

Intérêt des cinétiques d'échanges isotopiques pour la caractérisation du phosphore assimilable des sols

Jean-Claude FARDEAU, Jocelyne JAPPE

D.B./S.R.A. - Centre d'études nucléaires de Cadarache
B.P. 1, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance - France

RESUME

L'analyse des cinétiques de dilution isotopique entre les ions phosphate du sol et de sa solution représente une des approches possibles pour obtenir des indices caractérisant les potentialités de transfert entre le sol et la plante. L'équation empirique simulant les transferts entre sol et solution permet de démontrer l'hétérogénéité de la fraction assimilable du phosphore et de calculer une constante moyenne de vitesse d'échange et un flux moyen d'ions. L'application présentée concerne l'effet du chaulage sur la mobilité des ions phosphate préexistants ou ajoutés ; on montre que cette pratique modifie peu les quantités mobiles mais restreint leur mobilité.

La détermination de la quantité de phosphore assimilable d'un sol est, dans la très grande majorité des situations, réalisée en utilisant un réactif chimique qui désorbe, dissout ou complexe les ions phosphates du sol ; c'est-à-dire que le milieu est profondément modifié par l'intervention. L'apparition, en 1948, de la possibilité d'utiliser la méthode de dilution isotopique, qui permet en principe de mesurer, sans avoir à l'extraire, un compartiment d'ions mobiles, fut l'espoir pour certains d'avoir enfin accès à la fraction assimilable. BARBIER (1952), qui fut l'un des promoteurs de l'emploi du $^{32}\text{PO}_4$, a immédiatement repéré l'existence des cinétiques de dilution isotopique mais n'a cherché qu'à atteindre les valeurs d'équilibres isotopiques pour connaître les quantités totales isotopiquement échangeables.

Quasi-simultanément, certains prenaient conscience que les quantités assimilables sont moins importantes que leur activité, du moins dans les sols sous climats tempérés. Les quelques tentatives de prise en compte des cinétiques n'ont abouti qu'à fractionner l'ensemble des ions isotopiquement diluable, probablement parce que les agronomes étaient trop imprégnés par l'idée, développée par CHANG et JACKSON (1956), que les ions phosphates n'étaient reliés au sol que par 4 ou 5 sortes de liaisons. Aucun chercheur n'avait jusqu'alors tenté de dégager des constantes de vitesse d'échange en partant des cinétiques d'échanges isotopiques dans le cas des ions phosphates. On décrit dans ce document cette approche et les informations originales qui en découlent.

I. — METHODE DE DILUTION ISOTOPIQUE.

Il s'agit d'une méthode expliquée très en détail dans un certain nombre d'ouvrages (SHIPLEY, 1972 ; SHEPPARD, 1972 ; ATKINS, 1973 ; ROTH, 1968) et dont nous ne repreneons ici que les grandes lignes sans parler, en particulier, des très nombreux impératifs qui s'y attachent.

A. PRINCIPE DE LA METHODE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET DEFINITION D'UNE RADIOACTIVITE SPECIFIQUE (RAS).

Soit R^* une quantité connue de radioactivité et A_1 une quantité connue, appelée « entraîneur », du même constituant mais non radioactif. On définit la grandeur :

$$S = \frac{R^*}{A_1 + M_R} \quad (1)$$

comme étant la radioactivité spécifique du constituant. La valeur numérique de (1) n'est généralement pas significativement différente de :

$$S' = \frac{R^*}{A_1} \quad (2)$$

lorsque l'on utilise des isotopes de période inférieure à 1 an puisque M_R , masse de la quantité de constituant sous forme radioactive est généralement très inférieure (facteur 10^{-6} dans le cas du ^{32}P) à celle de A_1 . La valeur de S' étant un rapport peut être connue à partir de parties aliquotes du mélange dans lesquelles on déterminera des quantités proportionnelles à R^* et A_1 .

Soit A_2 une quantité inconnue du constituant précédent présente dans un mélange **homogène**. On injecte R^* et A_1 dans ce mélange et la radioactivité spécifique du constituant devient :

$$S = \frac{R^*}{A_1 + A_2} \quad (3)$$

que l'on peut déterminer sur des aliquotes. L'association des équations (2) et (3) donne :

$$A_2 = A_1 \left(\frac{S'}{S} - 1 \right) \quad (4)$$

on peut donc connaître A_2 , la quantité inconnue, sans avoir à l'extraire en totalité dès lors que l'on connaît A_1 et que l'on peut mesurer S' et S .

B. CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE.

L'équation (4) montre que le calcul A_2 n'a de sens que si la valeur de S ne dépend ni du lieu de prélèvement dans le mélange, ni de l'époque du prélèvement dans le mélange. Si S varie avec le temps le système dans lequel a été injecté le traceur n'est pas un ensemble homogène : il est constitué de compartiments que l'on peut caractériser par leurs volumes mais surtout par leurs cinétiques d'échanges. On démontre en particulier que, dans un système à m compartiments, l'évolution de la radioactivité spécifique dans **chacun** des m compartiments a pour équation :

$$S = \sum_{i=1}^m H_i e^{-K_i t} + H_{\infty} \quad (5)$$

les coefficients H_i et K_i étant des fonctions des flux entre les compartiments, du volume des compartiments ainsi que les quantités présentes dans chacun d'entre eux (SHIPLEY, 1972 ; ATKINS, 1973).

Lorsqu'à la suite d'une série d'expériences on dispose, pour un ou plusieurs compartiments, de données numériques relatives à l'évolution de S au cours du temps, deux démarches sont possibles :

1) Dans la première, on tente de décomposer en une somme d'exponentielles les résultats expérimentaux afin de connaître, au moins, le nombre de compartiments impliqués dans le processus d'échanges isotopiques.

2) Dans la seconde, nommée méthode stochastique, et dont l'essentiel repose sur la théorie des probabilités, on ne s'intéresse qu'à la détermination de constantes de vitesses d'échanges entre le compartiment d'injection du traceur et la « boîte noire » que représente la zone d'absorption du traceur.

II. — CAS DES IONS PO_4 DANS LES SYSTEMES SOL-SOLUTION.

A. ECHANGES ISOTOPIQUES.

1. Réalisation expérimentale.

Dans un mélange sol-eau de rapport 1/10 et agité une nuit pour obtenir un état d'équilibre, on injecte de 0,1 à 1 MBq de ^{32}P sous forme $^{32}PO_4$ sans entraîneur. On prélève régulièrement dans le mélange agité à 200 T mn⁻¹ environ, à l'aide d'une seringue de 5 à 8 ml que l'on filtre immédiatement sur des membranes type « millipore » à pores de 0,2 μm ou 0,01 μm . Les prélèvements ont en général lieu après 1, 4, 10, 40 et 100 minutes après l'instant d'injection du traceur. La radioactivité des solutions filtrées est déterminée par scintillation liquide. A l'issue du dernier prélèvement, on centrifuge le mélange 1 heure à 140.000 g afin de déterminer la quantité M_1 d'ions PO_4 en solution par colorimétrie (FARDEAU, 1981).

2. Existence d'une cinétique d'échange isotopique.

L'existence d'une cinétique d'échange isotopique des ions PO_4 dans les systèmes sol-solution en état stationnaire a été mise en évidence dès 1950 par WIKLANDER. En 1952, BARBIER signale également le phénomène sans en préciser cependant tout l'intérêt.

Diverses équations ont été proposées pour représenter les cinétiques de dilution isotopique (ATKINSON, 1970 ; EDINGTON, 1965 ; ULRICH, 1962 ; ABEDI et TALIBUDEEN, 1974). Dans la très grande majorité des sols l'équation empirique :

$$S_t = S_1 \cdot t^{-n} \quad (6)$$

dans laquelle S_t est la radioactivité spécifique des ions phosphates en solution à l'instant t et S_1 celle de l'instant $t = 1$ minute, n est un nombre compris entre 0 et 0,5, représente correctement les cinétiques.

Dans la mesure où, entre le temps $t = 0$ d'injection du traceur et le temps t de prélèvement, le système reste en état stationnaire, c'est-à-dire que la quantité M_1 d'ions en solution reste constante, ce qui est le cas si le phosphore 32 est apporté sans entraîneur et sous un très faible volume, on a :

$$S_t = \frac{R_t}{M_1} \quad \text{et} \quad S_1 = \frac{R_1}{M_1}$$

R_t et R_1 étant respectivement les quantités de radioactivité présentes en solution sous forme d'ions $^{32}\text{PO}_4$ après échange d'une durée égale à t minutes et 1 minute.

L'équation (6) devient :

$$\frac{R_t}{M_1} = \frac{R_1}{M_1} \cdot t^{-n} \implies R_t = R_1 \cdot t^{-n}$$

ou bien en divisant par R_0 , quantité totale de radioactivité injectée dans le système à l'instant $t = 0$:

$$\frac{R_t}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} \cdot t^{-n} \quad (6')$$

L'intérêt de cette formulation est de montrer que si l'on travaille en état **stationnaire**, il suffit de suivre l'évolution de la radioactivité R_t des ions phosphates dans la solution au cours du temps.

Mais le plus important est, à notre avis, l'existence même de la cinétique. N'étant pas du premier ordre, elle démontre que l'ensemble des ions isotopiquement diluable est un système à plus de deux compartiments et qu'en conséquence il est hétérogène en ce qui concerne les potentialités de mobilité des ions phosphates (SHEPPARD, 1972). Ce résultat remet en cause les concepts de valeurs E , quantités de phosphore isotopiquement dilué en un temps donné, ou de valeurs L , quantités de phosphore isotopiquement dilué d'un sol vues au travers du prélèvement d'une culture, dont le calcul repose précisément sur l'existence d'un ensemble homogène d'ions isotopiquement diluables.

3. Compartiment des ions libres.

Dès les premières expériences, les chercheurs ont été intrigués par la chute brutale et quasi-instantanée de la radioactivité injectée dans la solution. On peut démontrer par utilisation d'une méthode de double dilution isotopique qu'il existe des ions PO_4 qui ne sont pas en solution mais qui ont les mêmes propriétés, en particulier celles de mobilité, que ceux présents en solution. Le principe de la démonstration est simple. Au cours d'une série d'expériences dont la durée d'échange isotopique est variable on remplace, par centrifugation, la solution radioactive ayant participé à un échange isotopique par une solution identique mais non radioactive : la quantité de radioactivité repassant en solution n'est pas proportionnelle à celle présente sur le sol mais à celle qui restait en solution. Il est important de noter ici que cet effet de dilution n'est pas lié à la teneur en eau du culot, dont il est possible de tenir compte au cours des calculs, mais d'ions phosphates situés sur les particules de sol. On met ainsi en évidence un compartiment homogène.

Les ions en solution pouvant être considérés comme des ions libres, le compartiment ainsi mis en évidence, composé des ions en solution, présents en quantité M_1 et d'une fraction de ceux l'ayant quitté, présents en quantité M_2 , a été nommé compartiment des ions phosphates libres. La disparition quasi-immédiate du $^{32}\text{PO}_4$ injecté dans le système sol-solution a donc pour origine la dilution des ions $^{32}\text{PO}_4$ dans la fraction des ions $^{31}\text{PO}_4$ ayant les mêmes propriétés que ceux présents en solution.

B. ANALYSE DE LA CINÉTIQUE DE DILUTION ISOTIQUE.

De nombreux chercheurs ont tenté de décomposer en somme d'exponentielles la courbe tracée à partir des données expérimentales (ULRICH, 1962). En fait, l'analyse compartimentale n'a pas abouti à mettre en évidence des compartiments clairement localisés ou chimiquement définis ; l'amélioration de la précision des résultats expérimentaux a pour première conséquence d'accroître le nombre de compartiments ainsi calculés.

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes tournés vers l'analyse stochastique utilisant la technique de la transformée de LAPLACE (FARDEAU, 1981). Elle a permis de mettre en évidence les faits suivants :

1) La fonction expérimentale observée est la transformée de LAPLACE d'une fonction de densité de probabilité « gamma » (FELLER, 1966).

2) Chaque site d'échange est un compartiment qui possède ses caractéristiques cinétiques propres.

3) Il est possible à partir de la fonction « gamma » de définir et calculer une **constante moyenne de vitesse d'échange** entre le pool des ions libres et l'ensemble des autres ions isotopiquement échangeables. Si l'on désigne par R_0 la radioactivité totale injectée, R_1 celle présente en solution 1 minute après l'injection, M_1 la quantité d'ions PO_4 en solution, M_2 la quantité PO_4 du sol qui possèdent la même mobilité que ceux de la solution, on montre que la constante moyenne de vitesse d'échange K_m a pour valeur :

$$K_m = \frac{n}{\frac{R_1}{R_0} + \frac{M_1 + M_2}{M_1} \cdot \frac{1}{n}} \quad (7)$$

n étant l'exposant de l'équation (6).

Le K_m ainsi défini est la moyenne d'une infinité de constantes de vitesse d'échange K_i , tels que $0 < K_i < \infty$ et a pour dimension T^{-1} .

4) L'inverse de K_m définit le temps moyen de séjour des ions PO_4 dans le pool des ions libres :

$$T_m = \frac{1}{K_m}$$

à la dimension d'un temps, T .

Il faut signaler que le T_m ainsi calculé est conceptuellement différent du temps moyen de résidence du TMR utilisé par les pédologues lorsqu'ils abordent les processus de renouvellement de la matière organique des sols (GUILLET, 1979). Le TMR est l'inverse de la constante de vitesse d'une cinétique unique du 1^{er} ordre ; ce n'est pas le cas du T_m qui apparaît comme la moyenne d'une infinité de T_i variant de 0 à ∞ .

5) On calcule enfin un flux moyen d'échange entre le pool des ions libres et le reste de l'ensemble isotopiquement échangeable,

$$\Phi_m = K_m (M_1 + M_2)$$

qui a la dimension $M.T^{-1}$.

C. CONCLUSION.

A l'issue de cette analyse l'ensemble des ions PO_4 isotopiquement diluables d'un sol apparaît composé d'une part, d'un compartiment homogène de taille $M_1 + M_2$ dont la seule quantité M_1 est en solution et d'autre part, d'un groupe que l'on ne sait caractériser que par sa constante de vitesse moyenne d'échange, K_m , avec le pool des ions libres et par son flux moyen d'échange Φ_m , avec ce même pool.

III. — INTERET AGRONOMIQUE DES CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE DANS LE CAS DU PHOSPHORE.

A. RELATION ENTRE LES IONS PHOSPHATES ISOTOPIQUEMENT DILUES ET LE PHOSPHORE PRELEVE PAR LES CULTURES.

Elle est établie comme suit :

— D'une part, on réalise une expérience de type LARSEN, qui consiste à faire croître de 2 à 3 mois une culture sur un sol ayant été mélangé de la manière la plus homogène possible à des ions $^{32}PO_4$, puis à mesurer la radioactivité spécifique du phosphore de la récolte.

— D'autre part, sur le même sol, on effectue une cinétique de dilution isotopique avec des ions $^{32}\text{PO}_4$ durant une centaine de minutes pour connaître l'évolution de la radioactivité spécifique des ions phosphates de la solution.

On calcule, au moyen de la formule empirique de dilution isotopique, la valeur qu'aurait le RAS des ions phosphates de la solution si la cinétique était poursuivie 2 à 3 mois durant.

L'expérience montre (FARDEAU et JAPPE, 1976) que la RAS qu'auraient les ions PO_4 en solution n'est pas significativement différente de celle que l'on mesure dans les plantes aux mêmes périodes. De cette observation on déduit qu'en règle générale, et lorsque le prélèvement de phosphore dans le sol est inférieur à 30 % de la quantité intéressée par l'échange isotopique, les plantes ne prélèvent que dans le pool des ions libres.

L'intérêt agronomique de l'analyse détaillée des cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 dans les systèmes sol-solution découle directement de cette conclusion et cet intérêt est d'autant plus grand qu'aucune observation du même ordre n'a été faite au moyen d'une quelconque méthode d'extraction chimique du phosphore dit « assimilable ». Le compartiment des ions libres correspond donc à « la source » du phosphore assimilé par les cultures.

B. CRITERES A PRENDRE EN COMPTE

POUR MIEUX CARACTERISER LE « PHOSPHORE ASSIMILABLE » DES SOLS.

Dès 1955 SCHOFFIELD insistait sur le fait que la quantité de phosphore assimilable est moins importante que son « niveau ». Il choisit, pour définir ce « niveau », d'utiliser le « potentiel phosphate » tel qu'il a été décrit par ASLYNG (1964). On rappelle qu'il est déterminé dans un mélange sol-solution de CaCl_2 0,01 M de rapport 1/2 et qu'il s'agit d'une extension de la notion de potentiel hydrogène, ou $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$, au phosphate monocalcique puisque ASLYNG l'a défini comme la valeur de $-\text{Log} [\text{Ca}^{++}] - \text{Log} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

L'addition de CaCl_2 est certes utile pour flocculer les argiles et faciliter ainsi les dosages de phosphore mais, en raison de la forte réactivité des ions phosphates avec le calcium, elle modifie généralement les équilibres entre sol et solution.

WHITE et BECKETT (1964) proposent pour caractériser la fertilité phosphorique des sols trois termes : un terme intensité, I, représenté par le potentiel phosphate, un terme quantité, Q, qui est la quantité d'ions isotopiquement échangés en 24 heures et un terme capacité, C, traduisant les variations de I en fonction de celles de Q égal à

$$\frac{dQ}{dI}$$

Nous pensons que pour décrire plus à fond « l'état phosphorique » des sols il est bon, d'une part, de conserver les concepts d'intensité, de quantité et de capacité mais d'en modifier le contenu et, d'autre part, de les compléter par les informations déduites de l'analyse isotopique, en prenant en compte les problèmes spécifiques de nutrition phosphatée des plantes et de pouvoir fixateur des sols. Pour nous, les critères nécessaires sont au nombre de trois :

- Caractérisation du pool des ions libres ;
- Constantes d'échanges entre ce pool et les autres ions ;
- Pouvoir fixateur du sol.

1. Compartiment des ions libres.

C'est à cet ensemble homogène que nous proposons d'appliquer les concepts décrits par WHITE et BECKETT (1964).

Nous pensons que la caractéristique la plus adéquate, malgré sa difficulté de détermination dans certains cas du terme « intensité », doit être la concentration en solution des ions PO_4 que nous désignerons par m_1 , et qui est mesurée au cours des expériences de cinétiques de dilution isotopique.

Le terme « quantité » ne peut, selon nous, être la quantité d'ions PO_4 isotopiquement échangés en un temps donné puisque nous avons dit précédemment qu'il ne s'agit pas d'un ensemble homogène ; par contre, le compartiment $M_1 + M_2$ l'est et c'est lui qui représentera le terme « quantité ». Quant au terme « capacité », C_1 obtenu à la suite de prélèvements culturaux ou d'ajouts d'engrais, il aura pour valeur :

$$C = \frac{dm_1}{d(M_1 + M_2)}$$

2. Ensemble des ions mobiles.

Nous avons vu que les techniques actuelles ne permettent pas d'en fournir une estimation quantitative, la limite de l'échange isotopique n'étant pas formellement atteinte. Par contre, cet ensemble d'ions, qui alimentera le compartiment des ions libres lorsque celui-ci sera vidé par les cultures, sera caractérisé par sa constante moyenne de vitesse d'échange, K_m , et son flux, moyen d'échange, Φ_m , avec le pool des ions libres.

Caractéristiques du sol intéressant les ions phosphates : Pouvoir fixateur.

Si les caractéristiques précédentes décrivent correctement l'état des ions phosphatés mobiles des sols, en revanche elles sont insuffisantes pour prévoir les réactions des sols à des apports de phosphore et plus précisément le pouvoir fixateur.

Le pouvoir fixateur d'un sol est généralement défini par la quantité de phosphore soluble qu'il est nécessaire de lui apporter pour atteindre en solution une concentration en ions phosphates donnée (GACHON, 1966 ; FOX et al., 1970). Cette détermination, utile à l'agronome, n'est pas entièrement satisfaisante puisque des ions présents dans la phase solide contribuent à la nutrition végétale. C'est pourquoi on propose de quantifier différemment cette notion de pouvoir fixateur et de prendre en compte le terme « quantité » et le terme « intensité ».

Soit q_1 une quantité de phosphore soluble ajoutée à un sol, qui donne à ce sol un pool $(M_1 + M_2)_1$ et une concentration en solution m_1 . Avec une quantité q_2 , on aura $(M_1 + M_2)_2$ et une concentration m_2 . Il est alors possible de calculer un pouvoir fixateur « quantité » entre q_1 et q_2 tel que :

$$PFQ \quad (q_1 \rightarrow q_2) \quad \% = \frac{q_2 - q_1 - [M_1 + M_2]_2 - (M_1 + M_2)_1}{q_2 - q_1} \times 100 \quad (8)$$

et un pouvoir fixateur « intensité » PFI %

$$PFI \quad (q_1 \rightarrow q_2) \quad \% = \frac{C_2 - C_1 - (m_2 - m_1)}{C_2 - C_1} \times 100 \quad (9)$$

C_2 et C_1 étant les concentrations qui auraient été atteintes en l'absence de fixation.

Les valeurs de PFQ et PFI sont en général numériquement très différentes l'une de l'autre (FARDEAU, 1981), PFI étant supérieur ou égal à PFQ.

C. CONCLUSION.

Nous pensons que, contrairement à la politique adoptée par GACHON (1979) lors de

la mise au point des indices $I_E = E \times \frac{E}{E+F}$ et $I_L = L \times \frac{L}{L+F}$, formules dans les-

quelles E est la quantité de phosphore isotopiquement échangée en 3 semaines dans un système sol-eau, L la quantité de phosphore isotopiquement échangé vue par le biais d'une plante et F la quantité de phosphore fixé par un sol pour que la concentration en phosphore dans la solution atteigne 2 mg.P.l^{-1} pour un rapport sol-eau 1/4, il n'est pas souhaitable d'associer les différentes données.

En effet, l'analyse des cinétiques d'échange isotopique montre que pour caractériser le phosphore mobile des sols et par là même approcher la notion de fertilité phosphorique il est nécessaire de prendre en compte séparément :

- la concentration m_1 des ions phosphates en solution,
- la quantité d'ions présents dans le pool des ions libres,
- la constante moyenne de vitesse d'échange entre le pool des ions libres et le reste de l'ensemble isotopiquement échangeable,
- le flux moyen d'échange entre ces deux mêmes ensembles, les trois dernières déterminations étant liées à l'emploi de la technique isotopique,
- le pouvoir fixateur tant par son aspect « quantité » qu'« intensité ».

IV. — EXEMPLE D'APPLICATION - EFFETS D'UN CHAULAGE.

Nous avons déjà présenté nombre d'applications de l'analyse des cinétiques d'échanges isotopiques. Elles ont concerné, par exemple, l'évaluation des effets résiduels des engrais phosphates (FARDEAU, CHABOUIS, HETIER et J. JAPPE, 1977), le choix des formes et doses d'engrais pour une politique de fumure de redressement (FARDEAU et J. JAPPE, 1978), l'impossibilité d'améliorer durablement la fertilité phosphorique de certains sols à fort pouvoir fixateur (FARDEAU et JAPPE, 1980). L'exemple présenté ici est de nature très différente, puisqu'il traite de l'effet d'un traitement ne comportant ni apport ni soustraction de phosphore au sol ; il s'agit de l'analyse de l'effet d'un chaulage sur des sols initialement riches et dont le pH a décliné à la suite des cultures intensives.

A. ANALYSE DE PARCELLES D'UNE PROPRIETE.

Nous avons regroupé dans le tableau 1 les données cinétiques élémentaires ainsi que les valeurs des extractions Dyer. L'observation de ce tableau et du graphique 1 qui illustre les résultats, font ressortir d'une part que la parcelle « Buisson Sud » est bien plus pauvre que les autres, que la caractéristique choisie soit R_1/R_0 , n , M_1 ou M_2 , ce qui ne semble pas aussi tranché lorsque l'on prend en compte les données Dyer et d'autre part que la parcelle « Lambrecy » qui serait la plus riche selon Dyer n'apparaît pas comme telle via la technique des cinétiques de dilution isotopique.

L'ensemble des données isotopiques ne présente aucune anomalie puisque la comparaison de cette parcelle aux trois autres permet de constater que R_1/R_0 , m_1 et $M_1 + M_2$ sont plus faibles dans « Lambrecy » tandis que n est plus élevé. Après examen concerté des faits on a appris que les parcelles « Buisson Sud » et « Lambrecy » avaient été chaulées depuis moins d'un an. Les contradictions entre technique isotopique et extraction chimique s'expliquent alors simplement : le réactif Dyer, qui est de l'acide citrique à 2%, dissout en totalité les phosphates calciques peu cristallisés qui se seraient formés après et du fait du chaulage, alors que la méthode de dilution isotopique, qui ne modifie pas le milieu, rend compte de la présence de ces phosphates néoformés.

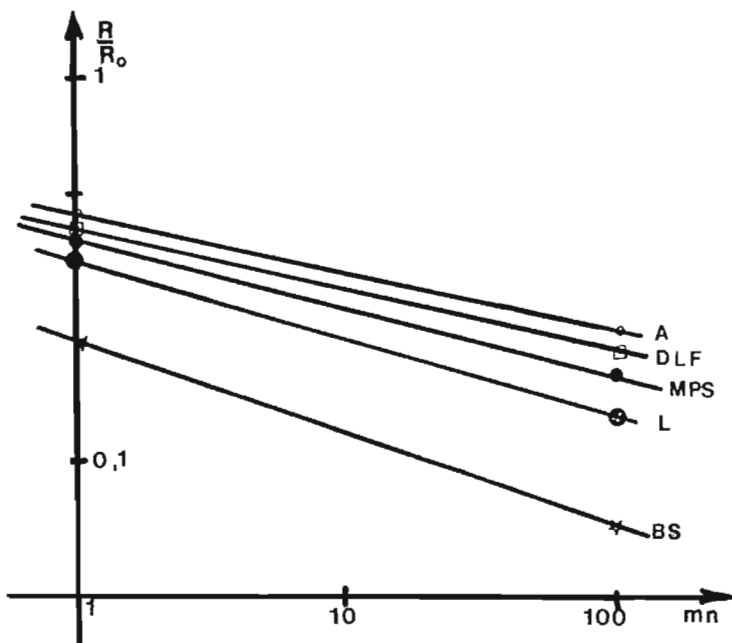
B. EFFET DU CHAULAGE.

Afin de s'assurer que le chaulage était bien l'unique traitement responsable du devenir du phosphore dans ce type de sol, nous sommes partis d'échantillons prélevés chez un autre agriculteur dans des parcelles où le chaulage devenait un impératif pour des cultures ultérieures de betteraves. Les analyses ont porté sur 2 parcelles témoins et sur leurs homologues traitées par $178 \text{ mg de Ca CO}_3$ pour 100 g de terre , équivalant environ aux 3 T.ha^{-1} de Ca O conseillées. Les résultats du tableau 2 ont été repris sur le graphique 2. L'effet de chaulage est multiforme au regard des problèmes du

phosphore. Il accroît significativement le pouvoir fixateur du sol puisque n croît et R_1/R_0 décroît; il diminue simultanément l'activité des ions PO_4 en solution; par contre, le pool des ions libres n'est pas affecté dans cette expérience où le temps de contact entre le sol et $CaCO_3$ a été limité à 24 heures. Le calcul (tableau 3) des constantes K_m , T_m et Φ_m , indique que ces valeurs ont affectées également par le chaulage, mais dans un sens peut-être inattendu.

TABLEAU 1. — *Analyse des parcelles d'une propriété*
Analysis of the plots of a farm

	pH eau	Dyer ppm P 1981	$\frac{R_1}{R_0}$	n	m_1 $\mu\text{g P}\cdot\text{ml}^{-1}$	$M_1 + M_2$ $\mu\text{g P}\cdot\text{g}^{-1}$ sol.
Buisson Sud	7,1	166	0,21	0,22	0,41	15,3
Mare plate Sud	7,2	192	0,36	0,17	1,07	23,4
Andrezel	7	209	0,42	0,15	1,76	35,5
Lambrecy	6,8	323	0,32	0,19	0,82	20,7
Devant la Ferme	7,3	200	0,38	0,15	1,57	33,3



Cinétiques d'échanges isotopiques

Isotopic exchange kinetics of phosphate ions

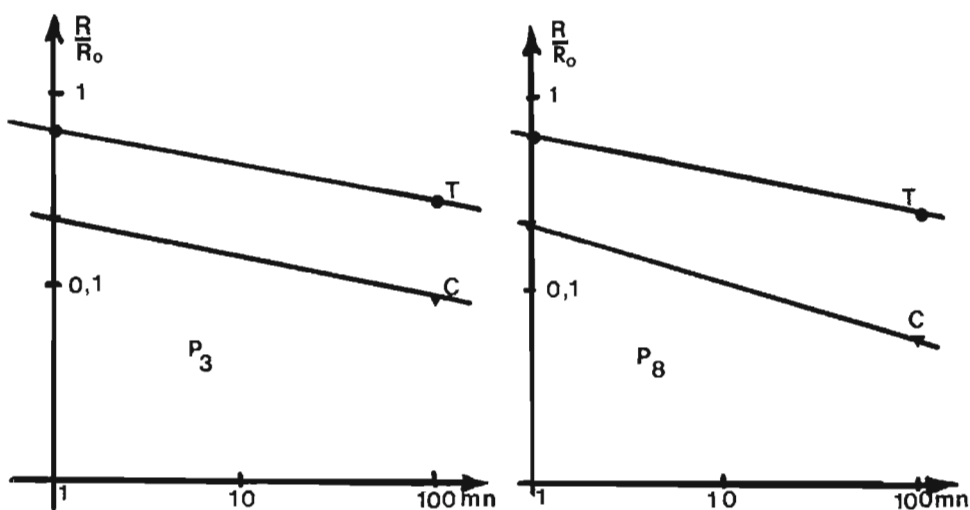
Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

C. DISCUSSION.

Le fait que ces constantes aient évolué démontre que 24 heures de contact entre le carbonate et le sol ont été largement suffisantes pour modifier la nature des liaisons entre les ions phosphates mobiles et leur support fixateur. Le point intéressant concerne l'accroissement de K_m et de Φ_m que l'on observe généralement lorsque l'on pratique des « enrichissements » des sols en phosphore mobile (FARDEAU, 1981 ; p. 149). La différence importante avec ce dernier cas est qu'ici m_1 diminue alors qu'il augmente généralement en phase d'enrichissement. Cette remarque est confirmée par le calcul par extrapolation de la quantité de phosphore supposée isotopiquement échangée en trois semaines ($E_{3 \text{ semaines } [P_{0.5}]}$) qui est beaucoup plus élevée après chaulage qu'avant. Un tel résultat est d'ailleurs tout à fait en accord avec des observations d'auteurs ayant mesuré des valeurs L sur des sols témoins et leurs homologues chaulés (PICHOT et BINH, 1981). Ce résultat montre également que les composés obtenus en présence du calcium sont plus insolubles que ceux observés dans le sol acide mais que les liaisons $PO_4 - Ca$ nouvellement formées sont plus « lâches » que les précédentes dans la mesure où K_m est plus élevé. C'est probablement cette raison qui permet d'expliquer que $M_1 + M_2$ n'ait pas diminué malgré la chute de M_1 dans l'une et l'autre parcelle.

TABLEAU 2. — Influence du chaulage sur la mobilité du phosphore du sol
Influence of liming on phosphate ions mobility

		n	R_1/R_0	m_1 $\mu\text{g P}\cdot\text{ml}^{-1}$	$M_1 + M_2$ $\mu\text{g P}\cdot\text{g}^{-1}\text{sol}$
P_3	Témoin	0,175	0,62	0,89	13,4
	Chaulée	0,20	0,22	0,4	12,2
P_8	Témoin	0,18	0,62	0,9	13,5
	Chaulée	0,23	0,21	0,32	13,2



Effet du chaulage sur deux cinétiques d'échange isotopique

Liming effect on two exchange ions kinetics

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

TABLEAU 3. — Influence du chaulage sur les caractéristiques cinétiques d'échanges des ions PO_4 .

Influence of liming of the kinetics characteristics of phosphate ions

		m_1 $\mu g P \cdot ml^{-1}$	$M_1 + M_2$ $\mu g P \cdot g^{-1} sol$	K_m mn^{-1}	T_m mn	ϕ_m $\mu g P \cdot mn^{-1}$	E 3 semaines ppm P
P ₃	Témoïn	0,89	13,4	0,27	3,7	3,6	87,5
	Chaulée	0,4	12,2	1,37	0,75	16,7	141
P ₈	Témoïn	0,9	13,5	0,26	3,84	3,5	92,2
	Chaulée	0,32	13,2	0,43	2,3	5,6	156

En conclusion, l'action du chaulage sur des sols riches, acidifiés sous l'effet des cultures intensives et sous climat tempéré, semble avoir pour conséquence, d'une part, la diminution significative de l'activité des ions phosphates en solution affectant ainsi le potentiel alimentaire instantané et, d'autre part, un accroissement des réserves potentielles alimentant le pool des ions libres.

En l'absence d'informations sur l'évolution ultérieure du système chaulé sous l'influence des cultures, il semble judicieux de conseiller à l'agriculteur d'effectuer son chaulage avant la culture la moins exigeante en phosphore de sa rotation.

Enfin, il est possible que, dans les sols acides sous climats tropicaux et initialement très pauvres en phosphore mobile, l'effet d'un chaulage modéré sur m_1 soit négligeable mais on sait déjà par le biais des valeurs L qu'il est positif sur les réserves les moins mobiles : il y aurait alors gain sur toute la ligne ; il ne s'agit cependant pas ici d'une méthode pour éviter l'apport d'engrais phosphatés mais d'une technique pour mieux les utiliser.

CONCLUSION.

Dès 1950, un chercheur, Georges BARBIER, présentait que la méthode de dilution isotopique prendrait un jour une part importante pour définir la fertilité phosphorique des sols et ce, sans faire appel au végétal mais en caractérisant le phosphore du sol au moyen de données cinétiques. Bien que des progrès aient été réalisés du fait de l'utilisation du ^{32}P , aucune caractéristique cinétique n'a vu le jour. Une telle approche est cependant possible : elle permet de mettre en évidence deux groupes d'ions phosphates bien différenciés au plan des caractéristiques cinétiques, les uns étant libres, les autres liés. Le compartiment des ions libres, instantanément assimilable, doit être défini par sa taille et l'activité des ions PO_4 qu'il recèle. Les autres ions mobiles, dont la quantité n'est pas clairement mesurable, peuvent être caractérisés par leurs flux moyens d'échange avec les ions libres et leurs constantes moyennes de vitesse d'échange. Cette démarche conduit à mieux quantifier que par le passé la notion de pouvoir fixateur d'un sol. Lorsque ces concepts sont appliqués à l'effet de chaulage sur les modifications de la fraction assimilable du phosphore du sol, on conclut que le calcium ajouté a des actions contraires puisqu'il abaisse l'activité des ions libres, mais simultanément accroît la mobilité des formes liées. Il est clair qu'une méthode comme « le Dyer » ne peut révéler de telles informations.

Remerciements.

Nos remerciements vont à M^{me} Danielle LANQUETUIT de la Chambre d'Agriculture de Seine-et-Marne qui s'est chargée de collecter les sols acidifiés et les informations auprès de M. ROUSSEAU et de M. LEGENDRE, agriculteurs.

SUMMARY

« USE OF ISOTOPIC EXCHANGE KINETICS FOR THE CHARACTERIZATION OF AVAILABLE SOIL PHOSPHORUS ».

The aim of this paper is the analysis of isotopic exchange of phosphate ions in soil solution systems and the discussion of the relations between isotopically exchangeable phosphate ions and available soil phosphorus.

The experimental data of the isotopic exchange fitted to a power function between 30 seconds and three months. These results are not analysed by the compartmental method but are examined through the stochastic method derived from the Hamilton-Steward technique.

The labile phosphates ions of soil, observed by isotopic exchange, must be separated in two very different groups: the first is a pool sensu-stricto and contains the phosphate ions in solution and some retained by soil particules; the second group is actually only defined by the isotopic exchange with this first pool.

By the use of the stochastic method we can measure a mean exchange rate constant between soil phosphorus and solution phosphate ions; the inverse of this value is the mean sojourn time of phosphate ions in solution. Some values presented in table 3 indicated that this time is very small near some seconds. From the mean exchange rate we calculate also a mean flux of phosphate ions between the most labile pool and the other phosphate ions.

Now we think that for a good description of the soil phosphorus fertility, it is necessary to take in account:

- *The characteristics of the most labile pool of phosphate ions;*
- *The exchange constants between this pool and the others labile ions;*
- *The fixing capacity for phosphate ions of the soil.*

The last property must be defined not only in terms of quantity by also in terms of intensity, in the sense described by White and Beckett.

The example given here, is the analysis of the liming effect on phosphate ions. We can see, on table 2 and 3 and on figure 2, that liming decreases phosphate ions concentration in soil solution but increases the mean exchange flux of phosphate ions between soil and the pool of available soil phosphorus.

Bibliographie

- ABEDI M.-J. et TALIBUDEEN O. (1974). — J. of Soil Science (25), 373-383.
 ASLYNG H.-C. (1974). — Yearb Royal Veter. and Agric. Coll. Copenhagen, 1-50.
 ATKINS G.-L. (1973). — Modèles à compartiments multiples pour les systèmes biologiques, Gauthier-Villars.
 ATKINSON R.-J., MINGSTON F.-J. (1970). — Nature, Lond (226), 148-149.
 BARBIER G. et TYSKIEWICZ E. (1952). — A.I.S.S. Commission II et IV, 79-81.
 CHANG S.-G. et JACKSON M.-L. (1957). — Soil Science (84), 133-144.
 EDINGTON D.-N. (1965). — Radiation Research (25), 257-268.
 FARDEAU J.-C. (1981). — Doctorat Etat, Paris VI.
 FARDEAU J.-C., CHABOUIS C. et HETIER J.-M. (1977). — Science du Sol, Bull. A.F.E.S. (2), 111-122.
 FARDEAU J.-C. et JAPPE J. (1976). — C.R. Ac. Sci., Paris, t. 282 D, 1137-1140.
 FARDEAU J.-C. et JAPPE J. (1978). — Can. J. of Soil Science (58), 251-258.
 FARDEAU J.-C. et JAPPE J. (1980). — Agronomie Tropicale (35), 225-231.
 FELLER W. (1956). — An Introduction to probability theory and its application, vol. I et II, John Wiley.
 GACHON L. (1979). — Colloque A.I.E.A., S.M. 235/20 A, 439-446.
 GUILLET B. (1979). — In Pedologie, Tome 2, Masson, p. 210-226.
 PICHOT J., TRUONG-BINH et TRAORE A. (1981). — Agronomie Tropicale, 37, 1, 56-67.
 ROTH E. (1968). — In Chimie Nucléaire, Masson, p. 99-120.
 SCHOFFIELD R.-K. (1955). — Soils and Fertilizers (18), 373-375.
 SHEPPARD C.-W. (1972). — Basic principles of the tracer method, John Wiley.
 SHIPLEY A.-R. (1972). — Tracers method for in vivo kinetics, Academic Press.
 ULRICH B. et al. (1962). — Colloque A.I.E.A., STI/PUB/55, 59-74.
 WHITE R.-E. and BECKETT, P.H.T. (1964). — Plant and Soil (20), 1-16.
 WIKLANDER L. (1950). — An. Roy. Agri. Coll. Sweden (17), 407-424.