

**INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL
sur ÉCHANTILLONS de SOLS**

BAIZE Denis (1), BOURENNANE Hocine (1), JOLIVET Claudy (2) et SABY Nicolas (2)

(1) INRA, UR2072 Science du Sol, Centre d'Orléans, BP 20619, F-45166 Olivet cedex
denis.baize@orleans.inra.fr

(2) INRA, US1106, Infosol, Centre d'Orléans, BP 20619, F-45166 Olivet cedex

Ce poster a pour but d'attirer l'attention sur le rôle des oxy-hydroxydes de manganèse présents dans les sols (en abrégé OX_{Mn}) sur la rétention des ETM en général et du cadmium en particulier. Un certain nombre d'indicateurs statistiques obtenus sur des résultats acquis récemment sur des échantillons de sols et de grains de blés semblent en bon accord avec les conceptions de la géochimie.

Le manganèse dans les sols

Bien que généralement peu abondants dans les sols, les OX_{Mn} jouent deux rôles importants : ils fournissent un oligo-élément essentiel et ils montrent une affinité tout à fait particulière vis-à-vis de nombreux ETM. Leur faible abondance, leur petite taille, la grande complexité de leur minéralogie et de leur cristalochimie n'a pas encore permis d'apprécier totalement leur rôle dans les sols (à la différence de celui des oxydes de fer).

L'altération des minéraux primaires de la roche, libère du Mn^{2+} soluble et échangeable lequel s'oxyde et précipite rapidement sous diverses espèces. Les différentes formes d'oxydation Mn^{3+} et Mn^{4+} sont à l'origine de l'existence d'un grand nombre d'oxydes et hydroxydes formant une série continue de composés stables. Interviennent ensuite des processus rapides de solubilisation / redistribution / précipitation au sein d'un horizon ou d'un solum, particulièrement sous l'influence des cycles oxydation/réduction. Les oxyhydroxydes de manganèse, grâce à leurs petites dimensions et à leur grande surface spécifique, montrent une réactivité chimique forte dans les sols et jouent un rôle majeur dans les réactions solides-solutions.

Qu'ils soient dispersés sous la forme de petits cristaux ou au contraire concentrés et associés au fer sous forme de nodules, leur abondance transparaît bien à travers la teneur totale en Mn (ci-dessous codée MnS) telle que dosée par des acides forts.

Corrélations obtenues sur divers jeux de données (sols non pollués)

Quelques exemples seulement vont être présentés ici, parmi d'autres. Les coefficients de corrélation linéaire r vont servir d'indicateurs privilégiés quant aux liens pouvant exister entre teneurs totales en tel ou tel élément trace et MnS. Mais ce ne sont que des indications dont la pertinence doit être vérifiée au cas par cas, selon le métal analysé et la population étudiée. En effet, les corrélations seront d'autant plus significatives que les populations étudiées seront plus homogènes au plan pédogéochimique.

INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL

1. Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais (RPG)

(Sterckeman et al., 2002 ; Sterckeman, 2004)

271 horizons de surface et 434 de profondeur. Région aux sols peu différenciés et aux fonds pédogéochimiques naturels bas, connaissant de forts impacts des activités humaines industrielles et/ou agricoles.

Les 8 coefficients de corrélation les plus élevés sont :

	Hor. de profondeur	Hor. de surface
Mn / Cd	0,74	0,32
Mn / Co	0,68	0,79
Mn / Ni	0,64	0,72
Mn / Zn	0,56	0,42
Mn / Cu	0,54	0,35
Mn / Pb	0,52	-0,17
Mn / Tl	0,50	0,42
Mn / Sn	0,50	0,10

Dans les horizons de surface, les bonnes corrélations naturelles entre MnS d'une part et Cd, Cu, Pb et Sn d'autre part se dégradent sous l'influence des apports liés aux activités humaines tandis que celles relatives à Co, Ni et Tl restent très élevées (pas d'impact anthropique mesurable).

La relation cadmium total / manganèse total pour les horizons non situés en surface est présentée à la figure 1.

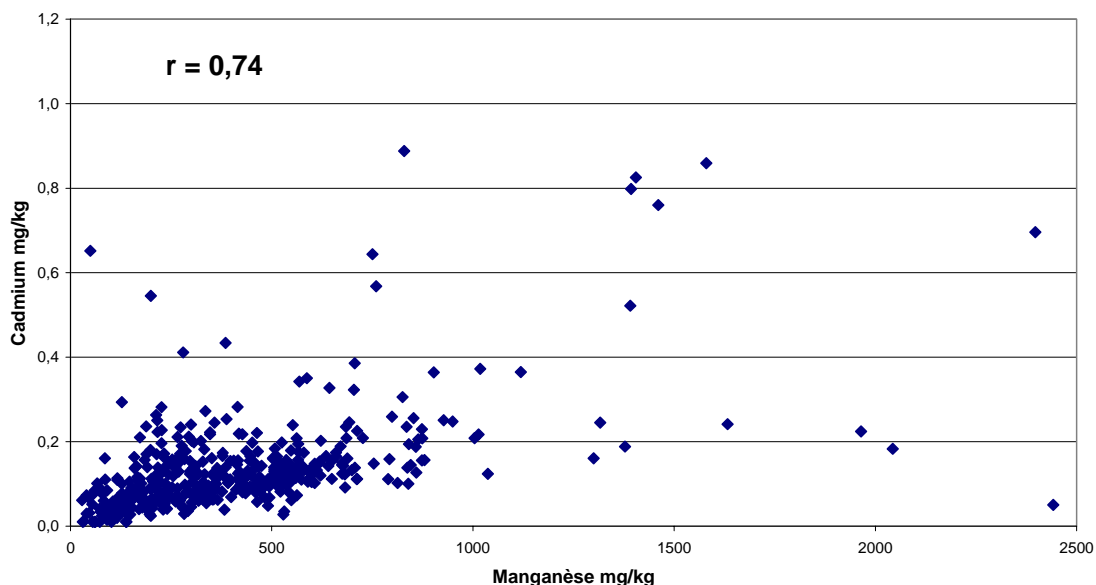


Figure 1 : Population RPG (horizons profonds) – Relation cadmium total / manganèse total.

2. Population ASPITET- thallium

Horizons de surface et de profondeur - n = 541 - France entière. Matériaux parentaux très divers. Corrélation Mn / Tl : r = 0,61 (figure 2) alors que r = seulement 0,22 pour la relation Fe / Tl. Cet indicateur vient confirmer les travaux de [Tremel \(1996 et 1997\)](#).

INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL

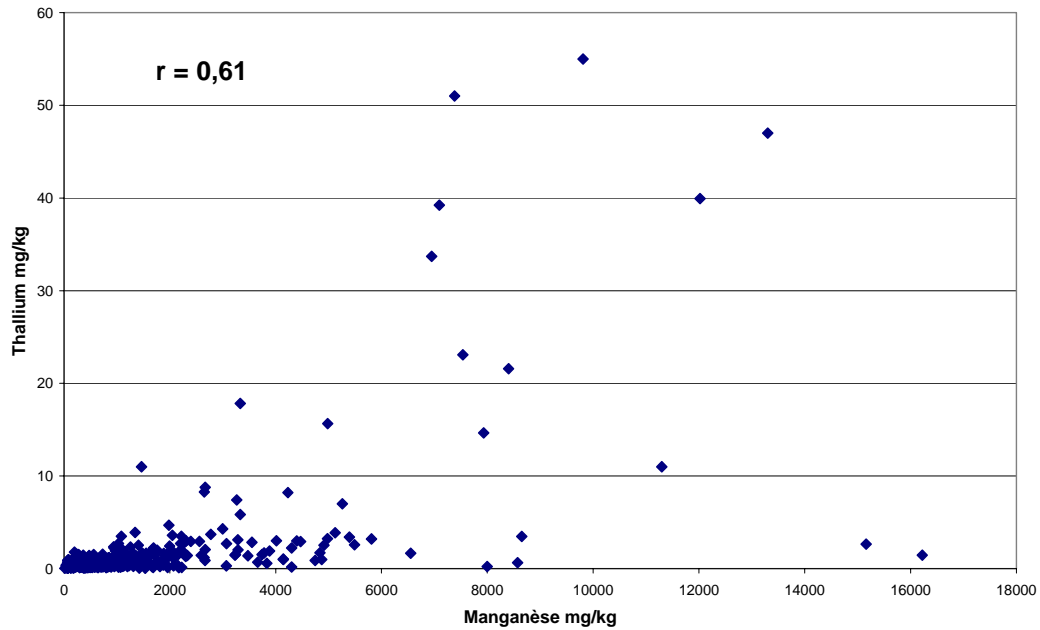


Figure 2 : Population ASPITET-Thallium – Relation thallium total / manganèse total.

3. Population ASPITET-Cobalt

N = 870 – horizons de surface et de profondeur. France entière. Matériaux parentaux très divers.
 $r = 0,70$ pour la relation Co / Mn (figure 3)

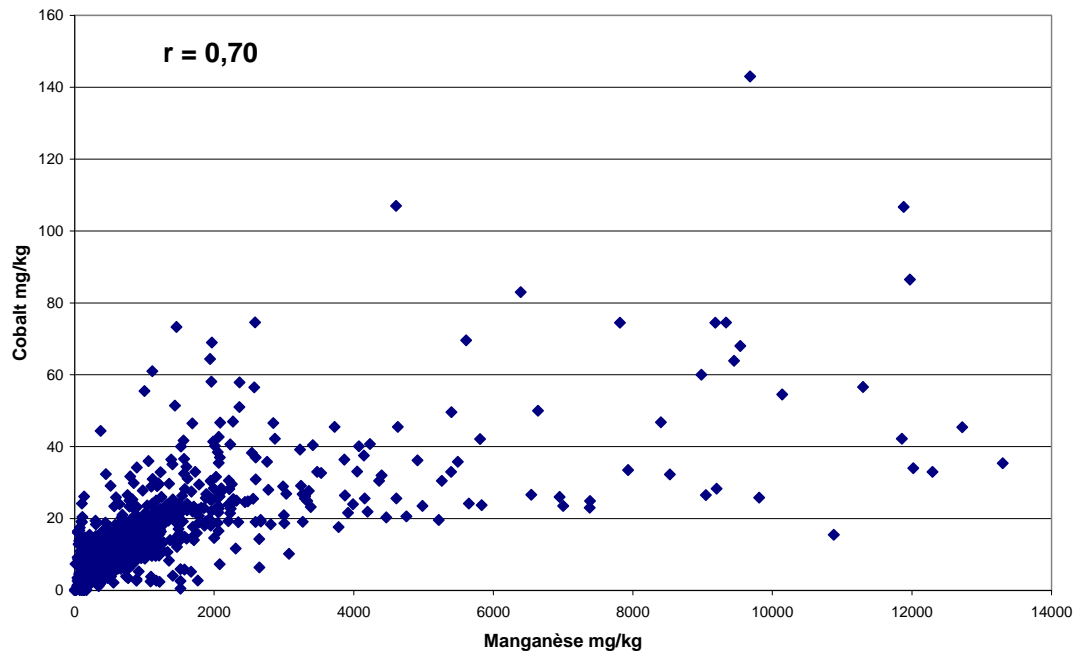


Figure 3 : Population ASPITET-Cobalt – Relation cobalt total / manganèse total.

4. Population "Terres d'AUBUES"

n = 73 – horizons de surface et de profondeur. Une seule famille pédologique : sols rougeâtres non calcaires, bien structurés, développés dans les argiles de décarbonatation de calcaires jurassiques en Basse Bourgogne. $r = 0,74$ pour la relation Co / Mn (figure 4).

INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL

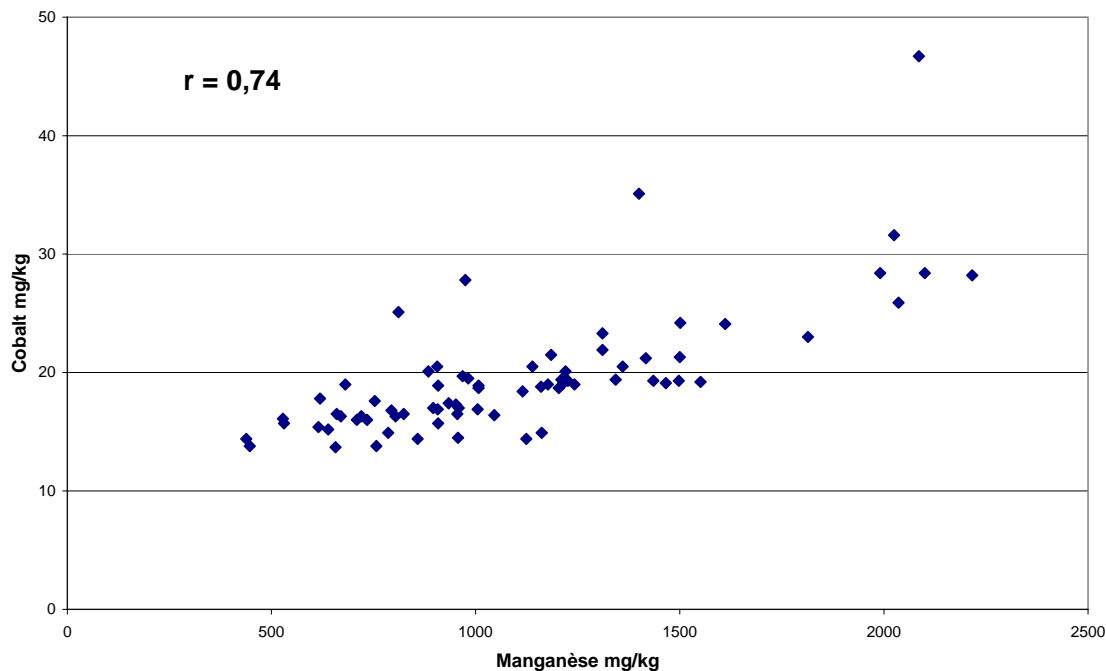


Figure 4 : Population "Terres d'Aubues" – Relation cobalt total / manganèse total.

5. Population GESSOL-La Châtre (Baize et Tomassone, 2003)

La population étudiée consiste en 113 horizons de surface et 101 horizons de profondeur traités séparément. Il s'agit d'une région rurale à faibles impacts anthropiques. Les sols se sont développés à partir de roches variées : marneuses, sédimentaires détritiques, cristallophylliennes, granitiques. Fortes minéralisations localisées.

La relation entre les teneurs en 7 ETM et 14 variables analytiques "sols" (dont Fe et Mn totaux) a été étudiée par une régression multiple par les moindres carrés partiels (PLSR – [Bourennane et al., 2007](#)). Pour les horizons de surface, 7 variables "sol" seulement s'avèrent utiles à la modélisation des ETM. Seul MnS est nécessaire pour modéliser plus de 80 % de la variabilité de la teneur totale en thallium (corrélation positive). MnS, CEC (et P total à un moindre degré) sont les variables "sol" les plus pertinentes, expliquant plus de la moitié des variations en Cd (figures 5 et 6)

Pour les horizons profonds, seul MnS est utile pour modéliser TI (corrélation positive).

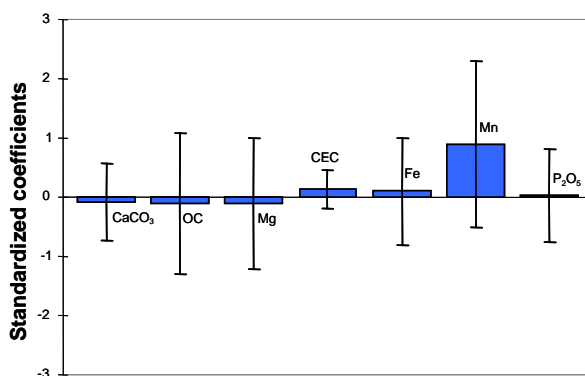


Figure 5 : Population La Châtre - Poids des 7 "variables sol" pour prédire TI total

INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL

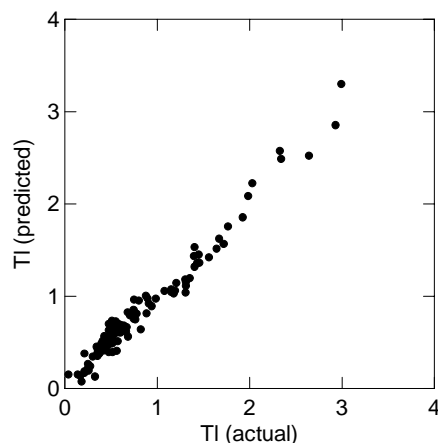


Figure 6 : Population La Châtre - Comparaison entre TI mesuré et TI prédit par le modèle

6. Population Bois Maillot (Bourennane et al., 2003)

173 horizons de surface prélevés sur 14 hectares. Deux roches seulement : gneiss et amphibolites. Impacts anthropiques faibles (figure 7).

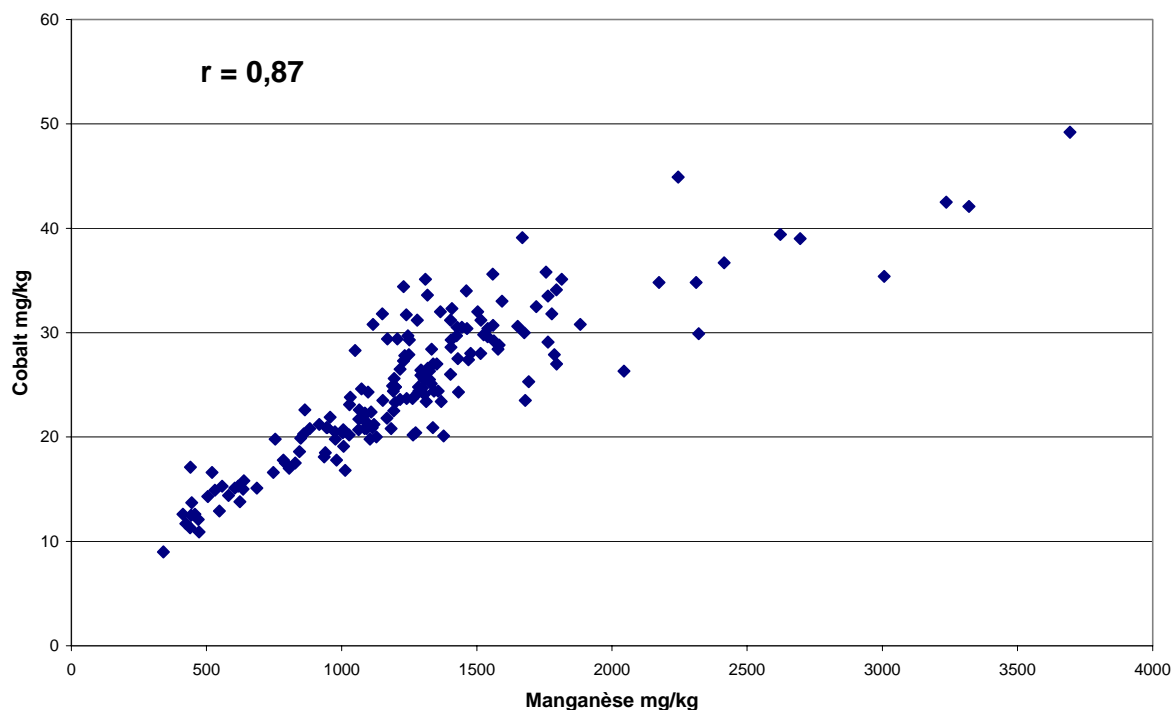


Figure 7 : Population Bois Maillot – Relation cobalt total / manganèse total.

7. Population RMQS (Réseau de Mesures de la Qualité des Sols) (Jolivet et al., 2006)

Le RMQS repose sur le suivi de 2200 sites régulièrement répartis sur la France entière, selon une grille systématique de maille carrée de 16 km de côté, calée sur le quadrillage Lambert II étendu. Ce réseau est représentatif de la plupart des occupations et des types de sols français.

Le jeu de données initial retenu pour ce travail, concerne 741 échantillons composites prélevés entre 30-50 cm de profondeur. La population des teneurs totales en ETM mesurées sur ces échantillons est très asymétrique et est donc exprimée en log afin de limiter l'influence des *outliers*. Compte tenu de la

INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL

diversité des sols et des matériaux parentaux à l'origine de ces échantillons, les relations obtenues avec le Mn ne sont guère satisfaisantes, à l'exception de la relation Mn / Co pour laquelle on obtient un coefficient $r = 0,76$, bien que moins élevé que Fe / Co où $r = 0,81$. La relation Mn / Cd présente un coefficient $r = 0,52$.

Ces coefficients r augmentent si l'on stratifie la population. En sélectionnant une sous-population de sols dont le $\text{pH} < 6,5$ ($n = 305$), pour ne conserver que des sols non carbonatés, le coefficient r atteint $0,79$ pour la relation Mn / Co et $0,62$ pour la relation Mn / Cd (figure 8). En ne sélectionnant que des échantillons issus de sols qualifiés de « rédoxiques » ($n = 75$), le coefficient r atteint $0,84$ pour la relation Mn / Co.

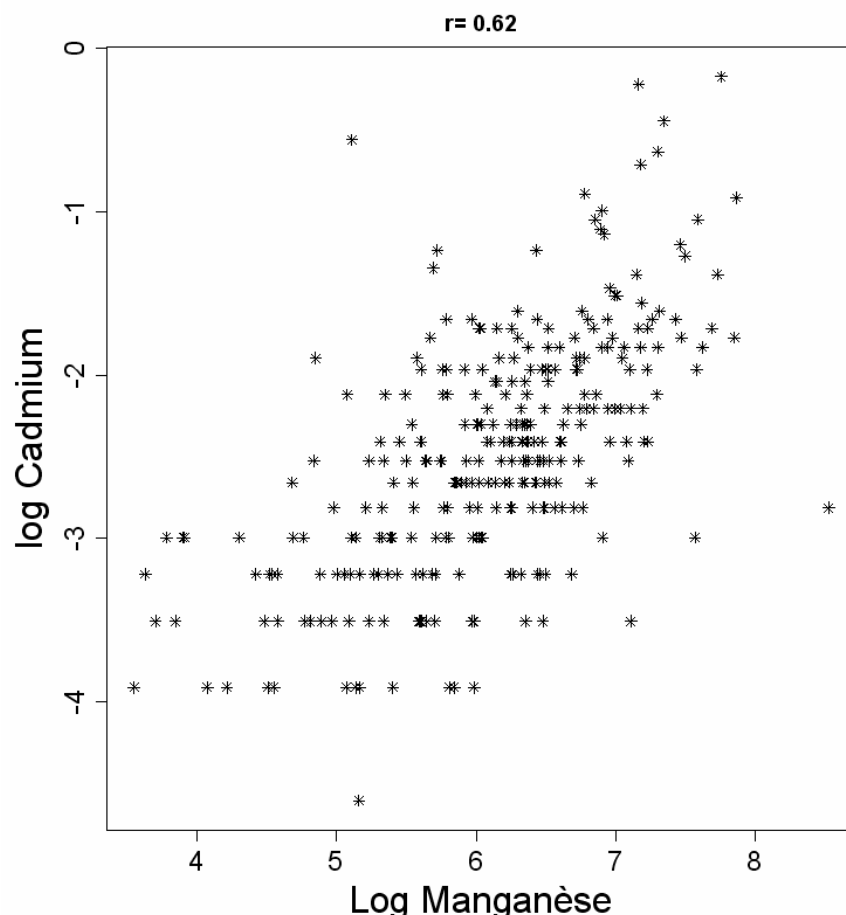


Figure 8 : Population RMQS – Couches 30-50 cm à $\text{pH} < 6,5$. Relation Cd total / Mn total.

Modèle statistique empirique de prédiction de la teneur en cadmium dans les grains de blé tendre à partir de mesures sur échantillons de sols (Baize et Tomassone, 2005)

Le jeu de données étudié était constitué de 198 sites dont les sols appartiennent à 18 "séries de sols" aux propriétés contrastées. Sur 24 variables pédologiques analysées (dans les horizons labourés L), 5 seulement se sont avérées utiles pour la prédiction. La teneur en Cd des grains de blé (CdW) est corrélée négativement et très significativement avec Mn total. Plus le manganèse est abondant dans un échantillon de sol, plus le cadmium est fortement retenu et moins on retrouve de Cd dans les grains de blé.

Le meilleur modèle obtenu par régression multiple montre un coefficient de détermination $R^2 = 0,594$. La figure 9 présente la comparaison entre les concentrations en cadmium dans les grains de blé prédites en utilisant ce modèle vs celles effectivement mesurées.

Cristallochimie des oxydes de manganèse

(Herbillon, 1994)

Les OX_{Mn} diffèrent sensiblement des oxydes de Fe et Al car ils possèdent des points isoélectriques à des pH beaucoup moins élevés (2 à 4 environ selon les variétés cristallographiques). Il en résulte que, dans la plupart des environnements pédologiques, ce sont des échangeurs de cations. Avec les cations de bases faibles, et typiquement avec Cu, Zn, Ni, Pb, l'adsorption est spécifique et les quantités adsorbées peuvent dépasser largement celles qui seraient prévisibles sur la base de considérations purement électrostatiques. En outre, les oxy-hydroxydes de manganèse, aussi bien ceux à structure tunnel que ceux en feuillets, contiennent dans des sites relativement accessibles (dans les tunnels, dans les espaces interfoliaires) des cations étrangers qui sont parfois susceptibles de participer aussi à des "échanges" avec les cations de la solution du sol.

Ces phénomènes d'échanges et d'adsorption spécifique conduisent à des accumulations de relativement fortes quantités d'éléments en traces dans les OX_{Mn} du sol. Certains de ces métaux, particulièrement le Co, sont susceptibles de piégeages plus importants encore puisque leur adsorption pourrait être suivie par leur incorporation dans la maille cristalline des oxydes.

Model for cadmium in wheat grains explained by topsoil

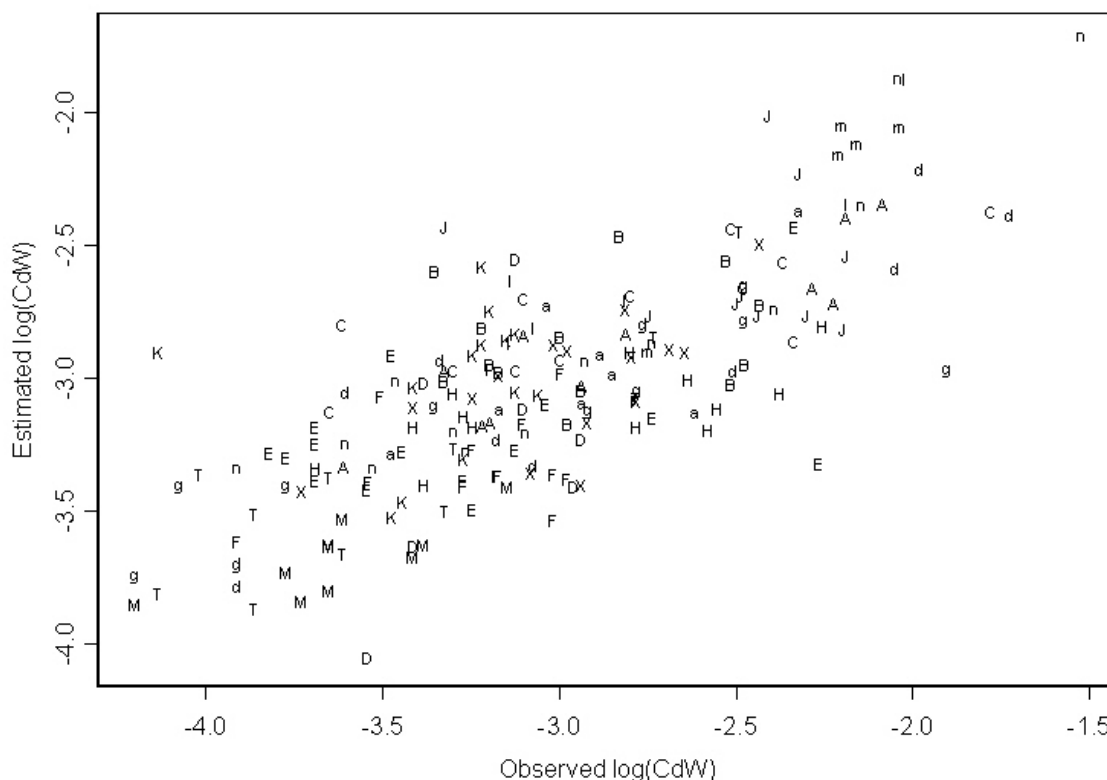


Figure 9 : Modélisation empirique des teneurs en cadmium dans les grains de blé (CdW) à partir de données analytiques mesurées dans l'horizon de surface. CdW prédites en utilisant ce modèle vs CdW effectivement mesurées.

Conclusion

Quand on opère sur de grandes populations dont les individus (horizons de sols) appartiennent à des matériaux aux compositions géochimiques très diverses et sur lesquels sont venus agir des types de pédogenèses variés, on ne peut pas être très exigeant sur la qualité des corrélations obtenues. D'une part le manganèse (comme le cobalt) peut être mobile et quitter l'horizon considéré ou au contraire

INTÉRÊT de DÉTERMINER le MANGANÈSE TOTAL

précipiter en fonction des conditions d'oxydo-réduction. D'autre part le cadmium, lui aussi, peut être assez mobile en milieu acide mais peut être adsorbé par les oxyhydroxydes de manganèse ou co-précipiter avec eux.

En revanche, quand on stratifie par matériaux parentaux (par exemple sols issus de loess du Bassin parisien ou boulbènes vraies du sud-ouest), voire par séries de sols, les populations sont beaucoup plus homogènes, les relations géochimiques et les corrélations sont meilleures (par ex. figures 4 et 7).

Conclusion opérationnelle

La teneur totale en Mn quantifie bien la quantité d'oxydes de manganèse présents dans un échantillon de sol. Cette détermination occasionne un faible surcoût quand on a déjà demandé celle des autres métaux en traces. Elle peut nous apporter des informations utiles quant aux propriétés de rétention des sols vis-à-vis des polluants potentiels tels le cadmium. Comme pour le fer total, il serait bon de la faire réaliser systématiquement.

Références bibliographiques

- Baize D. et Tomassone R, 2003
Modélisation empirique du transfert du cadmium et du zinc des sols vers les grains de blé tendre.
Étude et Gestion des Sols, 4, pp. 219-238
- Baize D. et Tomassone R, 2005
Prédiction de la teneur en cadmium du grain de blé tendre à partir de mesures sur échantillons de sols.
Journées techniques "Transfert des polluants des sols vers les végétaux cultivés et les animaux d'élevage".
ADEME Paris, 1er février 2005. pp. 5-14.
- Bourennane H, Salvador-Blanes, S., Cornu S. and King D., 2003
Scale of spatial dependence between chemical properties of topsoil and subsoil over a geologically contrasted area.
Geoderma, 112, pp. 235-251
- Bourennane H., King D., Baize D., Cornu S., Itard Y. et Salpeteur I., 2007
Utilisation de la régression par les moindres carrés partiels en cartographie des ETM dans les sols et les sédiments de ruisseaux.
Comm. orale 9^{èmes} JNES Angers.
- Herbillon A.J., 1994
Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques.
In : Bonneau M. et Souchier B. coord. - Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. 2ème édition. Masson, Paris. 665 p.
- Jolivet C., Arrouays D., Boulonne L, Ratié C. et Saby N., 2006
Le réseau de mesures de la qualité des sols de France (RMQS). Etat d'avancement et premiers résultats.
Étude et Gestion des Sols, 13, 3, pp. 149-164.
- Sterckeman T., Douay F., Fourrier H. et Proix N. 2002
Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais. Rapport final (130 p) et Annexes (306 p).
- Sterckeman T., 2004
Caractérisation du fond géochimique en éléments en traces dans les sols issus de roches sédimentaires du Nord de la France.
Thèse, INPL, Nancy. mai 2004. 250 p.
- Tremel A., 1996
Transfert du thallium du sol vers la plante. Caractérisation du risque dans les agrosystèmes.
Thèse I.N.P.L. Nancy. 221 p.
- Tremel A., Masson P., Sterckeman Th., Baize D. et Mench M., 1997
Thallium in French agrosystems. I. Thallium contents in arable soils.
Environmental Pollution. Vol. 95, n°3, pp. 293-302.