

Evolution sur 12 ans de la solubilité, mobilité et lixiviation du phosphate dans un sol ayant massivement reçu du lisier

C. Morel⁽¹⁾, C. Cachot⁽²⁾, J. Martinez⁽²⁾, P. Peu⁽²⁾, F. Elsass⁽³⁾, M. Robert⁽³⁾ et J.-Cl. Fardeau⁽³⁾

(1) UMR-TCEM INRA-ENITA, BP 81, 33883 Villenave d'Ornon Cedex

(2) CEMAGREF, Unité de Recherche « Gestion des Effluents d'Elevage et des déchets Municipaux »
CS 64427, 17 avenue de Cucillé, 35044 Rennes Cedex

(3) INRA, Science du sol, Route de St Cyr, 78000 Versailles

RÉSUMÉ

La solubilité et la mobilité du phosphore (P) ont été déterminées dans des échantillons de terre prélevés en 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1999 et 2002 dans les horizons 0-20 cm, 20-40 cm et 40-60 cm d'un dispositif expérimental comprenant une parcelle témoin ne recevant ni lisier ni phosphore et quatre parcelles ayant reçu les mêmes quantités massives de lisier de porc entre mars 1991 et octobre 1995 puis plus rien. Le dispositif a été cultivé en permanence avec du ray-grass. La solubilité du phosphore a été évaluée par un dosage colorimétrique de la concentration (Cp) des ions phosphate (Cp, mg P l⁻¹) dans la solution filtrée (0,2 µm) d'une suspension de terre de 1 g et 10 ml à l'état stationnaire. Dans cette même suspension, la mobilité du phosphore a été quantifiée par le transfert (Pr) d'ions phosphate à l'interface solide-solution en utilisant le traçage isotopique au phosphore 32 (³²PO₄) et en analysant la dilution isotopique (³²PO₄/³¹PO₄) des ions phosphate en solution. La quantité de P drainé à 80 cm a été déterminée tous les ans en multipliant le volume d'eau drainée par leur concentration en P total. Près de 4900 m³ ha⁻¹ de lisier ont été apportés au total ce qui représente 7964 kg P ha⁻¹. La valeur de Cp passe de 0,06 en 1991 à 12,0 mg P l⁻¹ dans la couche 0-20 cm de sol, de 0,02 à 3,8 mg P l⁻¹ dans la couche 20-40 cm et de < 0,01 à 0,18 mg P l⁻¹ dans la couche 40-60 cm. Dès l'arrêt des épandages, Cp diminue notablement dans la couche 0-20 cm mais continue d'augmenter très significativement dans les couches 20-40 cm et 40-60 cm sans se stabiliser. Pour l'ensemble de la période étudiée, la dynamique de la mobilité du P est très précisément décrite par la cinétique de Freundlich suivante: Pr = 28,1Cp^{0,41} ± 0,28, 24 obs. (r² = 0,99). Après 12 années de suivi, le P drainé à 80 cm (en moyenne 331 mm d'eau drainée) reste faible (<0,1 kg P ha⁻¹) et invariant dans le temps. Le P du lisier n'a toujours pas atteint la profondeur de 80 cm. La forte réactivité des constituants de ce sol vis-à-vis des ions phosphate retarde sa migration en profondeur. Cependant cette migration reste une réalité et le transfert de phosphore dans les eaux de drainage pourrait prochainement augmenter significativement pour durer de nombreuses années.

Mots clés

Phosphore, sol, effluent d'élevage, traçage isotopique, ³²P.

SUMMARY**SOIL (0-60 CM DEPTH) PHOSPHORUS SOLUBILITY AND MOBILITY FOR 12 YEARS AFTER HEAVY PIG SLURRY SPREADINGS**

The solubility and mobility of soil phosphorus were determined up to 60 cm depth from 1991 to 2002 in an experimental site continuously cropped by rye-grass. The experiment included an untreated plot and four plots which were spread by the same important amounts of pig slurry ($4900 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) from March 1991 to October 1995. Soils were sampled in all plots in 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1999 and 2002. The phosphorus solubility was determined in soil suspensions (1 g : 10 ml) after filtration (0,2 μm) by the molybdate reactive phosphorus concentration (C_p , mg P l^{-1}). In the same soil suspensions, the phosphorus mobility was determined by determining the gross amount of phosphate ions transferred between soil and solution using an isotopic labelling and dilution procedure. Since the experiment was isolated by a polymer film, the amount of P leached at 80 cm depth was determined every year multiplying the volume of drained waters (in average 331 mm per year) by their total phosphorus concentration. The phosphorus applied as pig slurry amounted $7964 \text{ kg P ha}^{-1}$. The C_p value in the 0-20 cm layer of soil drastically increased from 0.06 (in 1991) to $12,0 \text{ mg P l}^{-1}$ in 1996 before decreasing slightly up to 2002 as soon as the spreading of manures was stopped. Also, the C_p value in the 20-40 cm and the 40-60 cm layers of soil highly and continuously increased up to 2002 without reaching an equilibrium value. The dynamic of the mobility of soil phosphorus (Pr , mg P kg^{-1}) in all samples depended both of time (t , minute) and C_p and closely fitted to the following function: $Pr = 28,1C_p^{0,41} t^{0,28}$, 24 obs. ($r^2 = 0,99$). After 12 years of experimentation, the annual P leached at 80 cm depth is low (about $0,1 \text{ kg P ha}^{-1}$) without showing any trend. The phosphorus spread as pig slurry did not yet reach the 80 cm depth. However, the migration is effective but the high reactivity of the soil delayed the loss of phosphorus in drainage waters which should finally occur soon and for a long time.

Key-words

Phosphorus, soil, animal manure, isotopic labeling technic, ^{32}P .

RESUMEN**EVOLUCIÓN DURANTE 12 AÑOS DE LA SOLUBILIDAD, MOVILIDAD Y LIXIVIACIÓN DEL FÓSFORO EN UN SUELO QUE HA RECIBIDO GRAN CANTIDAD DE ESTIÉRCOL LÍQUIDO**

La solubilidad y la movilidad del fósforo (P) fueron determinadas en muestras de tierra tomadas en 1991, 1992, 1993, 1995, 1996, y 2002 en los horizontes 0-20 cm, 20-40 cm y 40-60 cm de un dispositivo experimental compuesto de una parcela testigo que no recibe ni estiércol líquido ni fósforo y de cuatro parcelas que recibieron las mismas cantidades masivas de estiércol líquido de puerco entre marzo de 1991 y octubre de 1995 y luego nada. El dispositivo se cultivó en permanencia con ray-grass. La solubilidad del fósforo se evaluó por dosificación colorimétrica de la concentración (C_p) de los iones fosfatos (C_p , mg P l^{-1}) en las soluciones filtradas (0,2 μm) de una suspensión de tierra de 1 g y 10 ml en el estado estacionario. En esta suspensión, se cuantificó la movilidad del fósforo por la transferencia (Pr) de iones fosfatos al interface sólido-solución usando el trazado isotópico ($^{32}\text{PO}_4^{3-}/^{31}\text{PO}_4^{3-}$) de los iones fosfatos en solución. La cantidad de P drenado a 80 cm se determinó todos los años multiplicando el volumen de agua drenada por su concentración en P total. Cerca de $4900 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de estiércol líquido fueron aportados, lo que representa $7964 \text{ kg P ha}^{-1}$. El valor de C_p pasa de 0,066 en 1991 a $12,0 \text{ mg P l}^{-1}$ en la capa 0-20 cm de suelo, de 0,02 a $3,8 \text{ mg P l}^{-1}$ en la capa 20-40 cm y de $< 0,01$ a $0,18 \text{ mg P l}^{-1}$ en la capa 40-60 cm. A partir del paro de los esparcimientos, C_p disminuye notablemente en la capa 0-20 cm, pero continúa de aumentar muy significativamente en las capas 20-40 cm y 40-60 cm sin estabilizarse. En la totalidad del periodo estudiado, la dinámica de la movilidad del P es muy precisamente descrita por la cinética de Freundlich siguiente $Pr = 28,1C_p^{0,41} t^{0,28}$, 24 obs. ($r^2 = 0,99$). Después de 12 años de seguimiento, el P drenado a los 80 cm (331 mm de agua drenada en media) queda poco importante ($< 0,1 \text{ kg P ha}^{-1}$) y sin variar en el tiempo. El P del estiércol líquido no llegó todavía a la profundidad de 80 cm. La fuerte reactividad de los constituyentes de este suelo a los iones fosfatos retrasa su migración en profundidad. Sin embargo esta migración queda una realidad y la transferencia de fósforo en las aguas de drenaje podría próximamente aumentar significativamente para durar numerosos años.

Palabras claves

Fósforo, suelo, estiércol líquido, trazado isotópico, ^{32}P .

La Bretagne supporte aujourd'hui près de 60 % de la production porcine française, 11,3 % de l'élevage bovin et plus de 40 % de l'élevage de volailles (Martinez et Peu, 2000a), soit au total 37,6 millions d'animaux d'élevage. L'essentiel de l'alimentation animale est importé en Bretagne et le recyclage des effluents d'élevage sur les sols bretons a eu pour conséquence l'accumulation d'éléments minéraux dans les sols, tels N, P, K, Zn et Cu. Le cas du phosphore est à cet égard exemplaire. La forme prédominante de phosphore présent dans la fraction végétale de l'alimentation est le phytate (inositol hexaphosphate de calcium et magnésium). Cette forme ne peut être assimilée par le porc qui ne dispose pas de phytases, les enzymes responsables de la libération des ions phosphate contenus dans le phytate. Il en résulte qu'environ 80 % du phosphore ingéré par les porcs est excrété et se retrouve *de facto* dans le lisier (Levasseur, 1998; Barnett, 1994) et que du phosphate bicalcique doit être ajouté dans les rations. Le P contenu dans le lisier brut de porc représente en moyenne 2 kg P m⁻³ avec des valeurs variant de 0,9 à 7,8 kg P m⁻³ en fonction du stade physiologique des animaux, du type de bâtiment et des modes d'alimentation (ITCF-IE-ITAVI-ITP, 2001).

Pendant de nombreuses années l'épandage de lisier a pu atteindre 200 m³ ha⁻¹ an⁻¹, soit un apport de P voisin de 400 kg P ha⁻¹ an⁻¹. La transposition de la directive européenne relative à la protection des eaux douces contre la pollution par les nitrates d'origine agricole a imposé de limiter l'épandage de lisier à moins de 170 kg N ha⁻¹ an⁻¹ en moyenne à l'échelle de l'exploitation. Avec des apports d'azote effectués sur cette base, l'apport associé de P est d'environ 60 kg P ha⁻¹, soit pratiquement le double de la quantité de P exporté annuellement par des cultures même les plus exigeantes. Ce bilan systématiquement positif au niveau du sol peut être 4 à 5 fois plus élevé si le lisier a été préalablement traité en réacteur fermé pour éliminer une fraction importante de son azote par un procédé de nitrification-dénitrification (Béline *et al.*, 2003).

Les épandages massifs et répétés de lisier ont donc conduit à une augmentation parfois considérable des teneurs de certains sols agricoles en P total et P-Dyer (extraction à l'acide citrique à 2 %). Ainsi, dans le réseau de 64 fermes d'élevage du Finistère, suivi depuis 1973 par l'INRA-Quimper, la teneur du P-Dyer a plus que triplé après épandage de presque 3500 m³ ha⁻¹ de lisier en moins de 30 ans et peut alors dépasser 650 mg de P kg⁻¹ (Coppenet *et al.*, 1993; Vertès *et al.* 2002). A l'échelle de la Bretagne, on estime aujourd'hui que la teneur moyenne du P-Dyer est d'environ 400 mg P kg⁻¹ avec des extrêmes dépassant 5000 mg P-Dyer kg⁻¹ (Aurousseau, 2001). Des observations très similaires faisant appel à d'autres méthodes de caractérisation du statut phosphaté, basées sur l'analyse des réactions des ions phosphate à l'interface solide-solution par des courbes de sorption et des indices de saturation, ont été faites dans les sols d'autres régions d'élevage intensif de porcs ou de bovins (Lienweber *et al.*, 1997). L'ajout de lisier entraîne une diminution de la capacité de sorption des terres vis-à-vis du phosphore par saturation progressive des sites réactionnels.

Les activités d'élevage intensif augmentent le risque de pollution des eaux de surface continentale et maritime par ruissellement et lessivage. L'accroissement des teneurs des éléments P et N dans ces eaux est à l'origine de l'eutrophisation, processus conduisant à la dégradation de la qualité des eaux par la production d'une biomasse algale excessive entraînant une hypoxie plus ou moins sévère liée à la minéralisation de la matière organique néoformée (Lacaze, 1995). De plus, durant des épisodes de proliférations algales, certaines espèces (*Dinophysis*, *Alexandrium*, *Pseudonitzschia*) produisent des toxines dangereuses pour l'homme, les animaux et les organismes marins (Ifremer, 2001). La concentration des phosphates dans les eaux naturelles, c'est-à-dire dans les eaux non perturbées par les pratiques agricoles ou industrielles, est extrêmement faible, de l'ordre de 0,005 mg P l⁻¹, alors que celle des eaux de drainage peut être plus de 1000 fois plus élevée. Ainsi, Hesketh and Brookes (2000) ont observé dans les eaux de drainage recueillies sous sols cultivés des valeurs de concentration en P total, variables en fonction de la teneur en P-Olsen (extraction par du bicarbonate de sodium 0,5 M), mais pouvant atteindre 7 mg P l⁻¹. Smith *et al.* (1998) ont même observé des valeurs supérieures à 12 mg P l⁻¹. Par ailleurs, sur le long terme (81 ans), l'augmentation de teneur en P-Olsen à plus d'un mètre de profondeur met en évidence la migration de phosphore sous culture continue de maïs irriguée suite à des apports répétés de phosphore sous forme d'engrais de ferme et de superphosphate (Bahman *et al.*, 1996).

Les transferts de phosphore vers les eaux de surface liés à des processus érosifs ont été fréquemment analysés à la suite d'épandage d'effluents d'élevage (Sharpley and Smith, 1995). Par contre les transferts de phosphore vers les milieux aquatiques de surface, via les eaux de drainage, ont été rarement quantifiés dans le contexte des sols recevant des quantités massives d'effluents d'élevage.

L'objectif de cette étude était de suivre sur plusieurs années, la migration en profondeur du P épandu sous forme de lisier de manière répétitive sur un sol cultivé et drainé. Pour tenter de relier le transfert vers les eaux de drainage aux apports, il importait de déterminer l'évolution spatio-temporelle du statut phosphaté dans les différentes couches de sol. C'est pourquoi le dispositif Solépur du Cemagref-Rennes (Martinez, 1997), mis en place en 1991 en Bretagne occidentale, a servi de support à ce travail. Les apports de lisier y étaient massifs, bien quantifiés, et des échantillons de sol y ont été prélevés tous les ans. De plus le dispositif, équipé de drains pour recueillir les eaux de drainage, permettait de déterminer le flux annuel de phosphore drainé.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le site expérimental Solepur

Ce dispositif a été mis en place par le Cemagref de Rennes à Plouvorn (longitude de -4.03° et latitude de 48.58°) dans le département du Finistère pour évaluer en vraie grandeur les perfor-

mances d'un procédé de traitement du lisier de porc fondé sur la capacité intrinsèque du sol à l'épuration de l'azote du lisier par le jeu de processus de nitrification-dénitrification (Martinez, 1997). Le dispositif baptisé « Solépur » fut ainsi mis en place en 1990 et comprend :

- une parcelle épuratrice (nitrification de l'azote ammoniacal du lisier dans le sol) en drainage intégral à 80 cm (macro-lysimètre), destinée à recevoir des doses massives et répétées de lisier brut de porc,

- un système de bassins contigus permettant la collecte, le stockage et le traitement par dénitrification des percolats recueillis par des drains,
- et enfin une parcelle recevant par irrigation les eaux dénitrifiées.

Le volume total des eaux drainées de la parcelle épuratrice et la concentration en phosphore total ont été déterminés tous les ans à côté de bien d'autres éléments (Martinez et Peu, 2000a).

Le dispositif est constitué d'une parcelle témoin ne recevant pas de lisier et d'une surface de 3280 m² recevant le lisier et subdivisée en quatre parcelles (A, B, C et D) permettant d'obtenir des répétitions du même traitement. L'ensemble de la surface avait initialement été creusé à 80 cm par couche de 20 cm. Le fond de cet emplacement a été bâché avec un film étanche en polyane situé à 1 m de profondeur. Le dispositif a été cultivé en ray-grass anglais, régulièrement fauché mais laissé sur place. Le couvert de ray-grass était renouvelé à la fin de chaque saison d'épandage. La pluviométrie moyenne est de 1 100 mm avec octobre, novembre, décembre, janvier et février comme mois les plus pluvieux. Le bilan hydrique reste positif à l'échelle de l'année avec un volume d'eau drainée de 331 mm sur la période 1991-2002. Les températures moyennes sont comprises entre 6,4 °C en janvier et 16,6 °C en août. Le nombre de jours de gel est de 9 (source : données météo France, moyenne de 1966 à 2003, station de Saint Servais, Landivisiau).

Entre mars 1991 et octobre 1995, les 4 parcelles A, B, C et D du dispositif Solépur ont reçu 30 épandages massifs de lisier de porc avec une rampe d'épandage de 38 m. Chaque épandage comprend deux à trois passages afin d'apporter l'équivalent de 120 à 200 m³ ha⁻¹. Deux à trois épandages ont été réalisés toutes les 3-4 semaines entre mars-avril et octobre-novembre. Ils ont été effectués sur le couvert de ray-grass, parfois après qu'il ait été coupé et laissé en mulch sur le sol. En 1994, les épandages ont été effectués sur sol nu, avec travail du sol après chaque épandage. L'ensemble représente un volume total cumulé de 4931 m³ de lisier épandu (284 t ha⁻¹ de matière sèche) soit l'équivalent de 986 m³ ha⁻¹ an⁻¹ (57 t ha⁻¹ an⁻¹ MS). Les quantités de lisier apportées et leur teneur en divers éléments minéraux sont présentées dans le *tableau 1*. A titre de comparaison, ces quantités correspondent à des niveaux environ 4 fois plus élevés que ceux pratiqués dans les parcelles d'exploitation d'élevage intensif dans lesquelles les épandages pouvaient atteindre régulièrement 250 m³ ha⁻¹ an⁻¹ dans les années 70, voire 80. Ainsi, dans le réseau de parcelles recevant du lisier de porc, qui a été suivi pendant près de 30 ans par la station INRA de Quimper (Coppenet *et al.*, 1993, Vertès *et al.*, 2002), certaines de ces parcelles ont reçu près de 3500 m³

ha⁻¹ entre 1973 et 1999. En conséquence, les quantités de lisier épandu dans le dispositif Solépur, bien que souvent considérées comme très excessives, sont en fait du même ordre de grandeur que celles épandues dans bon nombre de parcelles agricoles de Bretagne sur une période de 40 ans.

Les échantillons de terre

Le sol est un sol brun faiblement lessivé (Néoluvisol) de texture limono-sableuse développé sur les alluvions à base de micaschistes de la rivière Penzé. Ses principales caractéristiques avant le premier épandage en 1991 et 4 ans après le dernier épandage de lisier en 1999 sont présentées dans le *tableau 2*. Le sol était faiblement acide en début d'expérimentation (pH entre 5 et 6). Les fractions sableuses sont constituées de micas et de très peu de quartz.

Des échantillons de terre ont été prélevés chaque année, entre 1991 et 1996, dans chaque parcelle au mois de mars juste avant le premier épandage de lisier de l'année en 1991. Des échantillons de terre ont également été prélevés en mars 1999 et mars 2002. Un échantillon est composé de neuf carottes de terre, obtenues à l'aide d'une tarière manuelle en séparant les différentes épaisseurs de 0-20, 20-40 et 40-60 cm. Les 9 carottes élémentaires sont ensuite soigneusement mélangées pour obtenir un échantillon moyen de 12 à 15 kg de terre par parcelle et par couche qui est ensuite tamisé sur place à 5 mm avant d'en conserver 1 à 2 kg au froid. Une fraction de cet échantillon est séchée à 45 °C puis broyée avant analyses.

Quantité de phosphore drainant à 80 cm de profondeur

Le site Solépur est équipé en sortie de drains par des échantillonneurs automatiques des eaux de drainage prélevant 0,25 l toutes les 6 heures. Sept à dix échantillons journaliers sont regroupés pour analyser différents éléments (azote, cuivre, zinc, potassium, phosphore...). Dès leur arrivée au Laboratoire de Développement et d'Analyses de Ploufragan (22), les échantillons d'eau sont filtrés à 0,45 µm puis acidifiés avant d'être conservés au froid. Le dosage du phosphore total est ensuite réalisé au moyen d'une méthode colorimétrique au molybdate et acide ascorbique après minéralisation par oxydation au peroxodisulfate (AFNOR, 1997).

Phosphore dissous dans la solution et quantité de phosphore mobile de la phase solide du sol

Les racines des plantes prélèvent dans la solution du sol les ions phosphate nécessaires à la satisfaction de leurs besoins. Ce prélèvement crée un gradient de concentration qui a pour conséquence un transfert d'ions phosphate par diffusion à l'interface sol-solution (Pellerin *et al.*, 2004). Une caractérisation fonctionnelle de la fraction du phosphore du sol susceptible de participer au maintien de la concentration des ions phosphate dans la solution puis d'être

Tableau 1 - Moyenne annuelle et écart-type de la composition élémentaire du lisier épandu dans les parcelles A, B, C et D du dispositif Solépur entre 1991 et 1995 ainsi que la quantité totale cumulée de chaque élément.

Table 1 - The annual average (\pm standard error) of the elemental composition of pig slurry and the aggregated amounts of few elements spread from 1991 to 1995 on the A, B, C and D plots of the Solépur experiment.

Volume	Matière sèche	N-NH ₄	N total	C total	P total	K total	Cu total	Zn total
Moyenne et écart-type								
m ³ .ha ⁻¹	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
986 \pm 278	66 \pm 13	3,5 \pm 0,6	5,3 \pm 1,0	27 \pm 5	1,8 \pm 0,3	1,8 \pm 0,3	41 \pm 6	57 \pm 8
Quantités totales apportées entre 1991 et 1995								
m ³ .ha ⁻¹	t.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	t.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹
4931	284,3	16 233	24 536	115	7 964	16 518	183	266

Tableau 2 - Caractéristiques physico-chimiques du sol avant (1991) et après (1999) avoir reçu les apports de lisier.

Table 2 - Main physicochemical characteristics of soil before (1991) and after (1999) applying large amount of pig manure.

	0-20cm		20-40cm		40-60cm	
	1991	1999	1991	1999	1991	1999
Argile (g.kg ⁻¹)	141	nd	132	nd	175	nd
Limon (g.kg ⁻¹)	634	nd	594	nd	507	nd
Sable (g.kg ⁻¹)	225	nd	274	nd	318	nd
Carbone total (g.kg ⁻¹)	18,2	26,4	13,8	19,1	7,1	7,3
Azote total (g.kg ⁻¹)	1,76	2,8	1,39	2,1	0,71	0,9
C/N	10,4	9,3	10,1	9,2	10	7,6
pH	5,9	7	5,2	7	5,1	6,5
P-Dyer (mg.kg ⁻¹)	158	2201 (577) ^a	96	575 (77) ^a	22	36 (15) ^a
P-total (mg.kg ⁻¹)	815	3110 (650) ^a	772	2000 (560) ^a	640	770 (198) ^a
Capacité échange CEC (Cmol.kg ⁻¹)	8,4	14,9	7,9	11,6	7,5	7,1
K échangeable (mg.kg ⁻¹)	345	768	237	726	179	681
Cuivre-EDTA (mg.kg ⁻¹)	2,8	33	2,2	20	1,3	2,7
Cuivre total (mg.kg ⁻¹)	22,7	75	29,6	48	40	42
Zinc-EDTA (mg.kg ⁻¹)	2,7	53,3	2,3	28,3	0,8	2,4
Zinc total (mg.kg ⁻¹)	62,1	168	81,5	135	109	146

a : moyenne et (écart-type) des parcelles A, B, C et D.

prélevée par les plantes consiste donc d'une part à évaluer la concentration des ions phosphate dans la solution (solubilité du P) et d'autre part les ions phosphate du sol susceptibles de passer dans la solution (P mobile), de participer aux équilibres sol-solution sous l'effet du gradient de concentration et donc de réapprovisionner la solution en ions phosphate. La quantification de ces deux facteurs (concentration et cinétique associée du transfert des ions phosphate de la phase solide vers la phase liquide) peut être réalisée dans la suspension constituée de 1 g de terre et de 10 ml d'eau distillée (Morel *et al.*, 1994) soit par des expériences de sorption-désorption ou avec

utilisation du traçage isotopique (Schneider et Morel, 2002). Nous avons utilisé l'approche avec traçage isotopique compte tenu de sa pertinence (Fardeau et Jappé, 1976) et qui permet de prédire très précisément la quantité de phosphore biodisponible dans les sols cultivés de longue date (Morel, 2002), d'améliorer significativement le diagnostic du comportement des cultures et de prévoir les évolutions à long terme (Morel *et al.*, 2000).

Phosphore dans la solution

Pour ce faire, nous avons préparé et mis à l'équilibre des suspensions de terre pendant 16 heures. La concentration (C_p) des ions P dans la solution est déterminée après filtration à 0,2 μm des suspensions de terre par la méthode colorimétrique au molybdate et vert malachite (Veldhoven and Manaerts, 1987).

Cinétique de transfert entre les phases solide et liquide d'une suspension de sol

Théorie

Le P mobile du sol a été évalué par la quantité brute d'ions phosphate transférés à l'interface solide-solution dans une suspension de terre à l'état stationnaire. La méthode proposée et utilisée par Fardeau *et al.* (1991) consiste d'abord à tracer les ions phosphate dans la solution par des ions phosphate radioactifs, marqués au phosphore 32 (1/2 vie = 14,3 J), puis à analyser leur cinétique d'échange isotopique avec les ions phosphate « froids » et mobiles de la phase solide (Fardeau, 1993). Dans son application courante, la méthode des cinétiques d'échange isotopique est pratiquée sur un mélange constitué de 10 g de terre et de 99 ml d'eau distillée agité pendant 16 heures (1 ml de solution radioactive est introduit après la période de mise à l'équilibre); la suspension de terre a alors atteint un état stationnaire, état dans lequel la valeur de C_p reste constante. En effet, dans cet état d'équilibre, les deux flux inverses (phase solide \rightarrow phase liquide) et (phase liquide \rightarrow phase solide) sont égaux. L'addition d'ions phosphate marqués dans la solution en suspension permet de tracer le transfert phase liquide \rightarrow phase solide et d'en déduire également le flux inverse, c'est-à-dire les potentialités de réapprovisionnement de la solution par les ions phosphate originaires de la phase solide de la terre. Le protocole expérimental a été décrit en détail antérieurement (Fardeau, 1993; Fardeau et Martinez, 1996).

La quantité brute d'ions phosphate ayant été transférés du sol vers la solution à un moment donné est calculée en appliquant le principe de dilution isotopique : le rapport ($^{32}\text{P}/^{31}\text{P}$) des ions phosphate marqués sur les non marqués dans la solution est égal au rapport des ions phosphate marqués sur les non marqués dans la phase solide qui ont participé au transfert solide-solution. Cette égalité de proportion s'écrit à chaque instant t de la façon suivante :

$$r/Q_w = (R-r)/Pr \quad [1]$$

$$\text{soit } Pr = Q_w/(r/R) - Q_w \quad [2]$$

où :

- Pr est la quantité brute d'ions phosphate ayant été transférés entre le sol et la solution à un moment donné. Pr caractérise le phosphore mobile du sol, susceptible de participer aux équilibres sol-solution, qui varie en particulier avec la durée et la quantité d'ions phosphate dans la solution.

- Q_w est la quantité d'ions phosphate en solution, calculée en multipliant la valeur de C_p par le rapport volume sur masse de la sus-

pension de terre : $Q_w = C_p V/M$, où $V/M = 10$.

- R est la quantité d'ions phosphate radioactifs injectés dans la solution de la suspension de terre.

- r/R est le rapport de la dilution isotopique en solution défini comme la quantité de radioactivité r restant en solution divisée par la radioactivité introduite R . Les quantités de radioactivité, r et R , sont comptées (Compteur Packard 2100 TR) dans les mêmes conditions et simultanément de façon à prendre en considération la décroissance radioactive et un éventuel effet de quenching.

Cinétique du transfert brut des ions phosphate à l'interface solide-solution. Validation et utilisation de la fonction $Pr = f(t)$

Pour modéliser la cinétique de transfert des ions P à l'interface sol-solution, nous avons procédé en deux étapes. Dans une première étape, le transfert des ions phosphate à l'interface solide-solution a été analysé sur une semaine pour uniquement deux échantillons de terre, prélevés en 1999, l'un issu de la parcelle non traitée et l'autre de la parcelle B. L'objectif était de s'assurer :

(i) de la validité de l'utilisation de l'équation [eq 3] proposée par Fardeau (1993) :

$$Pr = Pr_{\min} t^n, \text{ avec } Pr < P \text{ isotopiquement échangeable total} \quad [3]$$

pour décrire les valeurs expérimentales de Pr sur une période d'une semaine et,

(ii) des possibilités d'utiliser un protocole simplifié de détermination du paramétrage (Pr_{\min} et n) de la cinétique pour l'ensemble des échantillons (8 dates d'échantillonnage x 3 profondeurs de sol x 2 traitements).

Cette première étape a ainsi permis de proposer un protocole plus rapide et aussi fiable, d'uniquement trois prélèvements de suspensions de terre après 1, 10 et 100 minutes, pour établir les paramètres de la cinétique de Pr pour tous les échantillons prélevés dans le dispositif Solépur entre 1991 et 2002.

Dynamique du transfert brut des ions phosphate à l'interface solide-solution : intégration des variables C_p et t

Les données expérimentales précédentes ont été utilisées pour déterminer les paramètres de la fonction cinétique de Freundlich (Eq. [4]) (Morel *et al.*, 2000; Morel, 2002) :

$$Pr = v C_p^w t^p, \text{ avec } Pr < P \text{ isotopiquement échangeable total} \quad [4]$$

- Pr : quantité brute d'ions phosphate ayant été transférés entre les phases solide et liquide à un moment donné. Pr permet d'évaluer la mobilité du P du sol.

- C_p : concentration des ions phosphate dans la solution de la suspension de sol. C_p est un estimateur de la solubilité du P du sol.

- t : durée du transfert en minutes.

- v , w et p : paramètres de la fonction cinétique de Freundlich obtenus par ajustement statistique des valeurs expérimentales. Le para-

mètre v ($0 < v$) représente la quantité de phosphore mobile à la concentration de 1 mg P l^{-1} après 1 minute; les paramètres w et p (avec w et $p < 1$) rendent compte respectivement de l'effet de C_p et de t sur les valeurs de P_r .

Analyses statistiques des données

Les valeurs de P_r ont été calculées au moyen de l'Eq. [2] en considérant les moyennes des données obtenues pour C_p et pour les différents rapports de dilution isotopique (r/R) pour les parcelles A, B, C et D. Ces valeurs de P_r , exprimées en mg P kg^{-1} , ont été utilisées dans les calculs de régression non-linéaire en minimisant la somme des carrés des écarts (SAS, 1995) pour déterminer les valeurs des paramètres $P_{r1\text{min}}$ et n de la fonction [Eq 3] décrivant P_{rt} en fonction de t (en min).

Les paramètres v , w , et p de l'équation 4 reliant P_r , C_p et t ($P_r = v C_p^w t^p$) et décrivant la dynamique du transfert par la fonction cinétique de Freundlich (Morel, 2002) ont également été déterminés par régression non-linéaire de même que les statistiques associées (erreur-standard des différents paramètres et pourcentage d'explication de la fonction).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Apports des éléments par les épandages de lisier de porc

Le devenir dans le profil des quantités d'azote apporté ($4900 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ dont les $2/3$ sous forme ammoniacale), de potassium ($1650 \text{ kg K ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$), de calcium ($2400 \text{ kg Ca ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) de cuivre ($37 \text{ kg Cu ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) et de zinc ($53 \text{ kg Zn ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) a fait l'objet de publications (Martinez and Peu, 2000b). Il en ressort qu'environ 50 % du carbone apporté a été dégradé, que 25 % de l'azote apporté est resté dans le profil étudié (0-60 cm), près de 40 % pour le potassium, plus de 60 % pour le cuivre et plus de 70 % pour le zinc.

Les évolutions, entre 1995 et 1999, de quelques propriétés physico-chimiques des terres appréhendées par des analyses de routine sont récapitulées dans le *tableau 2*. Les épandages de lisier ont apporté $1480 \text{ kg P ha}^{-1}$ en 1991, $1216 \text{ kg P ha}^{-1}$ en 1992, $1579 \text{ kg P ha}^{-1}$ en 1993, $1655 \text{ kg P ha}^{-1}$ en 1994 et $2034 \text{ kg P ha}^{-1}$ en 1995. En moyenne, l'apport de phosphore atteint donc près de $1600 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour un total cumulé voisin de $8000 \text{ kg P ha}^{-1}$. En 1999, c'est-à-dire 5 ans après la cessation des apports de phosphore, la teneur dans la couche 0-20 cm est passée de 815 à $3110 \text{ mg P kg}^{-1}$ sol (*tableau 2*). Martinez et Peu (2000b) ont ainsi calculé en supposant une densité apparente de 1,3 que 74,9 % du phosphore apporté sont toujours localisés dans la couche 0-20 cm. Un calcul similaire montre que 32,5 % du P apporté (soit environ 2600 kg ha^{-1}) se retrouve dans la couche 20-40 cm et 4,2 % (soit 330 kg ha^{-1}) dans la couche 40-60 cm, ce qui représente donc globalement 112 % de l'apport. Ce calcul reste très approxi-

matif et n'est qu'indicatif compte tenu de l'absence de mesure de la densité apparente et des différences probables entre les couches de sol et en cours d'expérimentation. Un suivi plus précis de la migration en profondeur devrait être prochainement réalisé pour affiner le devenir du P du lisier, épandu sur la surface, le long du profil.

Concentration du phosphore dans la solution de sol

Dans la parcelle témoin n'ayant reçu ni lisier, ni phosphate, la solubilité du phosphore est faible et invariante sur la période 1991 à 2002. Pendant cette période, la valeur moyenne de C_p est de $0.040 (\pm 0.015) \text{ mg l}^{-1}$ dans la couche 0-20 cm et de $0.015 (\pm 0.004) \text{ mg l}^{-1}$ dans la couche 20-40 cm. Dans la couche 40-60 cm, la valeur de C_p est inférieure au seuil de détection ($0,005 \text{ mg P l}^{-1}$) de la méthode de dosage colorimétrique au molybdate et vert malachite (Veldhoven and Manaerts, 1987).

La *figure 1* illustre l'évolution temporelle des valeurs de C_p dans les trois couches de sol. Dans la couche 0-20 cm, elle passe de $0,04 \text{ mg P l}^{-1}$ à $12,0 \text{ mg P l}^{-1}$ à la fin de la période des épandages. Puis, dès l'arrêt des épandages, elle diminue continuellement pour atteindre $6,8 \text{ mg P l}^{-1}$ en 2002. Dans la couche 20-40 cm, où la valeur initiale de C_p était de $0,02 \text{ mg P l}^{-1}$, elle augmente dès le premier apport de lisier en surface pour atteindre $3,7 \text{ mg P l}^{-1}$ en 2002. Aucun ralentissement de cet accroissement n'apparaît même à l'issue de l'arrêt des apports. Dans la couche 40-60 cm, la valeur de C_p est d'abord inférieure à $0,01 \text{ mg P l}^{-1}$ puis augmente année après année pour atteindre $0,18 \text{ mg P mg P l}^{-1}$ en 2002 sans que cet accroissement ne semble se ralentir. Le niveau de C_p augmente donc considérablement dans les trois couches de sol: $\times 200$ dans la couche 0-20 cm; $\times 20$ dans la couche 20-40 cm; $\times 40$ dans la couche 40-60 cm). La migration du phosphore dans les couches inférieures est observée dès la première année qui suit le début des épandages de lisier. A la fin des épandages, une diminution significative de C_p a lieu dans la couche de surface alors que dans les couches inférieures, C_p continue d'augmenter.

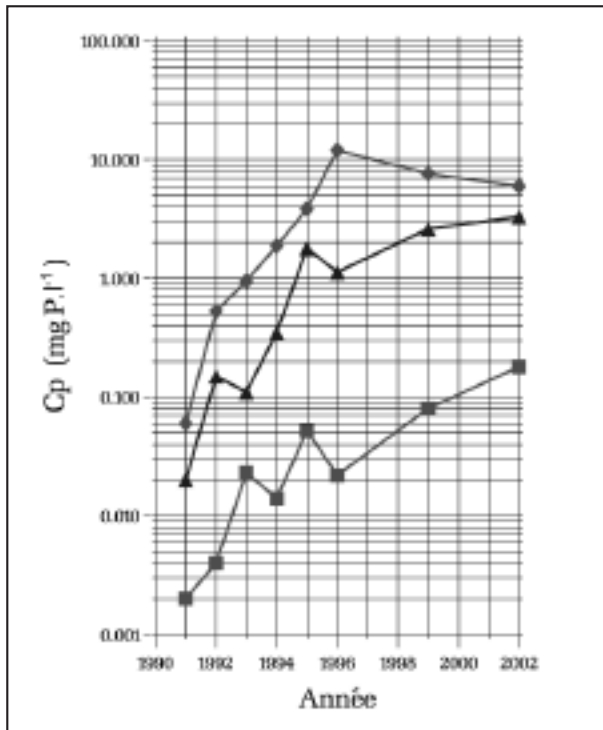
Une telle évolution de C_p dans la couche 0-20 cm est expliquée par la migration de phosphore en profondeur due à des processus comme :

- i) le déplacement gravitaire de la lame d'eau drainante dont la charge en P est en partie régulée par des réactions à l'interface solide-solution avec les sites associés aux constituants du sol,
- ii) des écoulements préférentiels (Simard *et al.*, 2000) dans la macroporosité, les galeries de vers de terre et le long des racines par exemple,
- iii) et également des redistributions de P le long du profil par l'activité des lombrics du sol...

En considérant le volume moyen d'eau drainée annuellement de 331 mm et en supposant que la concentration des ions phosphate dans les eaux drainées est correctement estimée par la concentration (C_p) des ions phosphate dans la solution de la suspension de sol ($1 \text{ g} : 10 \text{ ml}$), le calcul montre que le P transporté par le seul

Figure 1 - Evolution pluriannuelle de la concentration (C_p , mg $P\ l^{-1}$) des ions phosphate dans la solution d'une suspension de terre de 1 g dans 10 ml. Les échantillons ont été prélevés dans les couches 0-20 cm (◆), 20-40 cm (▲) et 40-60 cm (■) du dispositif Solépur entre 1991 et 2002.

Figure 1 - Time-course of the phosphate concentration (C_p , mg $P\ l^{-1}$) in solution of a 1g-to-10ml soil suspension. Soil samples were taken up from the 0-20 cm layer (◆), the 20-40 cm layer (▲) and the 40-60 cm (■) from the Solépur experiment from 1991 to 2002.



déplacement des ions phosphate de la lame drainante varie de quelques grammes de phosphore pour les valeurs les plus faibles de C_p (de l'ordre de 0,01 mg $P\ l^{-1}$) à près de 40 kg $P\ ha^{-1}an^{-1}$ pour la valeur la plus élevée de 12 mg $P\ l^{-1}$. La sortie d'ions P au-delà de la couche 0-20 cm, cumulée sur une période de 12 ans, estimée en multipliant la valeur de C_p de l'année par le volume moyen d'eau drainée, représente environ 210 kg $P\ ha^{-1}$. Le calcul fondé sur la différence de teneur en P total dans la couche 20-40 cm et une densité apparente de 1,3 montrait la migration d'environ 2600 kg $P\ ha^{-1}$. On est donc en droit de considérer dans ces situations d'apports massifs de lisier que la grande majorité du phosphore migre dans les horizons sous-jacents en suivant des écoulements préférentiels et/ou sous des formes de P autres que des espèces ioniques (composés organiques contenant du phosphore comme le phytate, P associé aux colloïdes...). Le développement des vers de terre sous apports de lisiers pourrait aussi largement participer à ce transfert.

Phosphore mobile de la phase solide

Le phosphore mobile en phase solide, susceptible de participer aux équilibres sol-solution, a été évalué en déterminant la quantité brute (Pr) d'ions phosphate transférés entre les phases solide et liquide de la suspension de terre au moyen du suivi de la dilution isotopique des ions phosphate radioactifs introduits dans la solution de suspension de terre à l'état stationnaire (Fardeau *et al.*, 1991).

Cinétique du transfert brut des ions P à l'interface solide-solution. Description et validation de la fonction $Pr = f(t)$

Deux échantillons de terre prélevés en 1999 ont été utilisés pour tester sur une période d'environ une semaine la validité de l'équation [3] décrivant la cinétique de transfert. La valeur de Pr augmente d'abord rapidement puis de plus en plus lentement avec la durée de dilution isotopique (figure 2). Les valeurs expérimentales sont précisément décrites par l'Eq. [3] en accord avec les travaux de Fardeau. Les paramètres Pr_{min} , quantité d'ions phosphate transférés en 1 minute entre les phases liquide et solide de la suspension de terre, et n, paramètre prenant en compte l'effet du temps sur le transfert des ions phosphate, sont présentés dans le tableau 3.

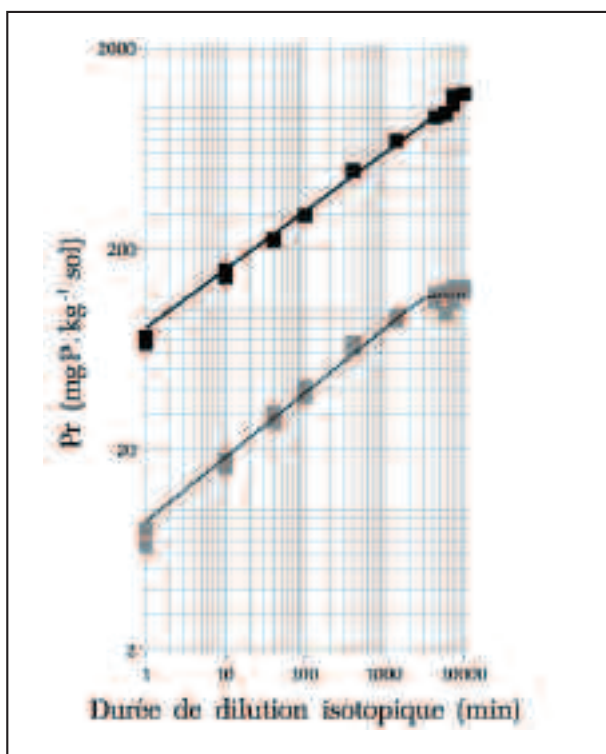
Pour l'échantillon qui n'a pas reçu de phosphore (Témoin, figure 2), l'équilibre isotopique est observé après 2-3 jours de dilution à l'état stationnaire. La valeur expérimentale d'équilibre de Pr est de 114 (± 15) mg $P\ kg^{-1}$ pour une quantité totale de 820 mg $P\ kg^{-1}$. Dans cet échantillon de terre, moins de 15 % du phosphore total du sol est donc susceptible de participer aux équilibres sol-solution pour les conditions opératoires décrites.

Après une semaine de dilution isotopique, la valeur de Pr pour l'échantillon B est de 1130 mg $P\ kg^{-1}$, soit 42 % des 2689 mg P total kg^{-1} . La cinétique présentée dans la figure 2 ne permet pas d'envisager de déterminer expérimentalement la valeur de Pr à l'équilibre isotopique et donc de connaître la part du phosphore apporté susceptible de participer à l'équilibre sol-solution, compte tenu à la fois de la courte 1/2 vie du ^{32}P , à savoir de 14,3 J, et de la lenteur des réactions au-delà d'une semaine.

Ainsi la quantité brute (Pr) d'ions phosphate ayant été transférés à l'interface sol-solution augmente d'abord très rapidement puis de plus en plus lentement avec la durée. Les valeurs expérimentales suivent une fonction puissance du temps dont les paramètres peuvent être déterminés sur des temps courts en ne réalisant que quelques prélèvements et analyses de la solution filtrée de la suspension de terre. Ce résultat a été observé depuis longtemps avec les ions phosphate (Fardeau *et al.*, 1985) mais aussi plus récemment avec les ions arsénates (Boisson, 1999). La conséquence pratique est qu'il suffit de quelques heures de dilution isotopique et de quelques mesures pour être en mesure de calculer très précisément la quantité d'ions phosphate transférés entre le sol et la solution pour des périodes de l'ordre de plusieurs jours, voire plusieurs semaines

Figure 2 - Quantité brute (Pr, mg P kg⁻¹) d'ions phosphate transférés entre les phase liquide et solide d'une suspension de terre (1g :10ml) en fonction de la durée du transfert (minutes) pour deux échantillons prélevés en 1999, l'un (parcelle B, ■) ayant reçu des apports massifs de lisier entre 1991 et 1995 et l'autre non traité (■). Pour chaque échantillon et chaque durée de dilution isotopique, il y a deux répétitions. La représentation en double échelles log10 permet de bien différencier et visualiser toutes les observations.

Figure 2 - Gross amount (Pr, mg P kg⁻¹) of phosphate ions transferred between solid and liquid phases of a soil suspension (1g :10ml) as a function of the time of transfer (t, minutes) for two soils sampled in 1999: one (■) was treated by pig manure applied heavily from 1991 to 1995 ; the other (■) do not received any phosphorus. All sampling time for the isotopic dilution was duplicated. The log- log-scales allow us to accurately visualize all data although there are 4 orders of magnitude in time and 3 orders of magnitude for Pr values.



(Fardeau, 1993). Ce type de fonction permet d'analyser l'effet du temps sur le transfert. L'accroissement de Pr est identique sur les intervalles [1,10 min], [10, 100 min], [100, 1000 minutes], [1000, 10000 minutes]... Il est évidemment plus rapide et plus simple de déterminer le paramétrage de la cinétique de Pr sur des temps courts (les premiers ordres de grandeurs) et de l'utiliser pour calculer la valeur

de Pr pour des durées plus longues pouvant aller jusqu'à un an (Fardeau, 1993).

Les paramètres Pr_{1min} et n ont alors été déterminés dans les échantillons de sol prélevés en 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1999 et 2002 en ne réalisant que trois échantillonnages de la suspension de sol après des durées de dilution isotopique de 1, 10 et 100 minutes. Nous ne présentons les résultats que pour les couches 0-20 cm et 20-40 cm compte tenu de l'incertitude sur le dosage colorimétrique des ions phosphate dans la couche 40-60 cm. On note des évolutions bien connues des paramètres Pr_{1min} et n avec Cp (Fardeau, 1993 ; Morel, 2002). Le paramètre Pr_{1min} augmente avec Cp (figure 1) et réciproquement diminue lorsque Cp diminue. Le paramètre n varie de façon inverse à Pr_{1min} : il diminue lorsque Cp augmente et augmente lorsque Cp diminue (tableau 4).

Caractérisation des propriétés du phosphore mobile d'un sol par utilisation de la fonction cinétique de Freundlich : Pr = f(Cp, t)

L'intégration de l'effet des deux variables, Cp et t (figure 3), pour décrire la dynamique de Pr est obtenue en utilisant la fonction cinétique de Freundlich (Eq. [3]) dont les paramètres v, w et p sont présentés dans le tableau 5. Les valeurs des paramètres situent ce sol comme étant fortement réactif vis-à-vis des ions phosphate par comparaison avec les autres types de sol agricoles rencontrés en France (tableau 6). En particulier, le paramètre v de ce sol limono-sableux acide a une valeur de 28,1 mg P kg⁻¹ soit une valeur supérieure à celle rencontrée dans beaucoup de sols français différents, pour lesquels cette valeur variait de 0,6 à 24,2 mg P kg⁻¹ en une minute. Cette forte réactivité intrinsèque aux propriétés physico-chimiques de la terre est encore accentuée par le fait que dans ce sol à la mise en place du dispositif, la valeur de Cp de 0,04 mg P l⁻¹, est à un niveau particulièrement faible par rapport à celui rencontré dans les sols agricoles souvent plus de 10 fois supérieur.

Les paramètres v, w et p de la fonction cinétique de Freundlich ne diffèrent pas significativement (P = 0,001) entre les deux couches de terre 0-20 cm et 20-40 cm. La similitude des propriétés physico-chimiques (tableau 2) impliquées dans les réactions des ions phosphate avec la phase solide, comme en particulier le pH et la teneur en argile, explique ce résultat.

Modification des propriétés de rétention des phosphates des terres sous l'influence des apports de lisier

A partir de la description précédente de la dynamique du P mobile du sol, plusieurs grandeurs peuvent être déduites pour étudier, analyser et caractériser par exemple les propriétés de rétention d'un sol vis-à-vis d'un apport d'ions phosphate ou encore la capacité du sol à tamponner la concentration dans la solution... Ainsi, deux grandeurs ont souvent été utilisées : le pouvoir fixateur (PF) et le pou-

Figure 3 - Dynamique de la quantité brute (Pr, mg P kg⁻¹) d'ions phosphate transférés entre les phases liquide et solide d'une suspension de terre (1g :10ml) en fonction de la concentration des ions phosphate dans la solution (Cp, mg P l⁻¹) et de la durée du transfert (t, en minutes) pour les échantillons traités avec des apports massifs de lisier. Les échantillons de terre ont été prélevés en 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 199 et 2002. Fig. haut : couche 0-20 cm ; Fig. bas : couche 20-40 cm.

Figure 3 - Dynamic of the gross amount (Pr, mg P kg⁻¹) of phosphate ions transferred between solid and liquid phases of a soil suspension (1g :10ml) as a function of the phosphate concentration in solution (Cp, mg P l⁻¹) and time (t, minutes) for soil samples treated by pig manure applied from 1991 to 1995. Soils were sampled in 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1999 and 2002. Fig. top : 0-20 cm layer; Fig. bottom : 20-40 cm layer. The symbols corresponded to the different years of soil sampling.

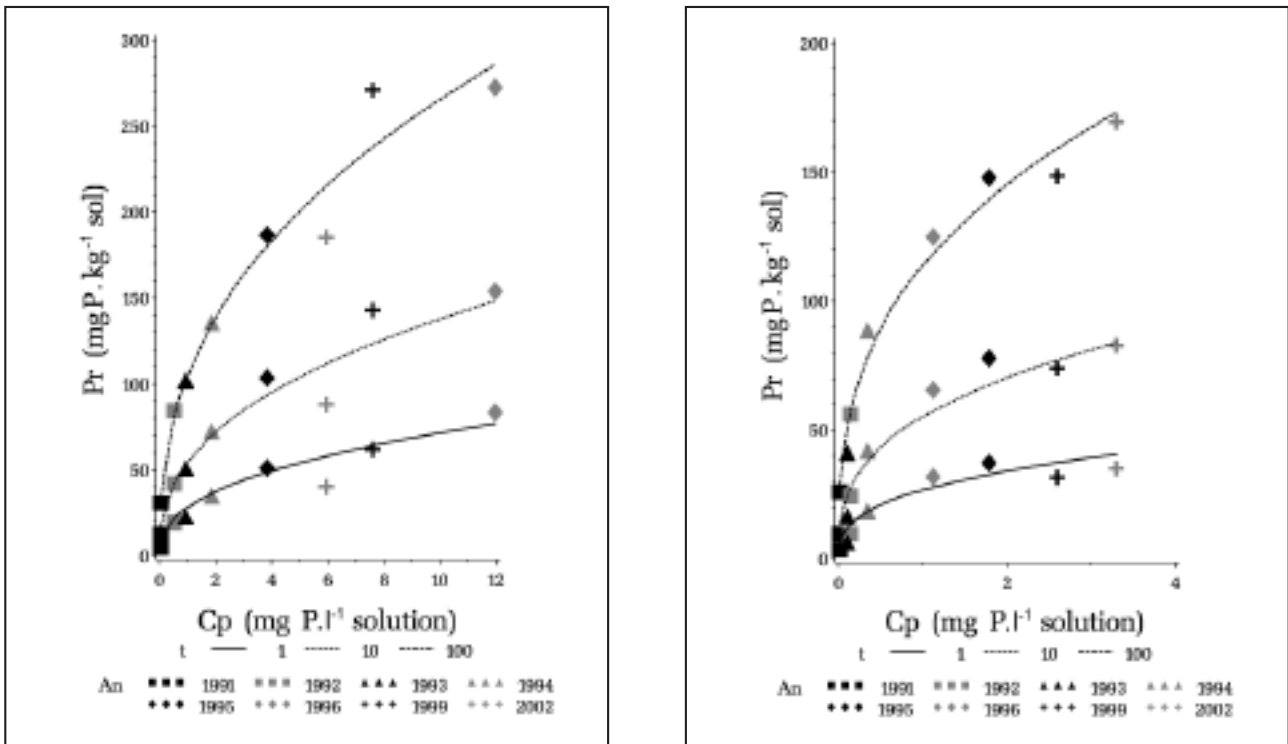


Tableau 3 - Concentration (Cp, mg P l⁻¹) des ions phosphate dans la solution d'une suspension de terre de 1 g et 10 ml et paramètres associés de la cinétique ($Pr=Pr_{1min} t^n$) du transfert brut (Pr, mg P kg⁻¹) des ions phosphate à l'interface solide-solution pour deux échantillons prélevés en 1999 (couche 0-20 cm), l'un (Lisier) ayant reçu des quantités massives de lisier de porc et l'autre (Témoin) rien. R² est la proportion de la variabilité prise en compte par cette fonction et Obs. est le nombre d'observations. Le nombre entre parenthèse est l'erreur standard du paramètre. Il y a deux répétitions pour chaque sol et durée d'échange isotopique.

Table 3 - Concentration (Cp, mg P l⁻¹) of P ions in solution of soil suspensions and corresponding parameters estimates of the kinetic equation ($Pr=Pr_{1min} t^n$) of the gross transfer (Pr, mg P kg⁻¹) of phosphate ions between soil and solution in suspensions for two samples taken up in 1999 (0-20 cm layer): one (Lisier) was taken up from a plot which received high amounts of pig manure; the other (Témoin) does not received anything. R² is the proportion of variability accounted for by the power function of time and Obs. is the number of observations. The value inside parenthesis is the standard error of the parameter. Data were duplicated.

Traitement	Cp	Pr _{1min}	n	R ²	Obs.
Témoin	0,041	8,73 (0,73)	0,32 (0,01)	0,991	12
Lisier	9,42	80,9 (6,2)	0,29 (0,01)	0,993	20

Tableau 4 - Paramètres de la fonction ($Pr=Pr_{1min} t^n$) décrivant la cinétique du transfert (Pr , mg P kg⁻¹) des ions phosphate entre les phases solide et liquide de terre en suspension. Pour une année donnée d'échantillonnage, la proportion de la variabilité prise en compte par cette fonction est supérieure à 0,99. Le nombre entre parenthèse est l'erreur standard du paramètre.

Table 4 - Parameters estimates of the kinetic ($Pr=Pr_{1min} t^n$) describing the transfer (Pr , mg P kg⁻¹) of phosphate ions between soil and solution in suspensions. The proportion of variability accounted for by the power function of time is greater than 0,99 for a given year of sampling. The value inside parenthesis is the standard error of the parameter.

Année échantillonnage	Couche 0-20 cm		Couche 20-40 cm	
	Pr1min	n	Pr1min	n
	mg P kg ⁻¹		mg P kg ⁻¹	
1991	5,1 (0,1)	0,39 (0,01)	3,7 (0,03)	0,42 (0,01)
1992	20,2 (0,7)	0,31 (0,01)	10,2 (0,4)	0,37 (0,01)
1993	24,2 (1,3)	0,32 (0,01)	6,6 (0,1)	0,40 (0,01)
1994	36,7 (1,8)	0,28 (0,01)	19,3 (0,6)	0,33 (0,01)
1995	53,9 (3,1)	0,27 (0,01)	39,0 (1,9)	0,29 (0,01)
1996	85,0 (1,8)	0,25 (0,01)	33,0 (1,2)	0,29 (0,01)
1999	68,4 (6,7)	0,30 (0,02)	34,3 (2,6)	0,32 (0,02)
2002	40,2 (3,1)	0,33 (0,01)	37,0 (4,2)	0,33 (0,03)

Tableau 5 - Paramètres de la fonction ($Pr=vCp^w t^p$) décrivant la dynamique du transfert (Pr , mg P kg⁻¹) des ions phosphate entre les phases solide et liquide de terre en suspension en fonction de la concentration (Cp , mg P l⁻¹) des ions phosphate en solution et de la durée du transfert (t , min). R^2 est la proportion de la variabilité prise en compte par cette fonction et Obs. est le nombre d'observations. Le nombre entre parenthèse est l'erreur standard du paramètre. Les deux jeux de paramètres des couches 0-20 cm et 20-40 cm ne sont pas significativement différents au seuil de probabilité de 0,001.

Table 5 - Parameters of the kinetic Freundlich equation, $Pr=vCp^w t^p$, describing the transfer (Pr , mg P kg⁻¹) of phosphate ions between liquid and solid phases in a 1g-to-10ml soil suspension as a function of the phosphate concentration (Cp , mg P l⁻¹) in solution and time of transfer (t , min). R^2 is the proportion of variability accounted for by the kinetic Freundlich equation and Obs. is the number of observations. The value inside parenthesis is the standard error of the parameter. The two sets of parameters for the 0-20 cm and 20-40 cm layers of soil do not vary significantly ($P=0,001$).

Couche (cm)	v	w	p	R ²	Obs.
0-20	28,1 (2,4)	0,41 (0,03)	0,28 (0,02)	0,97	24
20-40	26,6 (1,7)	0,36 (0,02)	0,32 (0,02)	0,98	24

voir tampon (PT) du sol vis-à-vis des ions phosphate en solution.

Le pouvoir fixateur (PF) d'un sol caractérise la perte de mobilité d'un apport de phosphore lorsque celui-ci est introduit dans le sol sous une forme initialement mobile. Dans les approches utilisant l'introduction d'une quantité R d'ions phosphate radioactifs, le pouvoir fixateur peut être évalué par le rapport de la radioactivité transférée sur la phase solide à la radioactivité totale R introduite soit :

$$PF = (R-r)/R \quad [5]$$

Où r est la quantité de radioactivité restant en solution (R-r est donc la quantité de radioactivité qui a quitté la solution pour la phase solide). L'équation [5] peut aussi s'écrire de la façon sui-

vant. Où r est la quantité de radioactivité restant en solution (R-r est donc la quantité de radioactivité qui a quitté la solution pour la phase solide). L'équation [5] peut aussi s'écrire de la façon suivante, en faisant appel à l'équation 2 qui rend compte du principe de dilution isotopique :

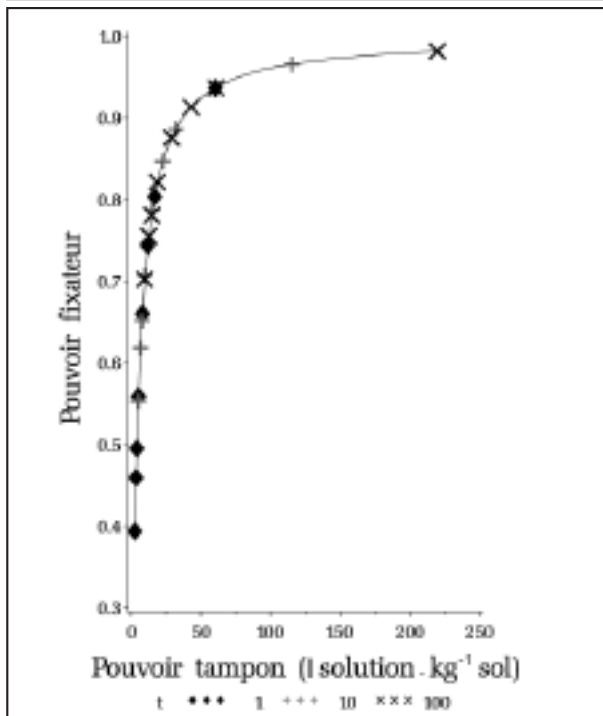
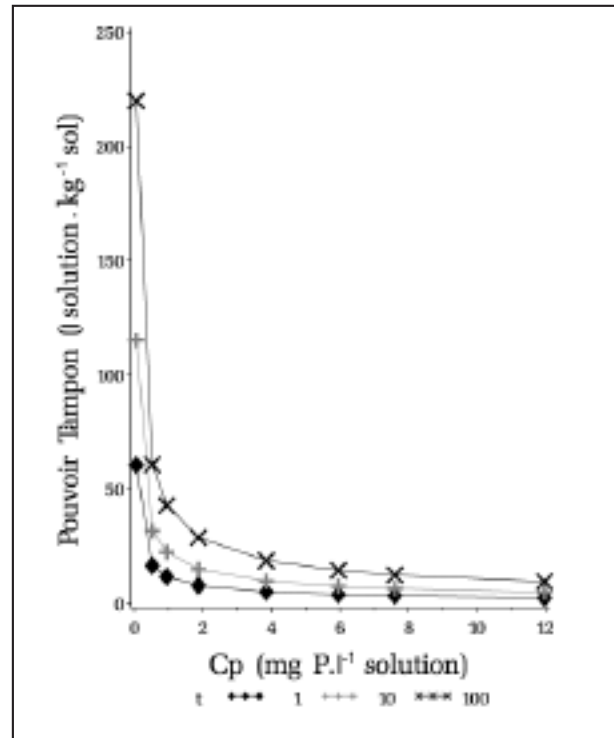
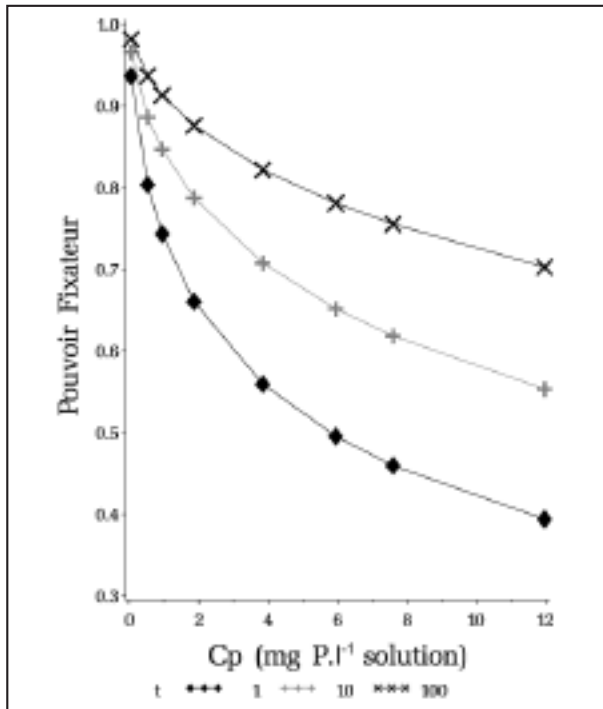
$$PF = Pr/(Qw + Pr) \quad [6]$$

Tel que définit, le PF est une grandeur sans dimension qui croît avec le temps et qui varie de 0 à 1.

Le pouvoir tampon (PT) du sol vis-à-vis des ions phosphate en solution est défini par la capacité de la terre à maintenir Cp constante, que ce soit en période d'apports ou de prélèvements. Ce faisant

Figure 4 - Pouvoir fixateur et pouvoir tampon du sol vis-à-vis des ions phosphate en fonction de la concentration de la concentration des ions phosphate dans la solution (C_p , mg P l⁻¹) et de la durée du transfert (t , en minutes) et relation entre le pouvoir fixateur et le pouvoir tampon. Les valeurs de C_p correspondent aux 8 valeurs obtenues entre 1991 et 2002. Le pouvoir fixateur et le pouvoir tampon ont été calculés à partir de la description du transfert des ions P à l'interface sol-solution (voir texte).

Figure 4 - Phosphate sorption and buffering capacity of soil in relation with the phosphate concentration in solution (C_p , mg P l⁻¹) and duration of transfer (t , minutes). Relation between phosphate sorption capacity and phosphate buffering capacity. The C_p values corresponded to the values determined from 1991 to 2002. Phosphate sorption capacity and phosphate buffering capacity were both calculated from the description of soil P mobility (see text).



il est obtenu en considérant la dérivée première de P_r par rapport à C_p (Morel, 2002), soit :

$$PT = \frac{\delta P_r}{\delta C_p} = \frac{\delta (v C_p^w t^p)}{\delta C_p} = v w C_p^{w-1} t^p \quad [7]$$

Le PT croît avec le temps et diminue lorsque C_p augmente, la valeur de w^{-1} étant négative. Il peut varier de 0 (pouvoir tampon nul) à des valeurs extrêmement élevées. Le PT a la dimension d'un volume apparent, l kg⁻¹ sol, c'est-à-dire le volume de solution que l'unité de masse de sol peut maintenir à une concentration donnée et après une certaine durée.

Le PT et le PF varient donc tous les deux avec la concentration des ions phosphate en solution et la durée du transfert (figure 4) : ils diminuent quand C_p augmente pour une durée donnée et augmentent avec la durée pour un niveau donné de C_p . Les deux grandeurs PT et PF sont mathématiquement liées puisque obtenues à partir de la même description de base de la dynamique du transfert des ions phosphate à l'interface sol-solution (figure 4). Les conclusions relatives à l'une des deux grandeurs sont donc également vraies pour l'autre. Par exemple, si on considère à des fins d'analyse une valeur particulière du PF, par exemple, la valeur prise après minu-

Tableau 6 - Paramètres de la fonction ($Pr=vCp^w t^p$) décrivant la dynamique du transfert (Pr , mg P kg⁻¹) des ions phosphate entre le sol et la solution en suspension en fonction de la concentration (Cp , mg P l⁻¹) des ions phosphate en solution et de la durée du transfert (t , min) pour différents types de sols français, cultivés de longue date sous grandes cultures. Valeurs calculées avec les équations 6 et 7 du pouvoir fixateur (PF) et du pouvoir tampon (PT) du sol vis-à-vis des ions phosphate en considérant une durée de transfert de un jour (1j) et une valeur de Cp de 0,2 mg P l⁻¹ (d'après Morel, 2002).

Table 6 - Parameters of the kinetic Freundlich equation, $Pr=vCp^w t^p$, describing the transfer (Pr , mg P kg⁻¹) of phosphate ions between soil and solution in suspension as a function of the phosphate concentration (Cp , mg P l⁻¹) in solution and time of transfer (t , min) in different French soil types cropped for decades. The values of soil phosphate sorbing and buffering capacities were calculated using equations 6 and 7, respectively, and giving to time the duration of one day and to Cp the value of 0,2 mg P l⁻¹ (from Morel, 2002).

Type de sol	v	w	p	PT(1j, 0,2) l kg ⁻¹	PF(1j, 0,2) sans dimension
Podzol landais sableux (région Bordeaux)	0,60	0,40	0,45	16,6	0,81
Limon de la Brie (région Châlons/Marne)	16,2	0,39	0,25	103,9	0,96
Limon argileux de la Beauce (région de Blois)	15,7	0,57	0,26	118,4	0,95
Limon argileux de la Beauce (région de Blois)	18,0	0,47	0,24	113,7	0,96
Limon argileux du Bassin Parisien (Yvelynes)	20,1	0,575	0,20	98,1	0,94
Terre de Craie (région Champagne)	20,8	0,55	0,32	241,9	0,98
Dispositif Solépur	28,1	0,41	0,28	228,2	0,98

P l⁻¹. Cette évolution, qui serait exactement similaire en utilisant un autre indicateur du PF, traduit la saturation progressive mais rapide des sites réactionnels de la phase solide avec les ions phosphate, voire d'autres anions, apportés avec le lisier pendant la période allant de mars 1991 à octobre 1995, puis de leur lente désaturation avec la sortie de P vers la couche sous-jacente. Dans la couche de sol 20-40 cm, la valeur du PF après 1 minute diminue de 0,98 à 0,56 (le PF baisse) quand Cp passe de 0,01 à 3,7 mg P l⁻¹.

De la même façon, il est possible de suivre l'évolution du PT dans la couche 0-20 cm en utilisant une valeur particulière du PT, par exemple celle obtenue après une minute de transfert. Le calcul avec l'Eq. [8] et les paramètres présentés dans le tableau 5 donne 76 l kg⁻¹ en 1991 quand Cp vaut 0,041 mg P l⁻¹, 2 l kg⁻¹ en 1996 quand Cp est de 12,0 mg P l⁻¹ puis 3 l kg⁻¹ en 2002 pour Cp valant 6,8 mg P l⁻¹.

La mobilité du phosphore dépend en particulier de la nature et des propriétés des constituants du sol comme les argiles minéralogiques, les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, le carbonate de calcium et de la matière organique du sol (Robert, 1996). Pour situer la dynamique du P mobile dans la terre du dispositif Solépur par rapport aux grands types de terres cultivées en France, le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich et les grandeurs dérivées, comme le pouvoir fixateur et le pouvoir tampon de la phase solide vis-à-vis des ions phosphate, sont présentés dans le tableau 6. Ce tableau souligne que la terre du dispositif expérimental Solépur a une réactivité vis-à-vis des ions phosphate parmi les plus élevées ce qui se traduit à la fois par un PT et un PF sou-

vent supérieurs aux autres types de terres. Les conséquences de cette dynamique sont d'une part que la valeur critique de Cp , i.e. la valeur de Cp correspondant à l'optimum de rendement d'une culture donnée, sera plus faible que dans la majorité des sols cultivés et que les variations pluriannuelles de Cp par unité de bilan des entrées et des sorties de P seront extrêmement tamponnées (Morel, 2002).

Evolution pluriannuelle de la concentration du P drainé à 80 cm de profondeur

Le volume d'eau drainée à 80 cm est en moyenne de 331 mm sur la période 1991-2002. Il varie de 165 mm en 1993 à 437 mm en 2000. La concentration de P total dans les eaux de drainage à 80 cm de profondeur est très généralement de l'ordre de 0,01 à 0,02 mg P l⁻¹, valeurs proches du seuil de détection de la méthode colorimétrique au molybdate et acide ascorbique. Ces valeurs sont d'ailleurs inférieures au seuil de 0,05 mg P l⁻¹, cité par Barroin (1992) à partir duquel il est possible d'observer le phénomène d'eutrophisation du milieu aquatique. Sur la période 1991-2002, la quantité moyenne de P drainé est inférieure à 0,1 kg P ha⁻¹ an⁻¹. Cette valeur est faible et similaire à d'autres valeurs obtenues dans des contextes agro-pédo-climatiques différents. Ainsi, dans un podzol sableux organique des Landes de Gascogne (pluviométrie moyenne : 922 mm) sous culture de maïs irriguée (304 mm) où le volume d'eau drainée était de 637 mm an⁻¹ en moyenne entre 1972 et 1979, le transfert de P par lessivage était en moyenne de 0,15 kg P ha⁻¹ an⁻¹ (Juste *et al.*, 1982). De même, Simon et Le Corre (1989) rapportent, dans un dispositif de cases lysimétriques situé à l'INRA de Quimper, une quantité moyenne de P drainé inférieure à 0,1 kg P

ha⁻¹ an⁻¹ dans une terre sur substrat granitique cultivée en monoculture annuelle de maïs entre 1969 et 1981 et recevant une culture dérobée de ray-grass d'Italie de 1973 à 1981 alors que les conditions climatiques sont de type océanique (précipitations annuelles de 1 040 mm et 570 mm d'eau drainée sous culture).

Cependant, l'évolution de la solubilité et de la mobilité du phosphore le long du profil (0-60 cm) étudié de 1991 à 2000 (figure 1, tableau 4) montre une lente mais constante migration en profondeur de phosphore qui nous laisse à penser que la concentration du phosphore dans les eaux drainées devrait prochainement augmenter significativement et pour de nombreuses années. La concentration des ions P dans la solution de suspension de terre de la couche 40-60 cm, amendée en surface par des apports massifs de lisier, était de 0,2 mg P l⁻¹ en 2000 c'est-à-dire à un niveau susceptible de déclencher le processus d'eutrophisation des eaux de surface (Barroin, 1992) chaque fois que ces eaux rejoindront des ruisseaux et rivières. Il est néanmoins probable que la contribution du phosphore véhiculé par les eaux drainées restera inférieure à la contribution du phosphore apporté aux eaux de surface par ruissellement et érosion qui véhiculent des particules organiques et/ou minérales particulièrement chargées de phosphore après les épandages de lisier.

CONCLUSIONS

Douze années après le début des épandages massifs de lisier, qui ont apporté presque 8 000 kg ha⁻¹ de phosphore total sur la période 1991 à 1995, la quantité de P drainé à 80 cm est faible et toujours invariante au cours du temps. Cependant, l'analyse de la solubilité et de la mobilité du P sur le profil 0-60 cm de sol montre que lentement mais inexorablement, des quantités significatives de phosphore migrent de la couche 0-20 cm de sol à celles de 20-40 cm et de 40-60 cm. Ce transport en profondeur se poursuit même longtemps après l'arrêt complet des épandages de lisier en surface.

L'explication de la lenteur de cette migration réside dans la réactivité initiale de ce sol vis-à-vis des ions phosphate qui était particulièrement élevée sur la totalité de l'épaisseur 0-80 cm de sol. Le dispositif a été implanté sur un site naturel n'ayant probablement jamais reçu dans le passé de fertilisation. La totalité de l'épaisseur de sol était capable de retenir des quantités importantes de phosphore, donc de ralentir considérablement la lixiviation et de préserver ainsi à la sortie une valeur de concentration de phosphore total dans les eaux de drainage très faible. Mais la migration de phosphore vers la profondeur en particulier avec la lame d'eau drainante, quoique lente, est une réalité inexorable et peut représenter annuellement plusieurs dizaines de kilogrammes de phosphore à l'hectare. Il est prévisible que les sorties de P par drainage à 80 cm augmenteront nettement prochainement et que cette tendance durera pendant de très nombreuses années.

menteront nettement prochainement et que cette tendance durera pendant de très nombreuses années.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient chaleureusement M. Eric MARTIN (INRA-Bordeaux) pour sa contribution à la réalisation de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR, 1997 - Qualité de l'eau. Dosage du phosphore. Norme européenne NF EN 1189. Edition : Association Française de Normalisation (Afnor), Paris.
- Aurousseau P., 2001 - Le phosphore dans les sols. Conseil scientifique régional de l'environnement en Bretagne. <http://viviane.roazhon.inra.fr/spanum/diagnostic/phosphore/phospho1.htm>
- Bahman E., Binford G.D. et Baltensperger D.D., 1996 - Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *J. Environ. Qual.*, 25 : pp. 1339-1343.
- Barnett G.M., 1994 - Phosphorus forms in animal manure. *Bioresource Technology*, 49 : pp. 139-147.
- Barroin G., 1992. Dégradation et réhabilitation des eaux de surface chargées en phosphate. *Les Dossiers de la Cellule Environnement de l'INRA*, 25 : pp. 145-159.
- Béline F., Daumer M.L., Guiziou F., 2003 - Traitement biologique aérobie du lisier de porcs : performances des systèmes de séparation de phases caractéristiques des co-produits. *Ingénieries*, 34 : pp. 35-33.
- Boisson J., 1999 - Réhabilitation des sols pollués en éléments traces par des amendements minéraux. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. Spécialité : Sciences Agronomiques. 187 p.
- Coppenet M., Golven J., Simon J.-C., Le Corre L. et Le Roy M., 1993 - Evolution chimique des sols en exploitation d'élevage intensif : exemple du Finistère. *Agronomie*, 13 : pp. 77-83.
- Fardeau J.-C., 1993 - Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*, 13 : pp. 317-331.
- Fardeau J.-C. et Jappé J., 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes : extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. *CR Acad. Agric. Sc. Paris*, t 282, Série D, 8 : pp. 1137-1140.
- Fardeau J.-C., Morel C. et Jappe J., 1985 - Cinétique d'échange des ions phosphate dans les systèmes sol-solution. Vérification expérimentale de l'équation théorique. *CR Acad. Agric. Sc. Paris*, t 300, Série III, 8 : pp. 371-376.
- Fardeau J.-C., Morel C. et Boniface R., 1991 - Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol : paramètres caractéristiques. *Agronomie*, 11 : pp. 787-797.
- Fardeau J.-C. et Martinez J., 1996 - Epandages de lisier : conséquence sur le phosphore biodisponible et sur la concentration de quelques cations dans la solution du sol. *Agronomie*, 16 : pp. 153-166.
- Hesketh N. and P.C. Brookes, 2000. Development of an indicator for risk of phosphorus leaching. *J. Environ. Qual.* 29 : pp. 105-110.
- Ifremer, 2001. L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France. Rapport IFREMER DEL/EC/01.02 pour la commission européenne-DG. ENV. B1 (Coord. A. Menesguen).
- ITCF-IE-ITAVI-ITP, 2001. Fertiliser avec les engrais de ferme. 104 p. ISBN 2.86492.441.2.
- Juste C., Tauzin J., Dureau P., et Courpron C., 1982 - Exportation d'éléments fertilisants par lessivage en sol sableux des Landes de Gascogne. Résultats de 8 années d'observations en cases lysimétriques. *Agronomie* 2 : 91-98.
- Lacaze J.-C., 1995 - L'eutrophisation des eaux marines et continentales. *Ellipses*

- (éditions) Paris, 191 p.
- Levasseur P., 1998. Composition des lisiers de porc, facteur de variation et méthodes d'évaluation. *Techni-porc* 21 : pp. 19-26.
- Lienweber P., Lünsmann F. et Eckhardt U., 1997 - Phosphorus sorption capacities and saturation of soils in two regions with different livestock densities in Northwest Germany. *Soil Use management* 13 : pp. 82-89.
- Martinez J., 1997 - Solepur: a soil treatment process for pig slurry with subsequent denitrification of drainage water. *J. Agric. Engng Res.*, 66 : pp. 51-62.
- Martinez J. et Peu P., 2000a - Evolution de la composition chimique des eaux de drainage dans un système d'épuration du lisier par le sol. *La Houille Blanche*, 6 : pp. 61-66.
- Martinez J. and Peu P., 2000b - Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use Management*, 16 : pp. 100-107.
- Morel C., 2002 - Caractérisation de la phytodisponibilité du P du sol par la modélisation du transfert des ions phosphate entre le sol et la solution. Document présenté pour obtenir l'Habilitation à Diriger des Recherches. INPL-ENSAIA Nancy. 80p. téléchargeable sur le site <http://www.bordeaux.inra.fr/tcem/>.
- Morel C., Tiessen H., Moir J.O. et Stewart J.W.B., 1994 - Phosphorus transformations and availability under cropping and fertilizer assessed by isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58 : pp. 1439-1445.
- Morel C., Tunney H., Plénet D. et Pellerin S., 2000 - Transfer of phosphate ion between soil and solution. *Perspectives in soil testing. J. Environ. Qual.*, 29 : pp. 50-59.
- Pellerin S., Morel C., Schneider A., Mollier A., Denoroy P. et Jordan-Meille L., 2001. Transfert sol-plante des éléments minéraux : avancées des connaissances et perspectives d'application. pp. 129-140. *In: Les Nouveaux défis de la fertilisation raisonnée*. Eds G. Thévenet et A. Joubert, St-François, Blois, France. Congrès GEMAS-COMIFER.
- Robert M., 1996 - Le sol interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Ed. Masson, Paris.
- SAS Institute, 2002 - SAS user's guide: Statistics. Ver. 8.1 ed. SAS Inst., Cary NC, USA.
- Schneider A. et Morel C., 2000 - Relationship between the isotopically exchangeable and resin-extractable phosphate of deficient to heavily fertilized soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 51 : pp. 709-715.
- Sharpley, A.N. and Smith S.J., 1995 - Nitrogen and phosphorus forms in soils receiving manure. *Soil Sci.* 159 : pp. 253-258.
- Simard R.R., Beauchemin S., Haygarth P.M., 2000 - Potential for preferential pathway of phosphorus transport. *J. Environ. Qual.*, 29 : pp. 97 -104.
- Simon J.-C. et Le Corre L., 1989 - Lessivage d'éléments minéraux autres que l'azote en monoculture de maïs, en sol granitique du Finistère. *Fourrages*, 118 : pp. 127-148.
- Smith K.A., Chalmers A.G., Chambers B.J. et Christie P., 1998 - Organic manure phosphorus accumulation, mobility and management. *Soil Use Management* 14 : pp. 154-159.
- Veldhoven P.P. et Manaerts G.P., 1987 - Inorganic and organic phosphate measurements in the nanomolar range. *Anal. Biochem.* 161 : pp. 45-48
- Vertes F., Walter C., Lemerrier B., Cluzeau D. et Chaussod R., 2002 - Variabilité régionale et observatoire de la qualité des sols. pp. 113-127. *In: Programme de recherche GESSOL, Fonctions environnementales des sols, Rapport final*, Walter C., Chaussod R., Cluzeau D., Curmi P., Hallaire V. (Eds), INRA-ENSAR UMR SAS, INRA Dijon-CMSE, CNRS Université Rennes 1 UMR Ecobi. Ministère de l'Ecologie et du Développement durable. Paris.

