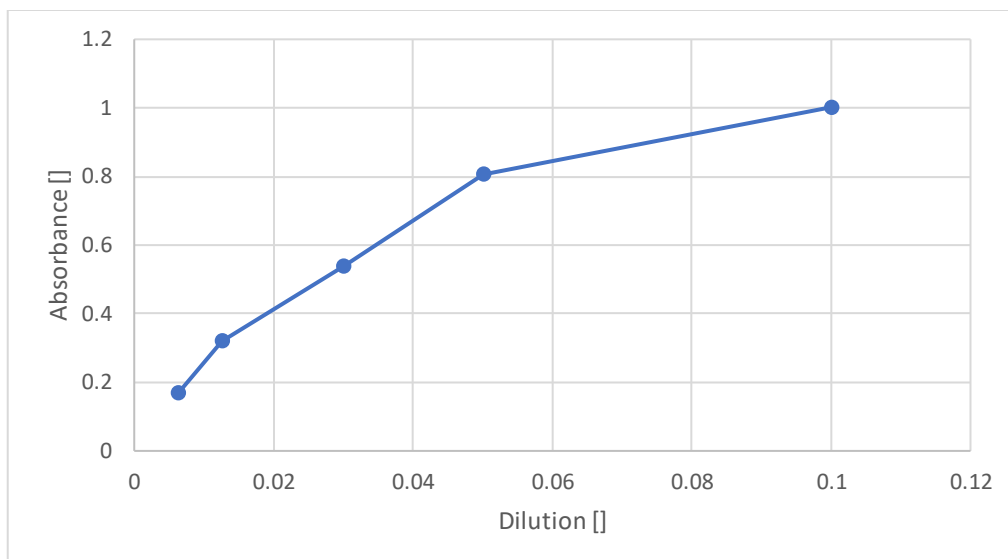


Figure 5-10: Evolution de l'absorbance en fonction de la dilution de la solution enzymatique de rapport 1/10

L'absorbance d'une solution est mesurée par la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \times c \times l$, où A est l'absorbance [], ε est le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), c est la concentration molaire ($mol \cdot L^{-1}$) et l est la longueur du trajet optique (cm). Selon cette formule, l'absorbance est sensée évoluer linéairement avec la diminution de la concentration, soit la dilution. On remarque néanmoins que cette tendance n'est pas observée dans les résultats obtenus.

De plus, lors de la mesure de l'absorbance par le spectrophotomètre, il était attendu que la valeur d'absorbance évolue au cours du temps de réaction (3 minutes). Ce phénomène n'a néanmoins jamais été observé lors des mesures, la valeur mesurée par l'appareil atteignant directement une valeur stable. L'application de la formule de calcul de l'activité (Equation 3) de la MnP est dès lors compromise.

Test du rapport masse (g)/ volume (mL)

Ce test tend à déterminer dans quelle mesure le protocole d'extraction peut avoir un impact sur l'absorbance mesurée par la variation du rapport masse (g)/ volume (mL) de dilution de la litière dans le mélange tampon- Mn^{2+} . Le rapport 1/10 de dilution de la litière dans la solution tampon présente l'absorbance la plus élevée (Figure 5-11). Les trois solutions contiennent chacune 0,1 mL d' H_2O_2 , 0,9 mL de solution enzymatique de trois rapports de dilution différents et 2 mL de solution tampon- Mn^{2+} .

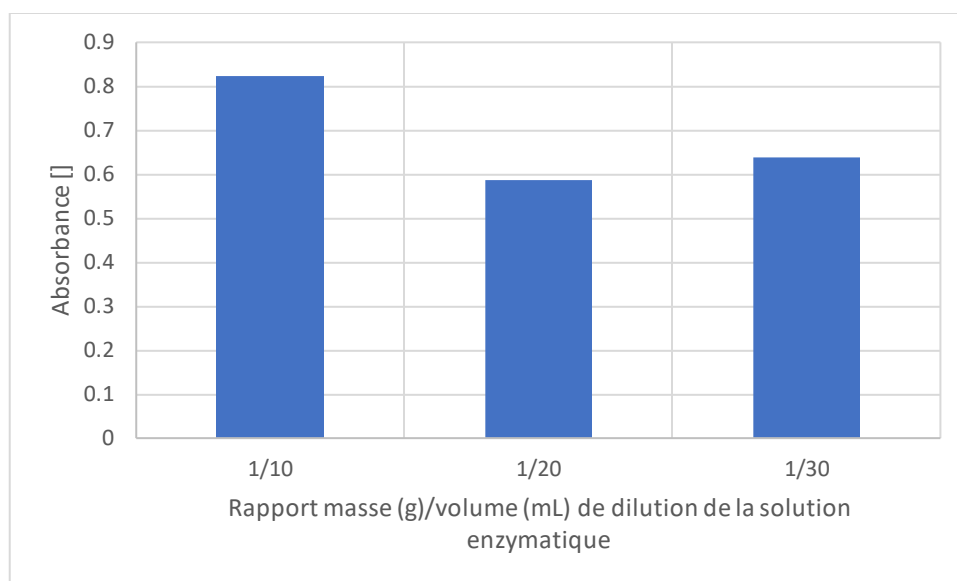


Figure 5-11: Evolution de l'absorbance mesurée en fonction du rapport masse (g)/volume (mL) de dilution de la solution enzymatique extraite au tampon

L'évolution des valeurs d'absorbance pour les deux premières modalités correspond à la théorie de Xu et al. (2023). En effet, lorsque le volume de solution enzymatique introduit croît, l'absorbance mesurée croît elle aussi. Cela peut s'expliquer par le fait que, lorsque la MnP de la solution enzymatique est présente en plus grande quantité, un plus grand nombre d'ions Mn^{2+} peuvent être oxydés en Mn^{3+} . Ces ions forment donc un plus grand nombre de complexes Mn^{3+} - lactate, accroissant l'absorbance mesurée. Un substrat de litière présentant un rapport de dilution plus élevé permet donc une extraction de l'enzyme plus importante, marquant un effet du protocole d'extraction sur l'absorbance mesurée. Il est donc probable que la réaction soit limitée par le rapport masse(g)/volume(mL) de dilution de la solution enzymatique extraite au tampon.

Test du H_2O_2

L'objectif de ce test était de vérifier l'influence de H_2O_2 dans le protocole. En effet, ce dernier permet d'oxyder la MnP en MnP I et sert donc de réactif pour la réaction de complexation (Xu et al., 2023). Différentes combinaisons de solutions ont donc été testées (Tableau 5-3).

Tableau 5-3: Combinaisons de solutions utilisées pour le test du H_2O_2

Modalié	Volume (ml)				Absorbance
	Eau	H2O2	Tampon lactate	Enzyme	
A	0.9	0.1	2	0	0.06
B	1	0	2	0	0.014
C	0	0.1	2	0.9	0.552
D	0	0	2	1	0.641

Pour les modalités A et B utilisées dans ce test (Tableau 5-5), seule la présence d' H_2O_2 varie entre les deux solutions. En l'absence de solution enzymatique, l'objectif de ces modalités est de vérifier qu'aucune réaction n'est enclenchée et que les valeurs d'absorbance mesurées sont

bien proches de la valeur du blanc. En considérant H_2O_2 comme limitant pour débiter la réaction, on peut s'attendre à ce que le processus réactionnel ne soit pas enclenché en son absence. Ce phénomène n'est néanmoins pas observé en réalité. En effet, les solutions des modalités C (0,1 mL d' H_2O_2) et D (0 mL d' H_2O_2) (Tableau 5-5) présentent des valeurs d'absorbance très similaires. Il semble donc que la réaction puisse être déclenchée même lorsqu' H_2O_2 n'est pas ajouté à la solution. Ce dernier n'est donc pas considéré comme limitant pour la réaction. Néanmoins, afin de garder une même modalité, il a été décidé d'appliquer le même volume d' H_2O_2 pour les prochains tests effectués dans cette section.

Test du substrat

Ce test a pour objectif d'évaluer la réponse de différents types de substrats sur l'absorbance mesurée par le spectrophotomètre. Trois solutions enzymatiques composées de trois substrats différents (litière, sol et sable) de rapport masse (g)/volume (mL) 1/20 extraits avec le mélange tampon- Mn^{2+} ont donc été formées. Les valeurs d'absorbance mesurées pour les trois types de substrats différents confirment l'apport réel du tampon lactate dans la réaction (Tableau 5-4).

Tableau 5-4: Combinaisons de solutions pour le test du substrat

	Volume (ml)				
Modalité	Eau	H2O2	Tampon lactate	Enzyme	Absorbance
Litière	0	0.1	2	0.9	0.639
Sol	0	0.1	2	0.9	-0.079
Sable	0	0.1	2	0.9	-0.136

La valeur d'absorbance observée pour la 1^{ère} modalité (litière) coïncide avec la valeur observée pour la solution C lors du test précédent. Pour ce qui est du substrat « sol » et « sable », les valeurs d'absorbance mesurées sont inférieures aux valeurs mesurées pour le blanc. On peut imaginer que l'absorbance du substrat « sol » est plus élevée que celle du substrat « sable » en prenant comme hypothèse que la probabilité de présence de la MnP dans un de ces substrats est plus élevée pour le substrat « sol » que pour le substrat « sable ».

Test du mélange tampon

L'objectif de ce test est d'évaluer dans quelle mesure l'extraction de la litière à l'aide du mélange tampon est indispensable pour la réaction. Une solution enzymatique de litière extraite à l'eau a donc été utilisée (Tableau 5-5).

Tableau 5-5 : Combinaisons des solutions utilisées pour le test du substrat

	Volume (ml)				
Modalité	Eau	H2O2	Tampon lactate	Enzyme	Absorbance
Extraction à l'eau	2	0.1	0	0.9	0.802
Extraction au tampon	0	0.1	2	0.9	0.685
Sable	0	0.1	2	0.9	-0.172

La solution totale de la modalité « extraction à l'eau » ne contenant pas de tampon lactate, aucun complexe Mn^{3+} - lactate ne peut être formé, or une valeur d'absorbance plus forte est mesurée pour cette dernière que pour la modalité « extraction au tampon » (Tableau 5-5).

Deux possibilités s'offrent donc : soit la réaction de complexation ne se réalise pas pour la modalité « extraction au tampon », soit les valeurs d'absorbance rendues par le spectrophotomètre à 240nm reflètent la détection d'autres composés que les complexes Mn^{3+} -lactate. Il a notamment été prouvé que les acides nucléiques présentent une forte absorbance dans la région 240-270 nm (Schmid, 2001; Wilfinger et al., 1997). Il en va de même pour les chaînes latérales aromatiques des protéines. Les nitrates présentent également une absorbance maximale lorsque cette dernière est mesurée dans une longueur d'onde optimale comprise entre 225 et 240 nm (Kelly & Love, 2007).

La présence de ces composés dans les solutions n'a pas été prouvé mais ils pourraient être à l'origine du brouillage du signal d'absorbance sur une feuille, qui est très organique par rapport à un sol. Le protocole donné par Xu et al. (2023) ne semblant donc pas adaptable à de la litière foliaire, il a été décidé de ne pas l'appliquer aux substrats de litière ayant subi l'expérience d'incubation.

6. Conclusion et perspectives

Dans le but d'évaluer la contribution additionnelle de Mn soluble sur la décomposition de la litière, une expérience d'incubation en deux parties a été menée sur des substrats de litière de chêne. La première partie consistait en une phase d'activation des substrats humidifiés et d'évaluation de l'activité microbiologique spécifique à chaque incubateur. L'évolution de la décomposition de la litière dans ces incubateurs a été suivie en mesurant les variations de composition en O₂ et en CO₂ pendant 85 jours. Les résultats ont révélé une certaine hétérogénéité dans les productions de CO₂ cumulées et les consommations d'O₂ cumulées avec des coefficients de variation respectifs de 13,1% et 12,2%.

La seconde partie consistait en une expérience d'incubation des substrats de litière de 68 jours avec différentes modalités appliquées : une solution d'eau milliQ®, une solution de MnSO₄ et une solution de MnSO₄ 10 fois plus concentrée. L'évolution de la composition en gaz dans les réacteurs a également été relevée. Les valeurs de production de CO₂ et de consommation d'O₂ cumulées ont été normalisées par un coefficient d'activité afin de tenir compte de l'activité microbiologique spécifique à chaque réacteur. Les résultats n'ont pas montré d'impact significatif de l'application de Mn sur la décomposition des substrats. Des valeurs d'écart-type jusqu'à trois fois plus faibles pour la production de CO₂ et pour la consommation d'O₂ de la modalité « Mn²⁺ » que pour la modalité « Eau » amènent néanmoins à penser que Mn peut avoir un impact sur l'hétérogénéité de ces valeurs.

La litière résultante a ensuite été soumise à des caractérisations supplémentaires. Les teneurs en C et N dans la fraction solide ont été mesurées et ont montré, pour les trois modalités, une faible diminution en C et une faible augmentation en N par rapport à un substrat de litière pré-expérimental (témoin). Des rapports C/N décroissants pour les trois modalités par rapport au témoin ont donc été observés. Aucune différence significative n'a néanmoins été observée entre les modalités. Il en va de même pour le traçage isotopique du $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ réalisé sur les substrats. La variation des valeurs mesurées par rapport au témoin est en accord avec ce qui est trouvé dans la littérature pour la décomposition de la litière.

Des mesures de DOC et de TDN ont également été réalisées. La modalité "Eau" a montré une diminution de DOC par rapport au substrat témoin, alors que les deux autres modalités ont montré une augmentation. Pour le TDN, les trois modalités ont montré une tendance à l'augmentation par rapport au substrat témoin. Pour les deux variables étudiées, aucune différence significative n'a été observée entre les modalités. Un bilan de masse réalisé sur l'ensemble de l'expérience d'incubation ne révèle pas non plus de différence significative entre modalités pour le C perdu dans chaque substrat, ni dans le C formé sous forme de CO₂.

L'apport de Mn soluble ne semble donc pas être un facteur limitant dans la décomposition de la litière foliaire. Une tentative d'adaptation d'un protocole de quantification de l'activité de la MnP, initialement développé pour le sol, a été réalisé afin de l'appliquer à de la litière foliaire. Les résultats n'ayant pas été concluants, les mesures censées être réalisées sur les substrats de litière ayant subi l'expérience d'incubation n'ont finalement pas vu le jour. Les incertitudes résidant dans la quantification de l'activité de cette enzyme dans la litière foliaire méritent un

examen plus approfondi. Il serait notamment intéressant de connaître l'impact de l'application des solutions de Mn sur l'activité de la MnP.

Une autre perspective d'amélioration de l'étude réalisée dans ce mémoire réside dans l'échantillonnage. Le manganèse semblant avoir un impact sur l'hétérogénéité des valeurs cumulées de production de CO₂ et d'O₂, il serait pertinent d'évaluer cet effet sur un nombre d'échantillons plus important afin d'en vérifier la pertinence. Il serait également opportun de vérifier cet effet sur une période de temps plus longue, afin d'en évaluer la persistance. L'impact de solutions de Mn de concentrations différentes à celles appliquées dans le cadre de ce mémoire sur la décomposition de la litière pourrait également être une piste d'amélioration.

7. Annexes

Tableau 7-1: Valeurs cumulées sur la phase de réveil (85 jours) de production de CO₂, de consommation d'O₂ et de QR pour chaque réacteur

Réacteur	Production de CO ₂ cumulée [ml]	Prod CO ₂ [mg/g litière/j]	Consommation d'O ₂ cumulée [ml]	Conso O ₂ [mg/g/j]	QR []
RM041	202	4.26	-226	-3.53	0.828
RM047	173	3.64	-196	-3.05	0.836
RM069	246	5.17	-271	-4.21	0.814
RM074	159	3.35	-180	-2.81	0.839
RM089	222	4.68	-243	-3.79	0.810
RM026	203	4.26	-230	-3.56	0.836
RM030	202	4.26	-226	-3.53	0.828
RM048	231	4.86	-255	-3.97	0.818
RM059	173	3.62	-193	-2.99	0.826
RM0890	214	4.51	-238	-3.72	0.823
RM025	207	4.37	-230	-3.60	0.824
RM052	228	4.80	-250	-3.90	0.812
RM063	192	4.04	-212	-3.30	0.818
RM072	226	4.77	-250	-3.90	0.817
RM086	163	3.42	-183	-2.84	0.831

Tableau 7-2: Masse de la litière insérée dans chaque réacteur au début de l'expérience d'incubation et caractérisations

Réacteur	M litière insérée (g)	Mi litière insérée (kg)	Mtot humide (g)	Contenu en eau [%]	M tot sèche (g)
RM041	1.0034	0.0010034	1.88	51.9	0.905
RM047	1.0052	0.0010052	1.26	60.4	0.499
RM069	1.0077	0.0010077	2.12	71.1	0.613
RM074	1.0049	0.0010049	2.24	63.9	0.811
RM089	1.0034	0.0010034	2.76	68.8	0.861
RM026	1.0099	0.0010099	3.06	76.7	0.714
RM030	1.0015	0.0010015	3.19	82.4	0.559
RM048	1.0076	0.0010076	2.72	80.6	0.528
RM059	1.0087	0.0010087	2.72	70.6	0.799
RM0890	1.0038	0.0010038	1.63	62.0	0.621
RM025	1.0008	0.0010008	2.27	75.2	0.564
RM052	1.003	0.001003	2.55	79.0	0.536
RM063	1.0063	0.0010063	2.64	75.2	0.655
RM072	1.0029	0.0010029	2.35	80.0	0.470
RM086	1.0053	0.0010053	2.25	76.6	0.526

Tableau 7-3: Masses des substrats de litière utilisées pour les mesures de DOC & TDN

	M DOC humide (g)	M DOC sèche (g)
LT1	/	0.5035
LT2	/	0.5037
LT3	/	0.4984
RM041	1.257	0.604
RM047	1.636	0.649
RM069	1.472	0.425
RM074	1.469	0.531
RM089	1.989	0.621
RM026	2.156	0.503
RM030	2.308	0.405
RM048	1.899	0.368
RM059	1.969	0.578
RM0890	1.148	0.437
RM025	1.519	0.377
RM052	1.834	0.385
RM063	1.843	0.458
RM072	1.624	0.324
RM086	1.526	0.357

Références

- Allard, S., Gutierrez, L., Fontaine, C., Croué, J.-P., & Gallard, H. (2017). Organic matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite. *Science of The Total Environment*, 583, 487-495. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.120>
- André, F., Jonard, M., & Ponette, Q. (2008). Spatial and temporal patterns of throughfall chemistry within a temperate mixed oak–beech stand. *Science of The Total Environment*, 397(1-3), 215-228. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.043>
- 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>
- 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>
- Barriuso, calvet. (1996). *Les pesticides et les polluants organiques des sols*.
- Basile-Doelsch, I., Balesdent, J., & Pellerin, S. (2020). Reviews and syntheses : The mechanisms underlying carbon storage in soil. *Biogeosciences*, 17(21), 5223-5242. <https://doi.org/10.5194/bg-17-5223-2020>
- 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., & McClaugherty, C. (2014). *Plant Litter : Decomposition, Humus Formation, Carbon Sequestration*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38821-7>

- Blanchart, E., & Trap, J. (2020). Intensifier les fonctions écologiques du sol pour fournir durablement des services écosystémiques en agriculture. *Etude et Gestion des Sols*.
- Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., & Wilke, B.-M. (2016). *Scheffer/Schachtschabel Soil Science*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30942-7>
- Boström, B., Comstedt, D., & Ekblad, A. (2007). Isotope fractionation and ¹³C enrichment in soil profiles during the decomposition of soil organic matter. *Oecologia*, 153(1), 89-98. <https://doi.org/10.1007/s00442-007-0700-8>
- Brady, N. C. (2008). *The Nature and Properties of Soils*.
- Brockerhoff, E. G., Barbaro, L., Castagneyrol, 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>
- Brüggenwirth, L., Behrens, R., Schnee, L. S., Sauheitl, L., Mikutta, R., & Mikutta, C. (2024). Interactions of manganese oxides with natural dissolved organic matter : Implications for soil organic carbon cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 366, 182-200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.12.016>
- Chen, C., Dynes, J. J., Wang, J., & Sparks, D. L. (2014). Properties of Fe-Organic Matter Associations via Coprecipitation versus Adsorption. *Environmental Science & Technology*, 48(23), 13751-13759. <https://doi.org/10.1021/es503669u>
- 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>

- 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)
- Chow, A. T., Lee, S., O'Geen, A. T., Orozco, T., Beaudette, D., Wong, P., Hernes, P. J., Tate, K. W., & Dahlgren, R. A. (2009). Litter Contributions to Dissolved Organic Matter and Disinfection Byproduct Precursors in California Oak Woodland Watersheds. *Journal of Environmental Quality*, 38(6), 2334-2343. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0394>
- Dilly, O. (2001). Microbial respiratory quotient during basal metabolism and after glucose amendment in soils and litter. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(1), 117-127. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00123-1)
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., & Probst, A. (2010). Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: Speciation in throughfall. *Atmospheric Environment*, 44(6), 824-833. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.028>
- Herndon, E. M., Jin, L., Andrews, D. M., Eissenstat, D. M., & Brantley, S. L. (2015). Importance of vegetation for manganese cycling in temperate forested watersheds. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(2), 160-174. <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-](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00528-)

- Hofrichter, M. (2011). *Industrial Applications* (second). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11458-8>
- Jabłońska-Czapla, M., & Jabłońska-Czapla, M. (2015). Manganese and its speciation in environmental samples using hyphenated techniques: A review. *Journal of Elementology*, 4/2015. <https://doi.org/10.5601/jelem.2014.19.4.787>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed). CRC press.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace elements in soils and plants* (3. ed). CRC Press.
- Kelly, R. T., & Love, N. G. (2007). Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Nitrate : Detecting Nitrification Rates and Inhibition. *Water Environment Research*, 79(7), 808-812. <https://doi.org/10.2175/106143007X156682>
- Lehmann, J., & Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 528(7580), 60-68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>
- 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, H.-C., Hu, Y.-L., Mao, R., Zhao, Q., & Zeng, D.-H. (2015). Effects of Nitrogen Addition on Litter Decomposition and CO₂ Release : Considering Changes in Litter Quantity. *PLOS ONE*, 10(12), e0144665. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144665>
- Li, J., Richter, D. deB, 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, 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>

- Lorenz, M., Derrien, D., Zeller, B., Udelhoven, T., Werner, W., & Thiele-Bruhn, S. (2020). The linkage of ^{13}C and ^{15}N soil depth gradients with C:N and O:C stoichiometry reveals tree species effects on organic matter turnover in soil. *Biogeochemistry*, 151(2-3), 203-220. <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00721-3>
- 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>
- Mablouké, C. (2013). *Étude des ratios isotopiques du carbone et de l'azote de la matière organique particulaire et des muscles de poissons d'intérêt commercial d'écosystèmes côtiers tropicaux du sud-ouest de l'océan Indien : Contribution à l'étude de leur fonctionnement.*
- Magliano, P. N., Whitworth-Hulse, J. I., & Baldi, G. (2019). Interception, throughfall and stemflow partition in drylands: Global synthesis and meta-analysis. *Journal of Hydrology*, 568, 638-645. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.10.042>
- Mottet, E. (2010). *Conception d'une méthode d'estimation du bois mort à l'échelle d'une propriété Application au Bois de Lauzelle (Louvain-la-Neuve).*
- Navrátil, T., Shanley, J. B., Skřivan, P., Krám, P., Mihaljevič, M., & Drahota, P. (2007). Manganese Biogeochemistry in a Central Czech Republic Catchment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 186(1-4), 149-165. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9474-1>
- Paulus, E. L., & Vitousek, P. M. (2024). Manganese and soil organic carbon stability on a Hawaiian grassland rainfall gradient. *Soil Biology and Biochemistry*, 194, 109418. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2024.109418>
- Reimer, P. S. (1999). *ENVIRONMENTAL EFFECTS OF MANGANESE AND PROPOSED GUIDELINES TO PROTECT FRESHWATER LIFE IN BRITISH COLUMBIA.*

- Schmid, F. (2001). Biological Macromolecules : UV-visible Spectrophotometry. In Wiley, *Encyclopedia of Life Sciences* (1^{re} éd.). Wiley. <https://doi.org/10.1038/npg.els.0003142>
- Service Public de Wallonie (2022). *Carte Numérique des Sols de Wallonie*. <https://geoportail.wallonie.be/catalogue/38c2a87e-d38a-4359-9899-9d4a6b9f0c2a.html>
- Singhal, R. K., Indu, El Sabagh, A., & Dwivedi, K. K. (Éds.). (2025). *Forage Crops in the Bioenergy Revolution : From Fields to Fuel*. Springer Nature Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-96-2536-9>
- Soldatova, E., Krasilnikov, S., & Kuzyakov, Y. (2024). Soil organic matter turnover : Global implications from $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ signatures. *Science of The Total Environment*, 912, 169423. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169423>
- Sollins, P., Homann, P., & Caldwell, B. A. (1996). Stabilization and destabilization of soil organic matter : Mechanisms and controls. *Geoderma*, 74(1-2), 65-105. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00036-5)
- Soong, J. L., Calderón, F. J., Betzen, J., & Cotrufo, M. F. (2014). Quantification and FTIR characterization of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen leached from litter : A comparison of methods across litter types. *Plant and Soil*, 385(1-2), 125-137. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2232-4>
- 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>
- Sun, T., Cui, Y., Berg, B., Zhang, Q., Dong, L., Wu, Z., & Zhang, L. (2019). A test of manganese effects on decomposition in forest and cropland sites. *Soil Biology and Biochemistry*, 129, 178-183. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.11.018>

- Tardif, A. (2013). *Prédiction des taux de décomposition des litières végétales par les traits fonctionnels agrégés*.
- Trum, F., Titeux, H., Cornelis, J.-T., & Delvaux, B. (2011). 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., 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. (2011). 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>
- Watmough, S. A., Eimers, M. C., & Dillon, P. J. (2007). Manganese cycling in central Ontario forests: Response to soil acidification. *Applied Geochemistry*, 22(6), 1241-1247. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.039>
- Weng, L., Vega, F. A., Supriatin, S., Bussink, W., & Riemsdijk, W. H. V. (2011). Speciation of Se and DOC in Soil Solution and Their Relation to Se Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 262-267. <https://doi.org/10.1021/es1016119>
- Wilfinger, W. W., Mackey, K., & Chomczynski, P. (1997). Effect of pH and Ionic Strength on the Spectrophotometric Assessment of Nucleic Acid Purity. *BioTechniques*, 22(3), 474-481. <https://doi.org/10.2144/97223st01>
- Xu, Y., Hu, J., Yang, H., Que, S., Ban, L., Sun, N., & Li, Y. (2023). *Determination Method of Manganese Peroxidase During Straw Degradation*. 7(1).
- Zhang, Z., Yang, P., Wen, K., Mao, H.-R., Zhao, Z., Liu, C., Zhu, Q., & Zhu, M. (2025). Manganese oxidation states and availability in forest weathering profiles of contrasting climate.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 388, 221-235.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.10.006>

Zhuang, Y., Zhu, J., Shi, L., Fu, Q., Hu, H., & Huang, Q. (2022). Influence mechanisms of iron, aluminum and manganese oxides on the mineralization of organic matter in paddy soil.

Journal of Environmental Management, 301, 113916.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113916>

Rôle du manganèse dissous sur le devenir du carbone dans la litière de chêne pédonculé

Arthur Coulonval

Le manganèse (Mn) est un élément trace métallique biologiquement essentiel, exerçant un contrôle encore peu reconnu sur le cycle du carbone dans les écosystèmes terrestres. Il contrôle la dynamique de la matière organique des sols de deux manières, par la stabilisation et par la dégradation. Par ailleurs, il a été prouvé que Mn est recyclé par les arbres sous forme de Mn soluble par le biais des pluviocessivats. L'objectif de ce mémoire est donc d'évaluer la contribution additionnelle de l'apport de Mn soluble sur la décomposition de la litière forestière.

Dans cette optique, une expérience d'incubation de substrats de litière de chêne fragmentés a été réalisée. Cette expérience se divise en deux phases : une première phase d'activation des substrats de litière suivie d'une deuxième phase d'application de solutions de Mn sur le substrat. Trois modalités ont été considérées : une solution d'eau (contrôle), une solution de Mn à concentration faible et une solution de Mn à concentration élevée. Des analyses post-incubation sont aussi réalisées : carbone (C), azote (N), rapport C/N, traçage isotopique ($\delta^{15}\text{N}$ & $\delta^{13}\text{C}$), DOC et TDN. Une tentative d'adaptation d'un protocole de quantification de l'activité de la manganèse peroxydase a également été réalisée.

Les résultats obtenus ne montrent pas d'effet limitant de Mn sur la production de CO_2 , ni sur la consommation d' O_2 . On observe néanmoins une réduction de l'hétérogénéité entre réplicats soumis à l'application de Mn. Aucun effet limitant de Mn sur C, N, DOC ou TDN n'a été observé. Un bilan de masse réalisé sur l'ensemble de l'expérience d'incubation n'a pas révélé de différences significatives entre modalités pour le C perdu dans chaque substrat. L'activité de la MnP n'a finalement pas pu être quantifiée à cause de résultats non concluants pour la tentative d'adaptation du protocole.

Le manganèse soluble, aux concentrations testées, n'est donc pas un facteur limitant pour la décomposition de la litière de chêne, mais il pourrait être responsable d'une diminution de l'hétérogénéité des valeurs de production de CO_2 et de consommation d' O_2 mesurées. Des recherches approfondies mériteraient d'être menées sur un panel d'échantillons plus large, sur une durée plus longue et avec d'autres concentrations.

Mots-clés : Manganèse, matière organique, décomposition, incubation, carbone