

## Toxicité apparente de certains engrais phosphatés et intoxication manganique induite

J. BOYER

*Pédologue O.R.S.T.O.M., 24, rue Bayard, 75008 Paris*

### RÉSUMÉ

*On constate parfois dans les sols à réaction acide, des effets dépressifs de certains engrais phosphoriques, principalement du superphosphate concentré (dit triple) et du phosphate d'ammonium. L'auteur passe en revue les diverses théories émises à ce propos : acidification prononcée du sol, intoxication par l'ammoniac ( $NH_3$  et  $NH_4OH$ ) ou les ions ammonium, synergie phosphore-manganèse induisant des toxicités manganiques. Comme le plus souvent ces accidents ont pour cause le manganèse et qu'un apport de calcium supérieur à celui de phosphore (rapport molaire  $Ca/P > 1$ ) les évite à coup sûr, l'interaction phosphore-manganèse en semble la cause la plus probable.*

### Introduction

On a remarqué que parfois l'application d'engrais phosphatés à un sol notoirement déficient en phosphore produisait un résultat exactement opposé à celui qu'on pouvait logiquement attendre : non seulement la production des cultures n'était pas stimulée, mais on constatait des effets dépressifs, à la fois sur le volume des récoltes et sur l'état sanitaire de l'appareil végétatif, pouvant aller jusqu'à la mort de la plante.

Sans vouloir remonter trop loin dans le temps, il suffit de signaler les observations de ROSSITER (1951 et 1955) sur *Trifolium subterraneum* et orge en Australie, et de WARREN et BENZIAN (1959) sur lupin en Angleterre, pour montrer que ce phénomène existe en pays tempérés. Quant au domaine tropical, STEPHENS (1966) a noté que des applications annuelles de 180 kg de  $P_2O_5$  à l'hectare (sous forme de superphosphate concentré) faites pendant trois années

consécutives sur cotonnier poussant dans les sols ferrallitiques de l'Ouganda non seulement ne faisaient pas progresser les rendements en coton-graines, mais les déprimaient assez rapidement. Terman (1960) a également remarqué que le cotonnier réagissait très mal au superphosphate triple dans les sols acides du sud des U.S.A., alors que, dans l'ordre, maïs, blé, céréales secondaires et surtout plantes fourragères y étaient de moins en moins sensibles. BOYER (1967) étudiant les résultats d'un essai d'engrais NPK sur arachide à Madagascar est amené à en déduire l'existence d'une interaction négative des engrais azotés et phosphatés (ici du supertriple), situation paradoxale car cette interaction est normalement positive. ENSMINGER, HOOD et WILLIS (1965) et ADAMS (1966) ont noté que le phosphate d'ammoniac pouvait inhiber la germination du cotonnier en Alabama. COELHO et VERLENGIA rapportent que l'épandage en couverture de phosphate bi-ammonique sur céréales dans le sud du Brésil engendre

parfois un phénomène s'apparentant à une toxicité du phosphore pour ces plantes et ils constatent eux-mêmes cette toxicité sur pommes de terre.

A ces quelques exemples relevés dans la littérature agronomique — et on n'a point cherché ici à en dresser une liste exhaustive —, il faut ajouter les innombrables essais d'engrais phosphatés qui « n'ont rien donné »; très généralement l'expérimentateur s'est contenté d'en faire une relation dans un rapport interne sans juger ses observations dignes d'une publication, faute de pouvoir fournir d'explication cohérente d'un effet au mieux nul, au pire dépressif.

Ce sera le but de cet article d'essayer de montrer le cheminement des expériences et déductions qui finit par aboutir à une explication apparemment valable de ce phénomène étrange dans des sols qui, répétons-le, présentent de très sérieuses déficiences en phosphore.

Notons tout de suite, pour une meilleure compréhension de ce qui va suivre, que l'engrais employé dans les expériences citées est le superphosphate concentré (45 %  $P_2O_5$ ) ainsi que le phosphate d'ammonium, et que le sol, sauf exceptions dont on verra plus loin la signification, possède toujours une réaction acide (pH 5,0 à 5,5), parfois très acide (pH 4,0 à 5,0).

## QUELQUES TENTATIVES D'EXPLICATION

Si STEPHENS (1966) s'est refusé à commenter l'action dépressive, mentionnée ci-dessus, du supertriple mis à fortes doses dans un sol d'Ouganda, d'autres auteurs ont tenté de donner des explications de ce phénomène. Lorsqu'il analyse l'essai d'engrais (cité plus haut) sur arachide à Madagascar, BOUYER (1967) constate une carence du sol en potassium et en conclut qu'elle empêche phosphate et azote de développer l'interaction positive habituelle. COELHO et VERLENGIA qui, rappelons-le, ont utilisé du phosphate bi-ammonique dans les sols ferrallitiques de l'état de São Paulo, ne savent trop quel facteur incriminer pour expliquer l'action dépressive et même toxique de cet engrais : une libération brutale d'ammoniac gazeux qui aurait « brûlé » les racines ou, plus vraisemblablement, une acidification supplémentaire d'un sol déjà acide dû au seul apport d'anions par le phosphate ( $PO_4^{---}$  évidemment, mais aussi  $NO_3^{--}$  provenant de la transformation de  $NH_4$ ).

Un phénomène similaire est décrit par ROUTCHENKO et DELMAS (1963) dans un milieu bien différent, les sols sableux (2,5 % d'argile) et acides (pH 4,5) du sud-ouest de la France : la localisation d'un engrais contenant P et  $NH_4$  à proximité des semences de maïs peut entraîner des effets dépressifs

sur ces plantes; il s'agirait ici, d'après les auteurs, d'une toxicité ammoniacale due à  $NH_4$  dans des conditions peu favorables à la nitrification (sol acide à pH 4,5 et température très fraîche). Quoi qu'il en soit, ces accidents ne se manifestent plus dès que le pH, après chaulage, atteint 6,0 (JUSTE, *com. pers.*).

Un certain nombre d'auteurs américains ayant remarqué que le phosphate d'ammoniaque (mono- ou bi-ammonique) pouvait provoquer la mort des plantules de cotonnier peu après la germination, ENSMINGER *et al.* (1965) en voient la cause dans une inhibition de l'absorption du magnésium par un excès de  $NH_3$ , tandis que ADAMS (1966) pense qu'une déficience en calcium — dans la solution nutritive ou dans le sol — en est responsable.

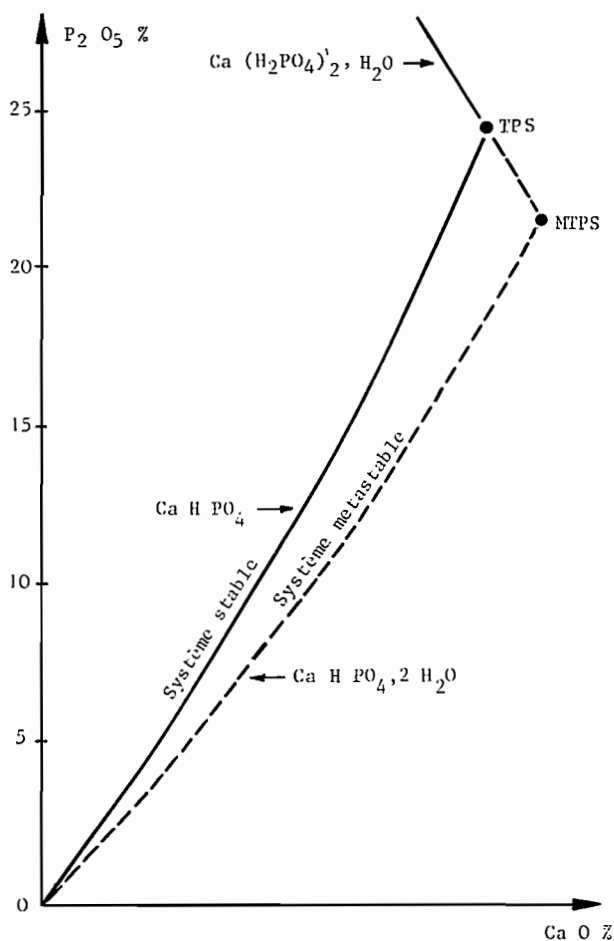
De telles conclusions sont intéressantes, car nous retrouverons plus loin l'importance primordiale du calcium dans la lutte contre ces toxicités, et on sait que le magnésium joue dans le sol un rôle assez voisin de celui du calcium. A noter également que, lorsque le support du végétal est le sol, ce dernier possède toujours une acidité assez forte si l'on constate ces toxicités.

Lorsqu'il n'y a qu'une absence de réponse aux engrais phosphatés (sans toxicité), on a pensé souvent, en milieu tropical principalement, au pouvoir fixateur du sol pour le phosphate, fort important dans le cas des sols riches en sesquioxides (HASEMAN *et al.* (1950); LEAVER et RUSSELL (1957); ROBERTSON *et al.*, 1954; CHANG et CHU, 1961; DABIN, 1963, entre autres); mais, déjà en 1955, certains auteurs ont fait remarquer qu'il est fort exagéré de mettre sur le compte du pouvoir fixateur toutes les anomalies que l'on peut constater dans les essais d'engrais phosphatés (WALKER *et al.*, 1955). On a invoqué également le fait que la réponse des plantes aux engrais phosphatés est très généralement sigmoïdale (TERMAN, 1960; LE MARE, 1968; KELLOG et ORVEDAL, 1969) et qu'un effet nul de la fumure phosphorique pouvait signifier que l'on se trouvait sur une des branches semi-horizontales de la courbe. Cela malgré tout n'explique pas un effet dépressif du supertriple sur les rendements du cotonnier en Ouganda (LE MARE, 1968).

## L'HYDROLYSE DU PHOSPHATE MONOCALCIQUE ET LES ACTIONS RÉCIPROQUES DU PHOSPHORE ET DU MANGANÈSE

### L'HYDROLYSE DU PHOSPHATE MONOCALCIQUE

Comme le superphosphate triple se révèle le principal, sinon l'unique responsable des réponses aberrantes des plantes à certaines fumures phosphatées, un certain nombre d'agronomes américains



TPS : Solution du point triple (Système stable)

MTPS : Solution du point triple (Système métastable)

Fig. 1. — Isothermes de solubilité dans le système  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , d'après BROWN et LEHR (1959).

se sont acharnés, dès le début des années 1950 à étudier le comportement dans le sol du phosphate monocalcique (composant essentiel des superphosphates). Les résultats de ces remarquables travaux se trouvent résumés ci-dessous :

— Le phosphate monocalcique  $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$  ne se dissout pas dans le sol de façon congruente; il s'hydrolyse en phosphate bicalcique bihydraté  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (système métastable), en phosphate bicalcique anhydre (système stable) qui restent sous forme de résidus peu solubles, et en une solution acide contenant calcium et phosphore, dite du point triple (« Triple point solution » en anglais) puisqu'elle se forme au point où les trois phases sont en équilibre (cf. figure). (LEHR et BROWN, 1958; BROWN et LEHR, 1959; TERMAN, BOULDIN et LEHR, 1958).

— La proportion du phosphore apporté (sous forme de phosphate monocalcique) qui subsiste dans les résidus ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  et  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ ) peut se calculer assez aisément en fonction du pH du sol et de l'environnement cationique de l'engrais dans le sol, en particulier du taux de calcium (BROWN et LEHR, *op. cit.*) : un ordre de grandeur de 20 à 28 % est assez fréquent dans les sols à pH acide; LE MARE (1975) l'a trouvé expérimentalement de 18,9 % du phosphore apporté dans les sols de l'Ouganda qu'il étudiait. Tout cela implique qu'environ les quatre cinquièmes du phosphore provenant du phosphate monocalcique ont diffusé dans le sol sous forme soluble (solution du point triple).

— La solution du « point triple » possède une très forte acidité : pure, son pH peut atteindre 1,48 presque instantanément et pH 1,01 au bout de 17 jours (LINDSAY et STEPHENSON, 1959). Il est évident que dans le sol, milieu tamponné, les diminutions de pH ne sont pas aussi spectaculaires, mais une belle expérience de LINDSAY et STEPHENSON (*op. cit.*), montre que, dans un sol de pH originel 5,5, l'acidité due aux suspensions hydriques de phosphate se développait considérablement au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'endroit où les granules d'engrais furent placés : pH 3,25 de 10 à 15 cm, pH 2,95 de 0 à 5 cm, cela au bout d'une quarantaine de jours. Il s'agit là naturellement d'une expérience de laboratoire, faite dans un sol déjà de réaction acide. Il n'en reste pas moins que l'on peut craindre une acidification assez prononcée du sol partout où il y a localisation de l'engrais (ici du phosphate monocalcique).

— Les sels présents dans le sol ou apportés par des engrais peuvent modifier considérablement la proportion résidu/solution. En présence de calcaire, le résidu (ici phosphate bicalcique bihydraté) pourra atteindre 92 %; par contre, s'il y a présence de sulfate d'ammoniaque, le résidu ne représentera guère que 2 % du phosphore apporté (et se trouvera principalement sous forme de gypse); avec d'autres sels comme  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ..., on obtiendra des valeurs intermédiaires, mais généralement inférieures aux 20 % de résidu cités plus haut (BOULDIN, LEHR et SAMPLE, 1960). Cela signifie en clair que les sels associés au phosphate monocalcique, comme cela se produit dans les engrais NPK dits complets, auront pour effet d'augmenter le pourcentage du phosphore contenu dans la solution point triple, donc de renforcer l'effet acidificateur de cette solution.

— Le phosphate présent dans la solution du point triple possède un haut pouvoir dissolvant pour l'aluminium, le fer, le manganèse ainsi que pour le calcium et le potassium du sol. La solution se sature et se sursature en certains composés phosphatés de

calcium, de fer, d'aluminium et de manganèse. Au fur et à mesure que le pH s'élève, ces composés précipitent, mais c'est le manganèse qui reste le plus facilement en solution; à tel point qu'en sol quelque peu calcaire (pH 7,6), c'est le manganèse qui finalement est le plus aisément dissous (plus rapidement en tout cas que le fer et l'aluminium). Dans tous les cas, même y compris en sol acide, c'est lui qui reste le plus facilement en solution (LINDSAY et STEPHENSON, 1959; LINDSAY, LEHR et STEPHENSON, 1959).

L'ensemble, remarquable, de ces travaux laisse une impression d'inachevé. On y a appris que le phosphate monocalcique libère une solution acidifiante et dissolvante pour certains éléments du sol, mais on ne voit guère à la lumière de ces données, les raisons pour lesquelles cet engrais peut avoir parfois des effets défavorables sur les cultures.

#### LES ACTIONS RÉCIPROQUES ENTRE PHOSPHORE ET MANGANÈSE

Les fort belles études faites sur le comportement du superphosphate triple (ou concentré) dans le sol ont mis en évidence quelques maîtres-mots : phosphore, solution acide, calcium, manganèse.

Comme il arrive bien souvent, ce sont d'autres agronomes qui vont utiliser ces travaux et trouver un début d'explication au moyen des actions réciproques entre le phosphore des engrais et le manganèse du sol.

A vrai dire, le problème n'est pas à proprement parler nouveau : WALSH *et al.* (1950) signalent deux publications de 1911 et 1912 (KELLEY, 1912), une autre entre les deux guerres mondiales (BORTNER, 1935), où l'on attribue aux engrais phosphatés une diminution de la toxicité manganique du sol, mais aussi quatre autres où on relate le phénomène inverse, tandis qu'un huitième auteur n'a rien constaté du tout; WALSH *et al.* (*op. cit.*) expérimentant par eux-mêmes du phosphate tricalcique sur rutabaga font la preuve, dans ce cas, d'une diminution de la toxicité due au manganèse du sol. Par contre, des agronomes Néo-Zélandais (WALKER, ADAMS et ORCHISTON, 1955) ont fort bien noté un certain nombre d'inconvénients des applications de superphosphate concentré (ou triple) sur trèfle blanc en sol acide (pH 5,3) mais paraissent s'être empêtrés dans des considérations compliquées sur l'antagonisme Mo-Mn, débloqué ou non par le calcium apporté par chaulage.

Et la controverse continue : les anglais CONROY et LAMBE (1962) signalent qu'une application de phosphates (il semble qu'il s'agisse du superphosphate

simple ou enrichi, teneur en  $P_2O_5$  non indiquée) sur un sol de serre, acide et fort pauvre en nutriments minéraux, a provoqué une nette augmentation du rendement des tomates, due en particulier à la diminution de l'alimentation manganique.

Un pas décisif va être franchi par LARSEN (1964) : déjà, en 1956, cet auteur avait trouvé qu'une application de phosphate à forte dose augmentait l'assimilabilité du manganèse, tandis qu'à faible dose elle la diminuait. Reprenant ses expériences sur avoine et betterave à sucre en sols neutres et alcalins connus pour présenter des déficiences en manganèse, il démontre que l'application de superphosphate triple corrige notablement l'insuffisance d'alimentation manganique des cultures. Il voit dans la dissolution du manganèse par la solution du point triple (et il cite à ce propos les expériences de LINDSAY *et al.*, 1959) l'une des causes principales du phénomène. Quelques années plus tard, CHENG et OUELETTE (1971) constatent que des doses appropriées de phosphates de calcium et de potassium ont considérablement réduit les symptômes de toxicité manganique sur les pommes de terre poussant dans les sols acides de l'est du Canada, mais reconnaissent que le superphosphate concentré, à fortes doses, peut provoquer le phénomène inverse.

A peu près au même moment, TRUONG, WILSON et ANDREW (1971), étudient de façon systématique ce même problème avec un certain nombre de légumineuses tropicales poussant à la fois sur solution nutritive et sur les sols acides du Queensland australien : ils arrivent à la conclusion qu'en solution nutritive un apport de calcium diminue la toxicité manganique, mais que de fortes applications de phosphore l'exacerbent; ils concluent par la « présumption d'une interaction Phosphore-Manganèse » au niveau des racines de la plante qui retentit vigoureusement sur la production de matière sèche. Très curieusement, dès qu'il s'agit du sol, ils n'osent pas aller jusqu'au bout de leur raisonnement : ils reconnaissent bien sûr qu'un support de calcaire diminue la toxicité du manganèse, même à très faible dose et qu'au contraire le phosphate monocalcique l'exagère; mais ils préfèrent s'en tenir à des considérations peu convaincantes sur les modifications du pH dans des microsites sous l'effet des granules de calcaire ou de phosphate. Autre conclusion sans doute discutable de ces auteurs : dans l'effet antagoniste du phosphore et du calcium sur le manganèse du sol, ils attribuent une grande importance aux niveaux absolus de ces deux éléments (P et Ca), mais assez peu à leurs proportions relatives. Pourtant, ils admettent que l'action du phosphore sur le manganèse se produit de deux façons : augmentation de son assimilabilité dans le sol,

accroissement de son absorption par la plante (1). Peu avant, JUSTE (1970) avait écrit que les plantes intoxiquées par le manganèse présentent toujours des teneurs élevées en phosphore, mais il n'a fait aucune allusion, lui non plus, à une synergie ou une interaction entre ces deux ions.

## LES EXPÉRIENCES DE LE MARE : LA SYNERGIE PHOSPHORE-MANGANÈSE

### L'HYDROLYSE DU PHOSPHATE MONOCALCIQUE ET L'ALIMENTATION MANGANIQUE DES PLANTES

On a vu précédemment que des agronomes américains avaient démonté le mécanisme des transformations du phosphate monocalcique dans le sol, montrant qu'il s'hydrolysait en phosphate bicalcique relativement peu soluble dans l'immédiat et en une solution dite du point triple, très acide, rassemblant environ 70 à 80 % du phosphore apporté.

Un dispositif ingénieux a permis à LE MARE (1975 et 1978 a) de séparer ces deux corps et de montrer que la solution du point triple ne provoque pas pour une culture de ray-gras une plus grande disponibilité du manganèse du sol que le phosphate bicalcique. Le fait que ce dernier soit dérivé du phosphate monocalcique ou qu'il soit synthétique — et de ce fait un peu moins soluble — ne change pas grand-chose à son action. La seule différence est que le phosphore de la solution du point triple est plus rapidement absorbé par la plante que celui du phosphate bicalcique.

Si l'on en croit cet auteur, l'hypothèse d'une forte acidification du sol par la seule solution du point triple ne suffit pas à expliquer la plus forte assimilabilité du manganèse, puisque le phosphate bicalcique (résidu de l'hydrolyse du phosphate monocalcique) y contribue également. Notons qu'il s'agit ici de manganèse assimilable à des doses non toxiques pour la plante.

### INTERACTIONS PHOSPHORE-MANGANÈSE-CALCIUM

LE MARE (1978 b et c) a bien montré que le cotonnier, plante sensible au manganèse, présente des symptômes d'intoxication manganique en milieu riche en manganèse, qu'il s'agisse d'une solution nutritive ou d'un sol, symptômes d'autant plus intenses qu'on y ajoute plus de phosphore.

Il faut préciser que le sol sur lequel cet auteur a mené ses expériences est un sol ferrallitique du sud de l'Ouganda (station de Namulonge) peu acide (pH H<sub>2</sub>O supérieur à 6,0), relativement bien fourni en calcium (8 à 10 me/100 g), mais très riche en manganèse total (2200 à 2900 ppm).

Une deuxième conclusion très importante est que, si le calcium est l'antidote du manganèse ce que l'on savait déjà (TRUONG, WILSON, ANDREW, 1971), les proportions relatives de phosphore et de calcium ont une importance énorme pour contrôler la toxicité manganique induite par le phosphore. Un rapport Ca/P (rapport molaire) inférieur à 1 contrôle fort mal l'absorption du manganèse et sa toxicité, d'autant plus mal que le substrat est plus riche en manganèse. Lorsque ce rapport Ca/P est supérieur à 1, les toxicités manganiques régressent ou n'apparaissent pas.

On conçoit ici toute l'importance de la forme des engrais phosphatés sur la toxicité manganique induite par le phosphore. Avec le phosphate monocalcique Ca (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), de rapport molaire Ca/P = 1/2 on pourra craindre que la synergie phosphore-manganèse ne joue à plein et ne déclenche des toxicités manganiques. Or, si le phosphate monocalcique est le principe actif des super-phosphates, il faut toutefois faire une différence entre les divers types de superphosphates : les superphosphates normaux, appelés aussi simples, contiennent en plus du phosphate monocalcique (15 à 24 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) une certaine quantité de sulfate de calcium, de telle sorte que le rapport molaire global Ca/P sera relativement élevé (en fait il est voisin de 2 pour les formes les plus usuelles à 18-24 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); les superphosphates enrichis (25 à 34 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) contiennent un peu moins de gypse que les précédents, mais le rapport molaire Ca/P reste voisin de 1,2. Par contre, le superphosphate concentré — ou triple — à 45 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contient du phosphate monocalcique avec fort peu d'impuretés calciques, d'où un rapport molaire Ca/P voisin de 0,6. C'est donc avec ce dernier que l'on peut craindre des accidents manganiques.

Il est facile de faire les mêmes déductions pour les autres types de phosphates :

- phosphate tricalcique (Rock phosphate) :  
Ca/P ≥ 3 aucun risque
- phosphate bicalcique (36 à 40 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) :  
Ca/P légèrement supérieur à 1 : risque faible

(1) Ces auteurs apportent une contribution importante à la connaissance de la dynamique du manganèse dans le sol : on a l'habitude de considérer le manganèse assimilable comme la somme du manganèse échangeable et du manganèse facilement réductible ; or un apport de Ca ou de P ne modifie en rien le manganèse dit assimilable (qui reste constant) ; seul le manganèse échangeable diminue ou augmente (aux dépens du Mn facilement réductible). Et pourtant, l'assimilabilité (constatée sur les plantes) du manganèse varie fortement selon qu'il y a apport de phosphore ... ou de calcium.

— scories de déphosphoration :

Bien que leur composition soit assez variable le rapport molaire Ca/P est généralement de l'ordre de 3 à 4. Risque nul

— phosphate d'alumine (34 % de  $P_2O_5$ , 36 % de  $Al_2O_3$ , 11 % de CaO) :

Ca/P de l'ordre de 0,4 : risque important.

Si on cherche à pousser jusqu'au bout le raisonnement de LE MARE en l'appliquant au phosphate d'ammonium (ce que cet auteur n'a pas fait), cet engrais pourrait être lui aussi responsable de certaines synergies phosphore-manganèse en sol acide. De fait, on a constaté que le chaulage empêchait toute toxicité induite par cet engrais.

## DISCUSSION ET CONCLUSION — MÉCANISMES D'APPARITION DES TOXICITÉS INDUITES PAR LES ENGRAIS PHOSPHORIQUES

### INTOXICATION PROVOQUÉE PAR L'AMMONIAC ET L'AMMONIUM

Le phosphate d'ammonium (mono- ou bi-ammonique) est un engrais assez délicat à employer, en particulier s'il est localisé sur semis et jeunes plants, qu'il s'agisse de maïs (ROUTCHENKO et DELMAS, 1963), de blé (ESMINGER *et al.*, 1965) ou de cotonnier (ADAMS, 1966; ESMINGER, *op. cit.*). Lorsque l'on cherche les causes de ces intoxications, on incrimine soit l'action toxique de l'ammoniac gazeux, soit une absorption exagérée d'ammonium.

En ce qui concerne l'azote ammoniacal ( $NH_3$  ou  $NH_4OH$ ), il est bien connu qu'il est toxique pour toutes les cellules animales et végétales, même à faible dose. Toutefois, on sait (MÉGIE, 1966, MÉGIE, PEARSON, HILTBOLD, 1967) que ces toxicités ne se produisent pratiquement jamais à des pH inférieurs à 8. Or les sols dans lesquels on constate des toxicités induites par le phosphate d'ammonium sont des sols acides ou très acides. Malgré tout, cette hypothèse n'est pas à rejeter en bloc, car un dégagement d'ammoniac, qu'il provienne de l'engrais ou de la décomposition des résidus végétaux (MÉGIE *et al.*, *op. cit.*) est capable de provoquer des élévations locales de pH capables d'atteindre 8. Plus souvent, on invoque une absorption exagérée d'ions ammonium à la suite d'apports de phosphate biammonique (ROUTCHENKO et DELMAS, 1963; ADAMS, 1966; JUSTE, *com. pers.*) qui détruiraient l'équilibre cationique du milieu cellulaire. Il est vrai que les plantes ainsi intoxiquées sont riches en ammonium, mais on sait aussi que ce cation est peu nocif et que le plus souvent les membranes contrôlent assez

bien son entrée dans le cytoplasme de chaque cellule. Cela ne veut pas dire que la plante peut absorber n'importe quelle dose d'ammonium en restant indemne, mais qu'il vaut mieux faire preuve de prudence avant de conclure à une intoxication par le cation  $NH_4$ .

Notons aussi que ces toxicités ammoniques ne se produisent pratiquement jamais sur le maïs des Landes lorsqu'on relève par chaulage la réaction du sol jusque vers pH 6,0 (JUSTE, *com. pers.*). Dans l'Alabama, pour éviter la fonte des semis de cotonnier après apport de phosphate d'ammoniac, on conseille d'apporter du sulfate de calcium afin de mettre à profit un antagonisme supposé Ca- $NH_4$  (ADAMS, 1966).

### ACIDIFICATION DU SOL ET ASSIMILABILITÉ DU MANGANÈSE

On a vu que le phosphate d'ammonium n'est pas seul à avoir le privilège d'induire des toxicités; il le partage avec le superphosphate concentré (ou triple). Or ces toxicités apparaissent bien souvent dues à une absorption excessive de manganèse après hydrolyse du phosphate monocalcique engendrant une acidité importante. Quant au phosphate ammonique, son ammonium se transforme rapidement (quelques jours en climat chaud et humide) en ions nitrates  $NO_3^-$ ; cet engrais se comporte donc comme s'il fournissait au sol uniquement des anions ( $PO_4^{--}$  et  $NO_3^-$ ) : il a donc un pouvoir acidificateur considérable. Lorsque l'on a vu plus haut qu'un apport de ces phosphates favorisait l'assimilation du manganèse — au point, parfois, de le rendre toxique — on peut légitimement se demander si l'acidification du sol ainsi provoquée n'est pas suffisante pour expliquer ce phénomène. En effet, le manganèse à pH alcalin ou neutre est surtout tétravalent ou trivalent ( $MnO_2$  et  $Mn_2O_3$ ) sous des formes peu assimilables; dès que le pH s'abaisse, il tend à devenir divalent ( $MnO$ ) et possède alors une forte assimilabilité.

### LA SYNERGIE PHOSPHORE-MANGANÈSE

On a vu précédemment que de nombreux agronomes avaient été frappés par les relations qui existent entre phosphore et manganèse.

Il semble bien que l'abaissement du pH du sol par le superphosphate triple ou le phosphate d'ammoniac soit incapable à lui seul d'expliquer l'accroissement de l'assimilation du manganèse par les cultures. En effet, dans les expériences de LE MARE (1978 a) le sol est loin d'être fortement acide (pH  $CaCl_2$  5,5 donc pH $_{(H_2O)}$  proche de 6,3); il se trouve en tout cas nettement au-dessus de pH $_{(H_2O)}$  5,5 bien souvent indiqué comme limite



supérieure des accidents manganiques purs en sol sain. Et pourtant, les cotonniers meurent par absorption excessive de manganèse uniquement après apport de superphosphate triple.

D'autre part TRUONG, WILSON et ANDREW (1971) invoquent des interactions entre phosphore, manganèse et calcium en solution nutritive, notion que LE MARE (1978 c) n'hésite pas à appliquer au sol.

A l'appui de cette notion, encore discutée, de synergie entre le phosphore et le manganèse, on doit citer l'opinion de CHENERY (1955). Ce grand précurseur avait constaté qu'une forte teneur du sol en manganèse stimulait l'alimentation phosphorique du théier. Il en concluait à l'existence d'une interaction positive P-Mn.

En définitive, même si les phénomènes que recouvre l'action dépressive de certains engrais

phosphatés sont complexes, il semble, lorsque l'on constate de tels effets, qu'il ne faille jamais oublier que phosphore de l'engrais et manganèse sont synergiques et que l'on peut briser cette synergie en utilisant l'antagonisme calcium-manganèse.

Une solution élégante consistera à apporter *en sol acide* des engrais phosphatés comportant plus d'atomes de calcium que de phosphore (phosphate tricalcique, superphosphate simple) ou le même nombre d'atomes de phosphore et de calcium (superphosphate enrichi et phosphate bicalcique). On utilisera avec précaution, par crainte d'accident manganique, superphosphate triple, phosphate diammonique et phosphate d'alumine, ou bien on neutralisera par un chaulage préalable d'éventuels effets nocifs du manganèse dus à ces engrais.

## BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS (F.), 1966. — Calcium deficiency as a causal agent of ammonium phosphate injury to cotton seedlings. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, 4 : 485-488.
- BORTNER (C. E.), 1935. — Toxicity of manganese to Turkish tobacco in acid Kentucky soils. *Soil. Sci.*, 39 : 15-33.
- BOULDIN (D. R.), LEHR (J. R.), SAMPNE (E. C.), 1960. — The effect of associated salts on transformations of monocalcium phosphate monohydrate at the site of application. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, 6 : 464-468.
- BOUYER (S.), 1967. — Compte rendu des débats du groupe II-I. In : Colloque sur la fertilité des sols tropicaux, Tananarive 19-25 nov. 1967, I, p. 461.
- BROWN (W. E.), LEHR (J. R.), 1959. — Application of phase rule to the chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 1 : 7-12.
- CHANG (S. C.) et CHU (W. K.), 1961. — The fate of soluble phosphate applied to soils. *Journal of Soil Science*, Oxford vol. 12, n° 2, sept. 1961 : 286-293.
- CHENERY (E. M.), 1955. — Preliminary study of aluminium and the tea bush. *Plant and Soil*, 1965, 6, 2 : 174-200.
- CHENG (B. T.), OUELLETTE (G. J.), 1968. — Effects of various anions on manganese toxicity in *Solanum tuberosum*. *Can. J. Soil Sci.*, 1968, 48, 2 : 109-115.
- COELHO (F. S.), VERLENGIA (F.), . — Fertilidade do solo. Edit. Instituto Campineiro de ensino Agrícola Campinas S. P. Brasil, 384 p.
- CONROY (E.), LAMBE (J. G. D.), 1962. — A phosphorus-magnesium interaction in tomato nutrition. *Nature*, 194, 500.
- DABIN (B.), 1963. — Appréciation des besoins en phosphore dans les sols tropicaux. Les formes du phosphore dans les sols de Côte d'Ivoire. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, 1963, 3 : 27-42.
- ENSMINGER (L. E.), HOOD (J. T.), WILLIS (G. H.), 1965. — The mechanism of ammonium phosphate injury to seeds. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 3 : 320-322.
- HASEMAN (J. F.), BROWN (E. H.), WHITT (C. D.), 1950. — Some reactions of phosphate with clay and hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci.*, 70 : 257-271.
- JUSTE (C.), 1970. — Actions toxiques des oligo-éléments. *Ann. Agron.*, 25, 5 : 549-571.
- KELLEY (H. D.), 1912. — The function and distribution of manganese in plants and soils. *Hawaiian Agr. Exp. Stat. Bull.*, n° 25.
- KELLOG (C. H.), ORVEVAL (A. C.), 1969. — Potentially arable soils of the world and critical measures for their use. *Adv. Agron.*, 21 : 109-170.

- LARSEN (S.), 1964. — The effect of phosphate application on manganese content of plants grown on neutral and alkaline soils. *Plant and Soil* XXI, 1 : 37-42.
- LEAVER (J. P.), RUSSELL (E. W.), 1957. — The reaction between phosphate and phosphate fixing soils. *J. Soil Sci.*, 8 : 113-126.
- LEHR (J. R.), BROWN (W. E.), 1958. — Calcium phosphate fertilizers. II : A petrographic study of their alteration in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 1 : 29-32.
- LE MARE (P. H.), 1968. — Experiments of the effect of phosphate applied to a Buganda soil. II : Field experiments on the response curve to Triple superphosphate. *J. Agric. Sci.*, 70 : 271-279.
- LE MARE (P. H.), 1975. — A method for separating the hydrolysis products of monocalcium phosphate to test their effects on soils and crops. *J. Sci. Fd. Agric.*, 26, 5 : 675-679.
- LE MARE (P. H.), 1977 a. — Experiments on effect of phosphorus on the manganese nutrition of plants. I : Effects of monocalcium phosphate on manganese in ryegrass grown in two Buganda soils. *Plant and Soil*, 47, 3 : 593-605.
- LE MARE (P. H.), 1977 b. — Experiments on effects of phosphorus on the manganese nutrition of plants. II : Interactions of phosphorus, calcium and manganese in cotton grown with nutrient solution. *Plant and Soil*, 47, 3 : 607-620.
- LE MARE (P. H.), 1977 c. — Experiments on effects of phosphorus on the manganese nutrition of plants. III : The effect of calcium-phosphorus ratio on manganese in cotton grown in Buganda soil. *Plant and Soil* 42, 3 : 621-630.
- LINDSAY (W. R.), LEHR (J. R.), STEPHENSON (H. F.), 1959. — Nature of reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils. III : Studies with metastable triple point solution. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 5 : 342-344.
- LINDSAY (W. L.), STEPHENSON (H. F.), 1959. — Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils. I : The solution that reacts with the soil. II : Dissolution and precipitation reactions involving iron, aluminium and manganese. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23, 1 : 12-22.
- MEGIE (C.), 1966. — Rôle du pH dans l'effet toxique de l'azote ammoniacal sur le cotonnier. *Col. Fibr. Trop.*, 21, 2 : 204-208.
- MEGIE (C.), PEARSOB (R. W.), HILTBOLD (A. E.), 1967. — Toxicity of decomposing crop residues to cotton germination and seedling growth. *Agronomy Journal*, 59, March-April : 197-199.
- ROBERTSON (W. K.), NELLER (J. K.), BARTLEJJ (F. D.), 1954. — Effect of lime on the availability of phosphorus in soils of high and low sesquioxide content. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 18 : 184-187.
- ROSSITER (R. C.), 1951. — Phosphorus toxicity in subterranean clover and oats grown on Muchea sand and the modifying effects of lime and nitrate-nitrogen. *Australian J. Agric. Res.*, 3 : 227-243.
- ROSSITER (R. C.), 1955. — The influence of soil on phosphorus toxicity in subterranean clover (*Trifolium subterraneum*). *Australian J. Agric. Res.*, 6 : 1-8.
- ROUCHENKO (W.), DELMAS (J.), 1963. — Étude de l'action des apports localisés d'engrais sur maïs. *C.R. Acad. Agric. France*, 49 : 131-138.
- STEPHENS (D.), 1966. — Two experiments on the effects of heavy application of triple superphosphate on maize and cotton in Buganda clay loam soil. *East Afr. Agric. and For J.*, 1966, 31, 3 : 283-290.
- TERMAN (G. L.), 1960. — Yield response in experiments with phosphorus in relation to. I : Meaningful differences among sources on acid soils in the South-eastern states. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, 5 : 356-360.
- TERMAN (G. L.), BOULDIN (D. R.), LEHR (J. R.), 1958. — Calcium phosphate fertilizers. I : Availability to plants and solubility in soils varying in pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 1 : 25-29.
- TRONG (N. V.), ANDREW (C. S.), WILSON (G. L.), 1971. — Manganese toxicity in pasture legumes. II : Effects of pH and molybdenum levels in the substrate. *Plant and Soil*, 34 : 547-560.
- WALKER (T. W.), ADAMS (A. F. R.), ORCHISTON (H. D.), 1955. — Effect and interactions of molybdenum, calcium and phosphorus on yields and composition of *Tr. repens*, grown on acid molybdenum responsive soils. *Plant and Soil*, 6, 2 : 201-220.
- WALSH (T.), GOLDEN (J. D.), FLEMING (G. A.), 1950. — Soil and plant studies on manganese toxicity in swedes in relation to applied phosphates. *Trans. Fourth Intern. Cong. Soil Sci.*, 3 : 115-119.
- WARREN (R. G.), BENZIAN (B.), 1959. — High levels of phosphorus and die-back in yellow lupins. *Nature (London)*, 184 : 1588.