



CONVENTIONS  
SCIENCES DE LA VIE  
AGROPÉDOLOGIE

N° 41

1997

Étude au laboratoire de la rétention du  
phosphore dans les sols ferrallitiques  
ferritiques du sud de la Grande Terre

Igor DUBUS

Convention Province Sud / ORSTOM  
N° 294-PVF/DDR notifiée le 5 novembre 1996  
Avenant n° 1 du 5/11/1996

CONVENTION  
SCIENCES DE LA VIE  
AGROPÉDOLOGIE

N° 41

1997

Étude au laboratoire de la rétention du phosphore  
dans les sols ferrallitiques ferritiques du sud de la  
Grande Terre

Igor DUBUS

Convention Province Sud / ORSTOM  
N° 294-PVF/DDR notifiée le 5 novembre 1996  
Avenant n°1 du 5/11/1996



L'INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION

CENTRE DE NOUMÉA

© ORSTOM, Nouméa, 1997

/Dubus, I.

Étude au laboratoire de la rétention du phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques  
du sud de la Grande Terre

Nouméa : ORSTOM. juillet 1997. 53 p.  
*Conv. Scie Vie ; Agropédol. ; 41*

SOL FERRALLITIQUE FERRITIQUE ; PHOSPHORE ; OXYDES ET HYDROXYDES DE FER ET  
D'ALUMINIUM ; SORPTION ; ADSORPTION ; DESORPTION ; CINETIQUE ; ISOTHERME /  
NOUVELLE CALEDONIE

Imprimé par le Centre ORSTOM  
Juillet 1997



## Résumé

Ce rapport présente les résultats obtenus lors des expériences en laboratoire menées dans le cadre de l'étude de la fixation du phosphore dans les sols ferralitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie. Les expériences ont consisté à déterminer l'état d'équilibre obtenu en mettant en présence une faible masse de sol et une solution de phosphore (expériences "en batch").

L'établissement des isothermes d'adsorption a montré que les sols oxydiques du Sud présentent une très forte capacité de rétention du phosphore. Outre des paramètres d'adsorption élevés comparés à la littérature, la fixation du phosphore est rapide et pourrait être irréversible. La rétention du phosphore augmente avec la profondeur au sein des profils étudiés. Ces variations semblent liées aux variations des teneurs des composés amorphe et cristallisé de l'aluminium et, dans une moindre mesure, du fer. Les horizons de surface présentent généralement une fixation du phosphore moindre, qui est due à la présence de matière organique. Cet effet de la matière organique pourrait n'être toutefois que transitoire. Il mériterait d'être approfondi par des études complémentaires en serre ou au champ.

Les caractéristiques de rétention du phosphore mises en évidence dans cette étude font des sols oxydiques du Sud des objets de recherche tout à fait exceptionnels et originaux.



## Avant-Propos

La capacité de rétention extrêmement élevée du phosphore par les oxydes métalliques du sol est un des problèmes majeurs rencontrés dans ce type de sol. Cette fixation induit une réduction de la fertilité des sols en limitant fortement la biodisponibilité du phosphore pour les cultures. Ce document a donc pour objectif d'analyser, par des expériences menées au laboratoire, la capacité de rétention du phosphore par les sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie afin de fournir des éléments de réflexion sur les moyens de réduire ce problème..

Ces recherches ont été conduites au titre de l'avenant 1 de la convention de recherche entre la Province Sud et l'ORSTOM pour "**l'Étude de l'influence sur le comportement des plantes cultivées des contraintes chimiques et physiques des sols dérivés des massifs ultrabasiques**".

Les analyses chimiques ont été réalisées par l'Unité de Recherches et d'Analyses (URA° du CIRAD-Montpellier sous la responsabilité de M. SZWARC et par les personnels du Laboratoire Commun d'Analyse de l'ORSTOM-Nouméa sous la responsabilité de J.L. Duprey.

La duplication de ce rapport a été confiée à l'atelier de reprographie du Centre ORSTOM de Nouméa (responsable : J.P. Mermoud).



**Etude au laboratoire de la rétention du phosphore  
dans les sols ferrallitiques ferritiques  
du Sud de la Grande Terre**

<b>Résumé.....</b>	<b>1</b>
<b>Avant-Propos.....</b>	<b>3</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>9</b>
<i>Intérêts de l'étude du transfert des molécules dans l'écosystème agricole</i>	9
<i>Echelle d'approche des phénomènes et variabilité</i>	9
<i>Problématique de l'étude du comportement du phosphore dans les sols</i>	10
<i>Le phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle Calédonie</i>	11
<b>I. Caractérisation de la rétention du phosphore dans les sols du Sud : établissement des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>12</b>
<b>A. Site et méthode d'étude.....</b>	<b>12</b>
A.1. Le site expérimental de Ouénarou.....	12
A.2. Caractérisation de l'adsorption.....	15
A.2.1. Choix de la méthode d'étude.....	15
A.2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption.....	18
A.3. Modélisation des résultats.....	18
<b>B. Résultats et discussion.....</b>	<b>19</b>
B.1. Examen des résultats des analyses de sols.....	19
B.2. Description des isothermes d'adsorption.....	21
B.3. Modélisation et interprétation des isothermes d'adsorption.....	23
B.3.1. Valeurs des paramètres caractéristiques.....	23
B.3.2. Variation de la rétention au sein des profils.....	23
B.3.3. Mise en relation de la rétention et des caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols.....	23
<b>C. En résumé.....</b>	<b>31</b>

<b>II. Etude la cinétique de fixation du phosphore dans les sols du Sud.....</b>	<b>34</b>
<b>A. Matériel et méthodes.....</b>	<b>34</b>
A.1. Sols utilisés.....	34
A.2. Construction des cinétiques d'adsorption.....	34
<b>B. Résultats et discussion.....</b>	<b>35</b>
<b>C. En résumé.....</b>	<b>39</b>
<b>III. Etude de la désorption du phosphore fixé sur les sols ferralitiques du Sud.....</b>	<b>40</b>
<b>A. Matériel et méthodes.....</b>	<b>40</b>
A.1. Sols.....	40
A.2. Protocole expérimental.....	40
<b>B. Résultats et discussion.....</b>	<b>41</b>
B.1. Isothermes de désorption.....	41
B.2. Evolution des quantités désorbées.....	41
<b>C. En Résumé.....</b>	<b>45</b>
<b>IV. Conclusions des études au laboratoire menées sur la rétention du phosphore dans les sols ferralitiques ferritiques du Sud de la Grande Terre.....</b>	<b>45</b>
<b>V. Amendements phosphatés et fixation du phosphore.....</b>	<b>46</b>
<b>A. Apports de phosphore et amélioration de son efficience.....</b>	<b>46</b>
A.1. Relèvement du pH par apport de carbonate de calcium.....	46
A.2. Apports de phosphore en bandes.....	47
A.3. Utilisation de formes de phosphore autres que les engrais inorganiques solubles...	48
A.3.1. Apports de Phosphate Rock.....	48
A.3.2. Apports de phosphore sous forme organique.....	48
<b>B. Apports de phosphore et capacité des plantes à absorber le phosphore.....</b>	<b>49</b>

<b>C. Effets néfastes pouvant être engendrés par des apports massifs de phosphore.....</b>	<b>49</b>
C.1. Abaissement du point de charge nulle.....	49
C.2. Augmentation de la mobilité des éléments traces.....	49
C.3. Eutrophication des eaux de surface .....	49
<b>Références citées.....</b>	<b>51</b>



**Etude au laboratoire de la rétention du phosphore  
dans les sols ferralitiques ferritiques  
du Sud de la Grande Terre**

*Intérêts de l'étude du transfert des molécules dans l'écosystème agricole*

L'étude du transfert des molécules minérales ou organiques dans les écosystèmes relève d'un double intérêt scientifique. Longtemps limitées à la connaissance de la disponibilité des éléments fertilisants pour les peuplements cultivés, les recherches menées dans ce domaine contribuent maintenant largement à la caractérisation et à la prévision des pollutions des sols et des eaux.

Dès l'après-guerre, la recherche de l'augmentation, puis de la maximisation de la production agricole, a amené les agronomes à s'intéresser de près à l'alimentation des plantes en nutriments, et de là, à la dynamique de ces éléments dans les sols. Ces études sont toujours particulièrement importantes pour les écosystèmes susceptibles de présenter des carences ou au contraire, des toxicités en certains éléments. Les recherches dans ce domaine sont passées récemment d'une optique de compréhension (établissement dans le détail des cycles bio-géochimiques de divers éléments) à une optique de modélisation et de prévision.

Le second intérêt de ces recherches est d'ordre environnemental. Les sources de pollution d'origine agricole sont nombreuses et les mécanismes impliqués variés : lixiviation et pollution des eaux souterraines et superficielles par l'ion nitrate, eutrophisation des eaux stagnantes par apport de phosphore par ruissellement, accumulation de métaux de transition dans les sols pouvant induire des intoxications des populations végétales et animales, pollution des eaux souterraines et superficielles par lixiviation de produits organiques de synthèse, etc. Il existe donc actuellement une forte demande pour une compréhension approfondie des mécanismes de transfert des polluants à travers les couches pédologiques et géologiques, pouvant amener à une évaluation du risque de pollution.

*Echelle d'approche des phénomènes et variabilité*

Les études sur les phénomènes de transport des polluants dans les sols peuvent être réalisées par différentes méthodes se distinguant par leur fidélité à la réalité terrain, par la variabilité qu'elles engendrent, et par leur degré d'artificialisation.

- **Les études de transfert menées *in situ* au champ** possèdent l'avantage d'être menées le plus près possible des conditions naturelles. Elles sont généralement basées sur les suivis des caractéristiques microclimatiques (station climatologique permettant de quantifier les précipitations et l'évapotranspiration

potentielle). des caractéristiques hydrodynamiques (tensiomètres, appareillage TDR ou sonde à neutrons) et des caractéristiques chimiques locales (lysimètres, bougies poreuses). Le principal inconvénient de cette démarche est la très forte variabilité induite par les mesures, l'écosystème « champ » étant affecté par des variations conséquentes de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques dans l'espace et dans le temps.

• **les études de transfert menées au laboratoire** se font en conditions contrôlées (température, humidité), ce qui limite la variabilité des observations effectuées. La faible échelle d'étude peut dans certains cas permettre d'individualiser les processus impliqués dans les phénomènes de transport d'une molécule.

⇒ **les expériences sur colonnes de sol** peuvent être pratiquées soit sur des échantillons de sol intacts pour lesquels on tente de conserver les caractéristiques de texture et de structure, soit sur des échantillons remaniés. La première méthode permet de se rapprocher des conditions du champ tout en maîtrisant les caractéristiques d'ambiance des échantillons. La seconde permet de diminuer la variabilité liée à l'hétérogénéité des échantillons. L'étude du transfert de molécules par ces méthodes englobe différents processus élémentaires (convection, dispersion, adsorption, dégradation, transformation), qu'il est possible d'individualiser grâce à des expériences complémentaires.

⇒ **les expériences en batch** consistent en la détermination des caractéristiques de rétention d'une molécule de sol sur une unité élémentaire de sol. On étudie à cet effet les équilibres de cette molécule entre les phases solide et liquide. Les principaux phénomènes impliqués dans la rétention d'une molécule sur des particules de sol sont la précipitation, l'adsorption, la fixation chimique et le partage (Sanyal et al., 1993 ; Benoit, 1994). Ces études fines et rapides possèdent une répétabilité certaine et peuvent permettre de mettre en évidence des mécanismes de fixation des molécules sur les particules de sol.

### ***Problématique de l'étude du comportement du phosphore dans les sols***

D'un point de vue environnemental, le phosphore est le principal responsable du phénomène d'eutrophisation des eaux libres à faible circulation (lacs, étangs, certaines rivières). Contrairement aux autres nutriments majeurs que sont le nitrate et le potassium, le phosphore a tendance à fortement s'insolubiliser dans la plupart des sols, ce qui évite tout départ de phosphore soluble par lixiviation. En revanche, l'entraînement par les eaux de ruissellement ou par érosion éolienne de fines particules de sol riches en phosphore conduit à un enrichissement nutritif des eaux peu agitées. On assiste alors à la prolifération de certains organismes, notamment d'algues vertes, qui prélèvent tout l'oxygène dissous et engendrent un état d'anoxie (Sharpley, 1995).

D'un point de vue agronomique, le phosphore possède un comportement tout particulier comparé aux autres éléments fertilisants. Des apports de phosphore, même s'ils sont effectués régulièrement et de manière conséquente, ne permettent pas forcément à la plante de bénéficier d'un apport phosphorique suffisant dans certains types de sols. En effet, l'élément phosphaté est généralement fortement immobilisé par les oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Ces composés soustraient le phosphore à la solution du sol,

qui passe d'une forme soluble donc facilement assimilable par les plantes à une forme moins soluble voire insoluble. peu disponible. On parle de rétrogradation.

### *Le phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle Calédonie*

Les sols oxydiques du Sud de la Grande Terre sont classés dans les sols ferrallitiques ferritiques selon la classification française (C.P.C.S., 1967), dans les ferrallisols selon le référentiel pédologique français (R.P.F., 1990), dans les Acrorthox selon la Soil Taxonomy (USDA, 1960) et dans les acric Ferrallisols selon la classification FAO (FAO-UNESCO, 1974). Ils représentent le stade ultime de l'altération de roches ultramafiques. Les argiles minéralogiques ont été totalement altérées et les produits finaux de cette altération sont des sesquioxydes de fer ou d'aluminium. Ceci leur confère des caractéristiques très particulières avec notamment une pauvreté chimique marquée et une très forte capacité d'adsorption du phosphore, à tel point que peu de plantes peuvent se développer spontanément sur certains de ces sols. Des carences en silice et des toxicités en nickel y sont par ailleurs présentes. Les potentialités de ces sols à l'état naturel sont donc très limitées (Latham et al., 1978).

Des reboisements sur massifs miniers et en plaine, et le développement de cultures à forte valeur ajoutée en plaine et bas de pente (maraîchage et arboriculture fruitière) ont toutefois été envisagés. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'apporter des amendements calcique (calcaire broyé ou gypse), pour tenter de réduire l'acidité ou le déséquilibre calco-magnésien, et phosphaté pour contrecarrer l'effet de la fixation du phosphore, et enfin de fertiliser selon les besoins de la plante. Dans le cadre d'une production agricole, des apports massifs initiaux de phosphore ne suffisent pas à assurer une production correcte sur plusieurs années, contrairement à la situation européenne (Arnold et Shepherd, 1990) et un apport annuel conséquent est fortement recommandé. Alors que les doses annuelles épandues en Europe dans le cadre d'expériences sur les arrières effets d'épandages de phosphore s'étalent de 10 à 90 kg P par ha (Bhogal et al., 1996 ; Machacek, 1996), les doses utilisées dans l'expérimentation au champ de l'équipe d'Agropédologie de l'ORSTOM Nouméa varient de 450 à 2600 kg par ha (Bonzon et al., 1995).

La nécessité de mettre en culture des surfaces croissantes de sol et d'augmenter les rendements, sous la pression démographique grandissante, a conduit à l'établissement d'une collaboration entre l'ORSTOM et la Province Sud de Nouvelle-Calédonie, pour préciser les bases d'une agriculture durable et respectueuse de l'environnement sur les sols oxydiques du Sud (programme Soloxfer). Dans ce cadre, différents stades d'études ont été définies : étude de l'organisation des sols, de l'évolution des caractéristiques morphologiques et physiques des sols, étude des carences et des déséquilibres minéraux, du cycle biogéochimique des éléments minéraux, et des risques de toxicité des métaux de transition sur les plantes cultivées. L'étude des capacités de rétention du phosphore sur les sols oxydiques d'une durée d'un an s'inscrit dans la quatrième phase du protocole d'étude des qualités agronomiques de ces sols.

Ce rapport se propose de faire une synthèse en quatre parties des expériences menées en laboratoire sur la rétention du phosphore dans les sols oxydiques du Sud de la Grande Terre. Après une

brève présentation du site d'étude et des méthodes utilisées, les résultats qui concernent les capacités d'adsorption du phosphore sur les sols oxydiques, sont présentés. Ils fournissent les données de bases sur ces sols et permettent déjà d'identifier des variations de rétention du phosphore en fonction de facteurs physico-chimiques. La seconde partie s'attache à commenter les résultats de la cinétique de fixation du phosphore. Enfin, les résultats concernant la réversibilité de l'adsorption sont rapportés dans la troisième partie. A la suite de la conclusion a été ajoutée une cinquième partie qui se propose d'examiner diverses stratégies de fertilisation phosphatée, leurs efficacités et leurs risques associés.

## **I. Caractérisation de la rétention du phosphore dans les sols du Sud : établissement des isothermes d'adsorption**

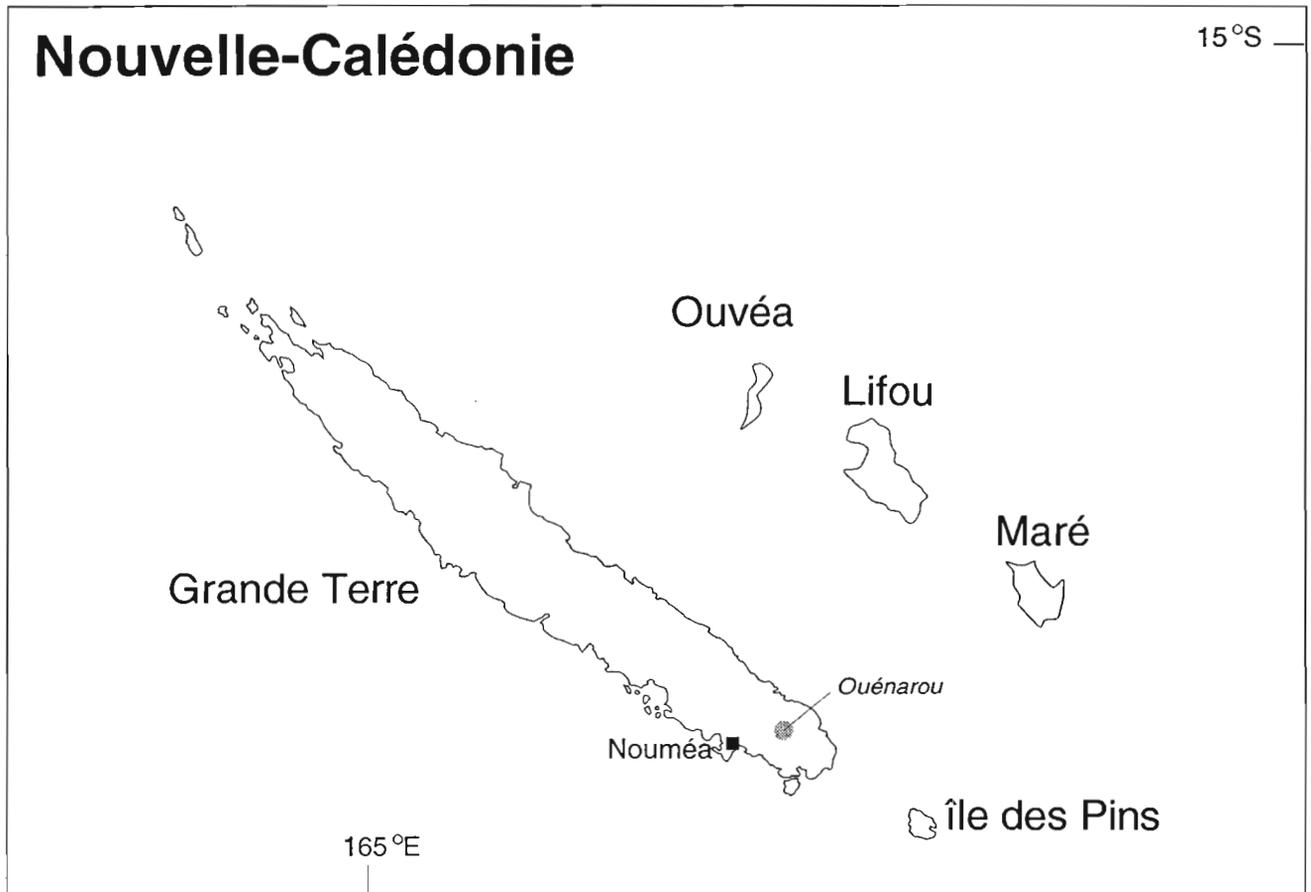
### **A. Site et méthode d'étude**

#### **A.1. Le site expérimental de Ouénarou**

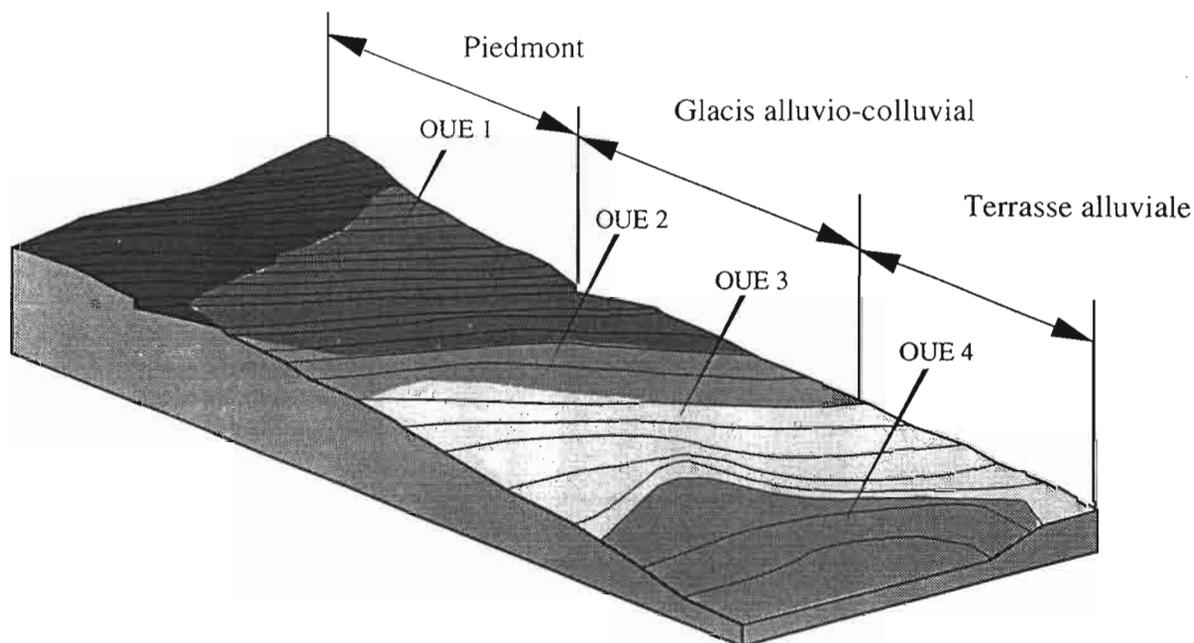
La zone expérimentale se localise au sud de la Grande Terre, île principale du Territoire de Nouvelle Calédonie (figure 1). Elle se situe plus précisément dans le Parc Provincial de la Rivière Bleue, sur des sols ferralitiques ferritiques, qui représentent un tiers de la surface cultivable de la région du Sud de la Nouvelle Calédonie. Les obstacles majeurs à la production agricole sur ces sols issus de l'altération de roches ultramafiques sont leur pauvreté chimique (Latham et al., 1978) et leurs contraintes physiques (Bourdon et al., 1995).

Le site de Ouénarou regroupe différents faciès de sols développés le long d'une toposéquence allant d'un piedmont, en amont, à une terrasse alluviale, en aval, et d'un glacis alluvio-colluvial, assurant la jonction entre les deux zones (figure 2). Les pentes varient de 3 à 15% le long de la toposéquence. La zone d'étude est sujette à des processus de rajeunissement sur le piedmont, d'accumulation de matériaux colluviaux en bas de pente, et d'engorgement dans le bas de la toposéquence. Les sols se répartissent comme suit le long de la toposéquence : sur le piedmont, des sols fortement désaturés riches en gravillons ferrugineux ; sur le glacis, des sols peu évolués, non climatiques, d'apport colluvio-alluvial, riches en gravillons ferrugineux ; et sur la terrasse, des sols peu évolués, non climatiques, d'apport alluvial (Bourdon et al., 1995).

D'un point de vue physico-chimique, les capacités d'échanges cationiques sont limitées aux horizons organiques et la somme des bases échangeables reste faible voire nulle. Le pH de ces sols est acide (de 4,5 à 5,5). Ces sols sont dépourvus d'argiles de constitution et sont très riches en oxydes et hydroxydes de fer (80% de  $Fe_2O_3$  pour les analyses totales, en moyenne) et d'aluminium, associés à des métaux de transition.



**Figure 1. Carte de situation du site d'étude de Ouénarou**



unités	formes	pentés	végétation
U 1 ■	convexo-concave	15 %	Maquis ligno-herbacé fortement dégradé association à <i>Tarenna leiloba</i> et <i>Gardenia aubryi</i>
U 2 ■	faiblement convexe à segments rectilignes	13 %	
U 3 ■	rectiligne à segments concaves	3 %	Maquis para-forestier association à <i>Codia discolor</i> et <i>Eugenia stricta</i>
U 4 □	rectiligne plane	8 %	
U 5 ■	rectiligne à segments concaves	4 %	Maquis ligno-herbacé semi-humide association à <i>Homalium kanaliense</i> et <i>Costularia comosa</i>

Figure 2. Modelé et végétation du site d'étude de Ouénarou (d'après Bourdon et al., 1995)

Les profils étudiés sont OUE1, OUE2, OUE3, et OUE4.

La végétation est répartie suivant le modelé et se compose d'un maquis ligno-herbacé fortement dégradé sur le piedmont, d'un maquis para-forestier sur le glacis alluvio-colluvial et d'un maquis ligno-herbacé semi-humide sur la terrasse alluviale (Jaffré, 1980).

Au sein des trois grandes unités définies ci-dessus ont été plus particulièrement étudiés quatre profils pédologiques (figure 2). Des échantillons de sol ont été prélevés à différentes profondeurs dans ces profils en avril 1993, séchés et stockés à température ambiante. Les expériences de détermination de la capacité de rétention du phosphore ont été menées sur ces 21 échantillons de sol. Les échantillons dans ce rapport seront référencés par un nombre à deux chiffres. Le premier chiffre désigne le numéro du profil, le second le profondeur du prélèvement (plus ce second chiffre est élevé, plus l'échantillon a été prélevé profondément).

Une attention particulière aux formes du fer et de l'aluminium a été portée dans la détermination des principales caractéristiques physico-chimiques des sols, puisqu'il est connu que les sesquioxydes sont responsables de l'adsorption du phosphore dans les sols évolués (Larsen, 1967 ; Parfitt, 1978 ; Uehara et Gillman, 1981). Des extractions séquentielles permettent de différencier les différentes formes du fer et de l'aluminium dans un sol. L'extraction par du pyrophosphate de sodium 0,1M permet classiquement d'extraire le fer fixé sur la matière organique (Loveland et Digby, 1984) ; l'oxalate d'ammonium permet d'extraire en supplément les formes amorphes (Schwertmann, 1964 ; McKeague et Day, 1966) ; l'extraction avec du citrate et du bicarbonate avec du dithionite de sodium comme réducteur permet d'atteindre en plus des formes précédentes le fer sous forme cristallisé (Mehra et Jackson, 1960). Ces extractions sont également applicables au cas de l'aluminium bien que les formes extraites soient sensiblement différentes (tableau 1).

## **A.2. Caractérisation de l'adsorption**

### **A.2.1. Choix de la méthode d'étude**

L'expérimentation en batch consiste en une mise en contact d'une faible quantité de sol et d'une solution de phosphore. Au terme d'une agitation de l'ensemble pendant une durée déterminée, on procède à une centrifugation du tube servant à l'expérience et à un dosage du surnageant de centrifugation. Cette expérience est généralement répétée pour plusieurs concentrations en phosphore pour un même sol. L'ensemble de la démarche est résumé sur la figure 3.

Le recours à ce type d'expérience pour étudier la fixation du phosphore dans les sols de Nouvelle Calédonie trouve plusieurs justifications :

- Les expériences en batch sont rapides et peu coûteuses et peuvent donc être envisagées à une large échelle ;
- La répétabilité des expériences étant généralement très bonne, les résultats peuvent être utilisés et reproduits à l'avenir ;

		Formes organiques et organominérales	Amorphes ou organisation cristalline à courte distance			Bien cristallisés	
			Hydroxy-polymères de faible PM	Allophanes et Imogolite	Hydroxy-polymères de fort PM	Oxydes et Hydroxydes	Silicates
F E R	Pyrophosphate						
	Tamm				Ferryhydrite		
	Mehra- Jackson				Ferryhydrite	Hématite, Goethite	Min. Prim. Arg. ferrifères
A L U M I N I U M	Pyrophosphate	?				Gibbsite	Argiles, Min. alumineux
	Tamm						
	Mehra- Jackson						
S I L I C I U M	Pyrophosphate	?					
	Tamm						
	Mehra- Jackson			Opales biologiques		Quartz	

Tableau 1. Formes du fer, de l'aluminium et de la silice obtenues par les extractions séquentielles (d'après P. Faivre, 1988)  
Les zones d'efficacité des différents extractants sont grisées

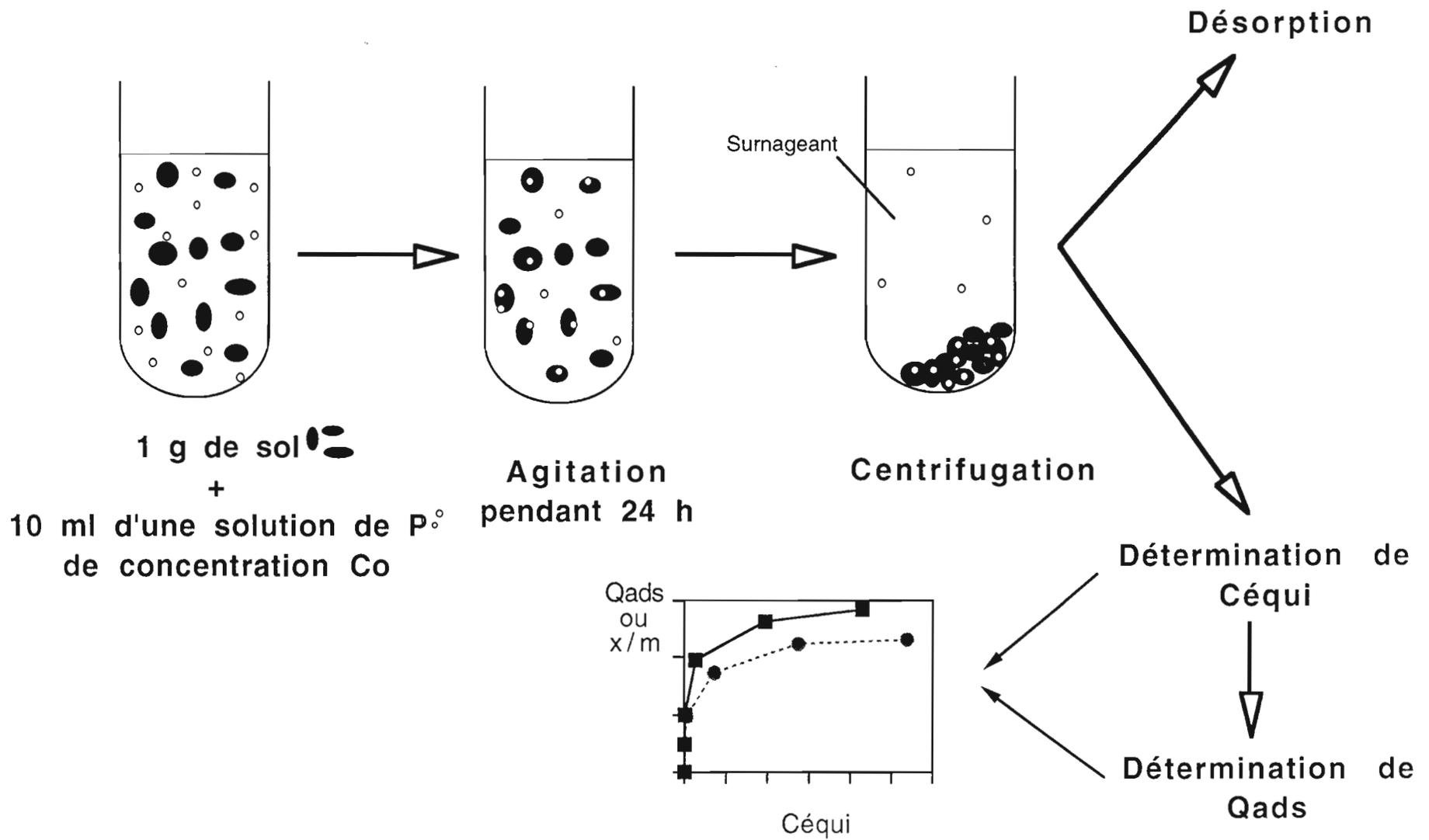


Figure 3. Représentation schématique du protocole expérimental des expériences en batch

- Le phosphore est à priori si peu mobile dans les sols très évolués, tels ceux de Nouvelle Calédonie, qu'il serait improbable que l'on puisse mettre en évidence une mobilité de l'élément à travers un volume de sol (expériences au champ ou sur colonne) ;
- Ce type d'expérience permet d'une part de comparer les capacités d'adsorption du phosphore de nombreux échantillons de sols, et d'autre part, d'identifier les facteurs pédologiques déterminant la rétention du phosphore, parfois les compartiments où il est fixé et les mécanismes d'adsorption ;
- Enfin, l'étude de la rétention par des expériences en batch est de loin la plus utilisée et documentée (Johnson et Farmer, 1993).

### A.2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption

1 gramme de sol  $\pm 0,001$ g est mis en contact avec 10 ml de solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  préparées dans du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01M, de concentrations croissantes  $C_0$  100, 200, 500, 800, 1000, 1500 mg P l<sup>-1</sup>. L'ensemble est mis à agiter par retournement (Bioblock Mini Drum Roller) à température ambiante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Au bout de 24h d'agitation, les tubes sont centrifugés à 2500 tours par minute, soit 1240 g, pendant 15 minutes (Centrifugeuse Jouan GT 4.11) et le surnageant est filtré (Schleicher et Schuell, 589<sup>3</sup> Blauband). Les filtrats sont acidifiés par une goutte de HCl 0,1N pour limiter l'activité microbienne, avant d'être analysés par la méthode de coloration phospho-molybdique (Murphy et Riley, 1962).

La quantité de phosphore adsorbée sur les particules de sol X (mg kg<sup>-1</sup>) s'obtient par différence entre les concentrations initiales  $C_0$  et les concentrations à l'équilibre  $C_e$  après agitation, exprimées en mg P l<sup>-1</sup> :

$$X = \frac{(C_0 - C_e).V}{M},$$

où V est le volume de solution mise en contact avec le sol, en l et M la masse de sol en kg.

### A.3. Modélisation des résultats

Les isothermes d'adsorption (ou relations Quantité-Intensité) expriment la relation entre la quantité de phosphore adsorbée sur le sol X ("concentration solide") et la concentration de phosphore en solution  $C_e$ , en équilibre avec le sol, pour différentes concentrations initiales  $C_0$ . On procède généralement à une description mathématique de ces courbes afin de disposer d'un nombre limité de paramètres permettant de décrire les caractéristiques d'adsorption d'un sol (Barrow, 1978), ou de comprendre la nature des phénomènes d'adsorption.

Plusieurs équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans notre cas, on aura recours aux deux équations "classiques" de Freundlich (Russell et Prescott, 1916) et de Langmuir (Langmuir, 1918).

- L'équation de Freundlich s'exprime de la manière suivante (Mead, 1981) :

$$X = K_f \cdot C^{n_f},$$

où  $x/m$  est la quantité de phosphore adsorbée sur le sol,  $C$  la concentration à l'équilibre, et où  $K_f$  et  $n_f$  sont deux paramètres empiriques reflétant respectivement la capacité et l'intensité d'adsorption. Le terme  $C$  représente théoriquement la somme de la concentration de phosphore en solution à l'équilibre et du phosphore labile (Fitter et Sutton, 1975). Dans le cas des sols calédoniens, les très faibles valeurs de phosphore labile obtenues nous amènent à négliger le second terme de cette somme.

- L'équation de Langmuir s'écrit :

$$X = \frac{K_l \cdot C \cdot X_{\max}}{1 + K_l \cdot C}$$

où  $K_l$  est une constante d'équilibre résultant de l'adsorption-désorption, reliée à l'énergie de liaison ( $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$  de phosphore), et où  $X_{\max}$  est la capacité maximale d'adsorption monocouche de Langmuir ( $\mu\text{g}$  de phosphore  $\text{g}^{-1}$ ).

L'équation linéarisée de Langmuir (Holford et al., 1974) permet d'obtenir les deux paramètres de l'équation par régression linéaire. La forme la plus utilisée est (Veith et Sposito, 1977) :

$$\frac{C}{X} = \frac{C}{X_{\max}} + \frac{1}{K_l \cdot X_{\max}}$$

## B. Résultats et discussion

### B.1. Examen des résultats des analyses de sols

Les résultats des analyses de sols effectués sur les 21 échantillons sont présentés dans le tableau 2. Les profils retenus sont acides (pH variant de 4,5 à 5,4). Les teneurs en carbone organique sont assez faibles dans les horizons de surface, surtout sur le haut de la toposéquence, et diminuent avec la profondeur. Ceci est lié à une faible couverture végétative sur ces sols à l'état naturel. L'élément fer (Fe) est de loin le plus important dans ces échantillons et se trouve majoritairement sous forme cristallisée, dans le cas où l'on fait l'hypothèse que les extractions séquentielles présentées dans le tableau 1 s'appliquent aux sols oxydiques calédoniens. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Schwertmann et Latham (1986) qui ont observé que la goethite et l'hématite sont les minéraux les plus abondants dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle Calédonie. Les teneurs en aluminium sont plus faibles, avec une prédominance des formes extraites par CBD. Il ne semble pas exister de variations évidentes des formes du fer et de l'aluminium en fonction de la toposéquence et de la profondeur au sein des profils. Les valeurs obtenues par extraction au pyrophosphate sont sensiblement égales aux valeurs obtenues par extraction à l'oxalate ce qui signifie que les formes amorphes du fer et de l'aluminium sont peu représentées dans ces sols.

Réf. sols	C. orga g/kg	pH <sub>H2O</sub>	Extraction CBD <sup>a</sup>		Extraction Tamm <sup>b</sup>		Extraction pyrophosphate		Eléments totaux		
			Al CBD g/kg	Fe CBD g/kg	Al Tamm g/kg	Fe Tamm g/kg	Al pyro g/kg	Fe pyro g/kg	SiO2 g/100g	Al2O3 g/100g	Fe2O3 g/100g
<i>Profil 1</i>											
O11	27,4	4,6	5,1	47,4	1,0	2,1	1,6	6,0	2,9	14,2	82,9
O12	20,7	4,6	5,0	51,2	1,1	3,0	1,4	6,1	3,0	13,1	83,9
O13	4,5	4,7	5,7	53,7	1,3	2,0	0,9	2,7	2,8	13,2	84,0
O14	1,7	4,8	5,5	50,9	1,9	1,6	0,7	1,1	2,2	13,4	84,3
O15	0,4	4,5	5,1	46,6	1,5	1,3	0,7	1,5	2,3	13,6	84,1
<i>Profil 2</i>											
O21	24,6	5,3	4,6	57,5	1,2	2,5	1,0	3,7	6,3	10,6	83,1
O22	25,0	4,8	4,3	55,8	1,0	2,9	1,0	4,6	8,0	11,2	80,8
O23	4,0	5,1	3,9	57,4	1,0	1,7	0,5	0,7	10,2	13,4	76,4
O24	4,9	5,4	3,8	55,9	1,3	1,5	0,6	0,7	12,2	13,0	74,8
O26	9,1	4,9	6,3	68,7	1,5	1,5	0,5	1,4	2,4	13,1	84,5
O27	0,4	4,9	6,5	76,6	1,6	1,5	0,4	0,5	3,6	12,5	83,9
<i>Profil 3</i>											
O31	34,1	5,1	3,7	57,4	1,4	3,1	1,5	5,6	13,0	10,0	77,0
O32	29,0	4,9	4,2	65,7	1,0	2,0	0,5	1,9	11,4	10,3	78,4
O33	11,7	5,0	3,8	60,1	1,3	3,3	1,5	7,2	8,0	9,3	82,7
O34	13,7	5,0	4,5	63,1	1,1	1,9	0,8	3,5	11,2	10,8	77,9
O35	3,2	5,1	4,5	55,1	1,2	1,6	0,5	1,0	8,7	12,2	79,2
O36	10,0	5,2	4,4	70,7	1,1	1,8	0,5	1,9	6,9	10,3	82,7
<i>Profil 4</i>											
O42	47,2	4,6	5,2	72,1	1,0	7,3	1,1	6,9	10,5	9,0	80,6
O43	32,1	4,7	5,6	64,2	1,4	3,0	0,7	2,9	7,5	9,5	83,0
O44	10,4	5,0	5,4	54,9	1,2	3,0	0,9	3,9	5,9	13,2	80,9
O45	7,1	5,1	3,5	38,9	0,3	1,9	0,3	2,0	6,0	17,4	76,6

**Tableau 2. Quelques caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol utilisés**

<sup>a</sup>CBD=Citrate-Bicarbonate-Dithionite ; <sup>b</sup>Tamm=oxalate d'ammonium

En terme de physico-chimie du sol, il est à noter que certains travaux rapportent une forte influence des composés de l'aluminium sur la rétention du phosphore dans des sols où les composés du fer sont largement majoritaires (Brennan et al., 1994). Par ailleurs, les gels amorphes contribuent largement plus (108 fois d'après les travaux de Gorbunov et al. (1961) sur des composés du fer !) à la fixation du phosphore que les formes cristallisées (Vo Dinh Quang et al., 1996). Les analyses de sol ne peuvent donc pas à priori fournir d'informations sur les composés responsables de la fixation du phosphore. Cette mise en relation pourra être effectuée par analyse statistique des résultats des expériences de laboratoire.

## **B.2. Description des isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption pour l'ensemble des 21 échantillons de sols sont présentées sur la figure 4. Sur cette figure, les horizons de profondeur sont représentés par des lignes pointillées.

Les isothermes ont été construites pour des concentrations initiales variant de 0 à 1500 mg P l<sup>-1</sup> qui sont des valeurs largement plus importantes que celles relevées dans la littérature. L'utilisation de concentrations plus faibles s'est révélée impossible car l'adsorption du phosphore sur les sols oxydiques pour des valeurs de concentration initiale inférieures à 100 mg P l<sup>-1</sup> est pratiquement totale. La rétention de la molécule n'est donc plus régie par un équilibre dans ce cas et l'expérimentation en batch n'est plus à même de caractériser l'adsorption.

Selon la classification de Giles et al. (1974), les isothermes obtenues sont de classe L et de sous-groupe 4. La classe L regroupe les cas où il y a une diminution de la disponibilité de sites d'adsorption avec l'augmentation de la concentration en solution (Calvet, 1989). Cela recouvre typiquement le cas où l'adsorbant et la molécule adsorbée subissent des interactions intermoléculaires très fortes, tel l'adsorption du phosphore sur les sesquioxydes. L'appartenance au sous-groupe 4 s'explique par la modification de la pente de la courbe pour des valeurs Co de 800 mg P l<sup>-1</sup> (dérivée seconde de l'équation de la courbe négative).

La pente des courbes traduit la capacité d'adsorption du phosphore par l'échantillon considéré. Certains groupes semblent se différencier sur la figure 4. Ainsi, les horizons de surface, en lignes pleines, semblent moins adsorber le phosphore que les horizons de profondeur. L'échantillon de profondeur du profil 4 (O45) a un comportement tout à fait particulier. Sa très faible capacité d'adsorption est probablement à mettre en relation avec ses caractéristiques physico-chimiques particulières (tableau 2). De plus, une certaine hydromorphie a été constaté dans le bas du profil 4 (E. Bourdon, communication personnelle).

Les ruptures de pente constatées au sein des courbes peuvent être dues à l'apparition de phénomènes de précipitation du phosphore avec du calcium, de l'aluminium ou du fer. Ces phénomènes contribuent au même titre que l'adsorption au sens strict à la rétention du phosphore dans les sols (Jonasson et al., 1988 ; Sanyal et al., 1993). L'adsorption est uniquement un phénomène de surface (Veith et Sposito, 1977), tandis que la précipitation implique le développement d'une architecture tridimensionnelle.

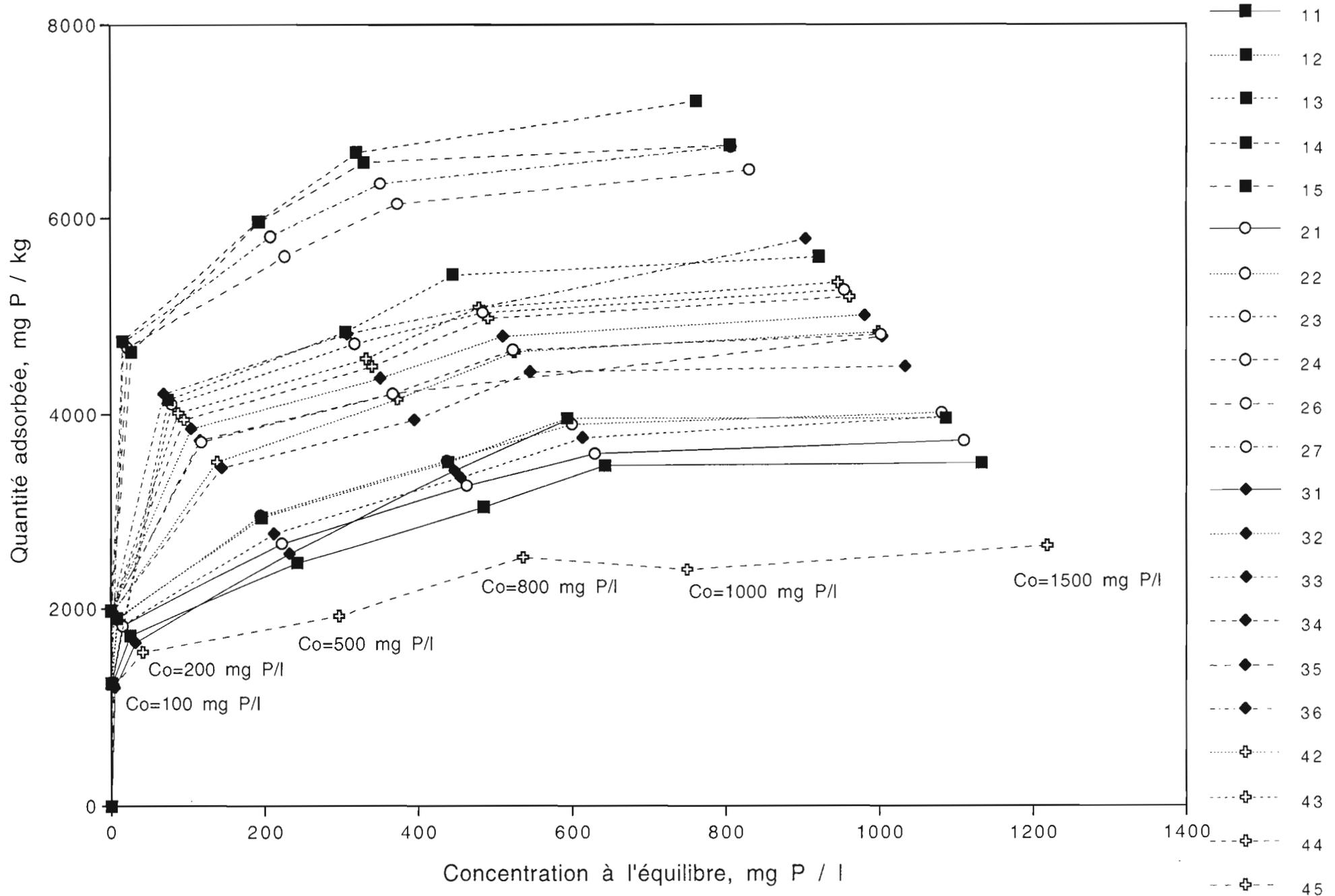


Figure 4. Isothermes d'adsorption pour les sols de Ouénarou

Les courbes de la figure 4 semblent tendre asymptotiquement vers un maximum. Ce maximum peut exister dans les conditions précises de notre expérience en batch mais ne se justifie pas dans la réalité. En effet, nous le mettrons en évidence ultérieurement, le phosphore continue de se fixer sur le sol pendant des mois, avec une vitesse de fixation de plus en plus faible (Parfitt, 1978). Les études en batch pour des durées d'agitation réduites négligent ainsi les phénomènes de précipitation (Sanyal et al., 1993) et de diffusion (Giles et al., 1974). Les "maximum" sur les courbes varient grossièrement entre 2 et 7 g de phosphore par kg de sol, soit entre 30 et 100 tonnes de  $P_2O_5$  par hectare environ.

### B.3. Modélisation et interprétation des isothermes d'adsorption

#### B.3.1. Valeurs des paramètres caractéristiques

Les paramètres des équations de Freundlich et Langmuir sont présentés dans le tableau 3.  $K_f$ , coefficient de partage de Freundlich, et  $X_{max}$ , maximum d'adsorption, sont deux estimateurs de la capacité de rétention d'une molécule dans les sols. En toute rigueur, on ne devrait pas appliquer l'équation de Langmuir à nos résultats puisque cette équation a été seulement proposée dans une optique d'étude des phénomènes de surface, et que l'allure des isothermes suggère qu'il y a précipitation. Nous l'utilisons néanmoins puisqu'elle est également capable de décrire les phénomènes de précipitation (Veith et Sposito, 1977). L'obtention de meilleurs coefficients  $r^2$  pour l'équation de Langmuir face à l'équation de Freundlich, est assez surprenante car en général, la première ne donne satisfaction que pour des gammes de concentration restreintes (Olsen et Watanabe, 1957).

Les valeurs de  $X_{max}$  obtenues sont élevées comparativement aux valeurs classiquement trouvées dans la littérature, ce qui souligne la forte capacité des sols ferrallitiques ferritiques à fixer le phosphore. Les valeurs de  $K_f$  et de  $X_{max}$  sont très bien corrélées dans notre cas ( $r=0,94$ ).

#### B.3.2. Variation de la rétention au sein des profils

Les évolutions de l'adsorption du phosphore en fonction de la profondeur sont présentées sur la figure 5. Les courbes montrent une augmentation de la rétention du phosphore avec la profondeur, sauf pour le profil 4, où le point particulier 45 amène à considérer une baisse de l'adsorption. Cette augmentation de la rétention avec la profondeur a été souvent mise en évidence et s'explique généralement par une diminution du taux de matière organique au sein du profil. Toutefois, une étude statistique est nécessaire pour s'assurer que le carbone organique est le facteur clef régulant les variations d'adsorption du phosphore.

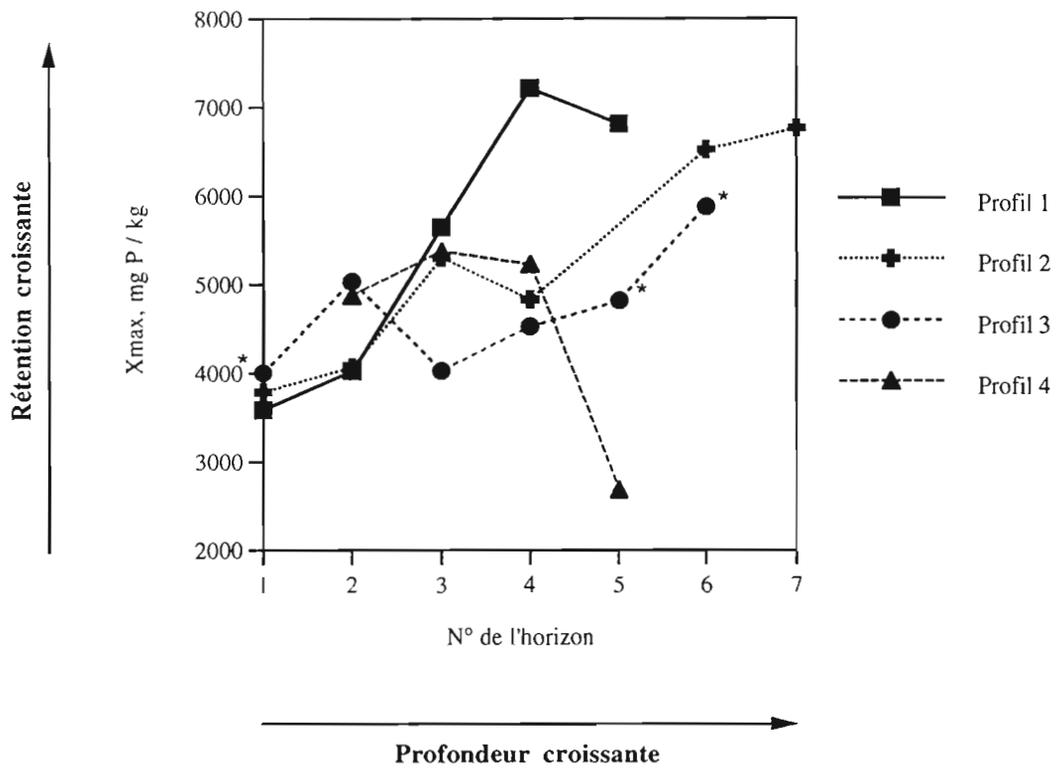
#### B.3.3. Mise en relation de la rétention et des caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols

Différentes méthodes statistiques peuvent être utilisées ici afin d'identifier les facteurs déterminants de la rétention du phosphore (analyses des corrélations, de régression, et en composantes principales).

	Freundlich			Langmuir		
	$K_f$	$n_f$	$r^2$	$X_{max}$	K	$r^2$
O11	1161,8	0,15	0,963	3587,1	0,022	0,990
O12	1504,8	0,14	0,986	4025,0	0,034	0,994
O13	1929,2	0,16	0,888	5647,5	0,058	0,997
O14	2245,67	0,19	0,935	7214,2	0,080	0,997
O15	2188,1	0,19	0,944	6810,5	0,106	0,999
O21	1246,1	0,16	0,988	3787,9	0,025	0,993
O22	1587,0	0,13	0,979	4067,2	0,031	0,994
O23	1993,3	0,15	0,891	5297,0	0,067	0,998
O24	1955,8	0,13	0,964	4830,8	0,053	0,997
O26	2106,0	0,18	0,954	6520,4	0,088	0,998
O27	2227,3	0,18	0,899	6762,5	0,093	0,998
O31*	781,1	0,24	0,969	4004,9	0,018	0,962
O32	1931,2	0,14	0,983	5032,0	0,053	0,997
O33	1458,2	0,14	0,962	4027,6	0,023	0,990
O34	1758,1	0,14	0,994	4528,0	0,048	0,996
O35*	1723,0	0,15	0,966	4815,5	0,054	0,997
O36*	2330,0	0,13	0,997	5878,4	0,037	0,995
O42	1694,9	0,15	0,996	4876,0	0,038	0,995
O43	1986,2	0,15	0,980	5374,8	0,051	0,996
O44	2005,4	0,14	0,972	5227,7	0,053	0,996
O45	1012,3	0,13	0,947	2678,1	0,021	0,991

**Tableau 3. Paramètres des équations de Freundlich et de Langmuir obtenus par régression linéaire**

\* Ces ajustements ont été réalisés sur un nombre plus faible de points et sont donc sujets à caution



**Figure 5. Evolution du maximum d'adsorption de l'équation de Langmuir en fonction de la profondeur pour les 4 profils**  
 Les étoiles désignent les points sujets à caution

• **Analyse des corrélations**

La matrice de corrélations croisant les paramètres relatifs à l'adsorption et les principales caractéristiques physico-chimiques du sol est présentée dans le tableau 4, tandis que les représentations graphiques des relations entre le paramètre  $X_{max}$  de l'équation de Langmuir et ces caractéristiques sont regroupées dans les figures 6 et 7. Le seul examen de la matrice de corrélations n'est pas suffisant car un fort coefficient ne traduit pas forcément une relation linéaire.

Le paramètre  $X_{max}$  de l'équation de Langmuir est corrélé négativement avec le **carbone organique** ( $r=-0,43$ ) et avec les éléments extraits par du pyrophosphate de sodium (Al Pyro, Fe Pyro, Somme Pyro). Ces dernières corrélations étaient prévisibles car le pyrophosphate de sodium est un extractant plus ou moins sélectif du fer et de l'aluminium associés à la matière organique. Un effet dépréciateur de la matière organique sur l'adsorption du phosphore a été de nombreuses fois mis en évidence (Singh et Jones, 1976). Il s'explique par la compétition entre le phosphore et les acides organiques pour les sites d'adsorption (Nagarajah et al., 1970). Toutefois, les acides organiques bloquent seulement temporairement ces sites et on constate leur remplacement progressif par le phosphore (Afif et al., 1995). L'effet de la matière organique n'est donc que retardateur. Des expériences de destruction de la matière organique ont montré que la fixation du phosphore était alors considérablement augmentée (De Mesquita Filho et Torrent, 1993). Ce type d'expérience, appliquée aux sols calédoniens, est actuellement en cours dans le Laboratoire.

Il n'existe pas de relation évidente entre adsorption et **pH** des échantillons de sols (tableau 4 et figure 6). Ce résultat est relativement surprenant car les sols du Sud sont très riches en oxydes de fer, qui sont des composés à charge variable (leur charge varie en fonction du pH). On peut suggérer deux explications : d'une part, la variabilité sur la détermination du pH pourrait cacher son effet sur la fixation du phosphore (la gamme explorée n'est étendue que sur une unité pH) ; d'autre part, les variations des autres paramètres pourraient masquer l'effet du pH. Une troisième hypothèse est que le pH n'ait effectivement aucun effet sur l'adsorption.

L'examen des corrélations de  $X_{max}$  avec les composés du fer et de l'aluminium identifiés par extractions séquentielles (tableau 4) montre que les compartiments influençant le plus la fixation du phosphore sont **les composés amorphes de l'aluminium** ( $r=0,82$  pour Al Tamm), ainsi que **les oxydes de fer et d'aluminium bien cristallisés** ( $r=0,59$  pour Al cristalli,  $r=0,53$  pour Fe cristalli). La relation entre adsorption du phosphore et oxydes de fer était attendue puisque la goethite est le principal minéral des sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle Calédonie (Schwertmann et Latham, 1986), mais elle aurait pu ne pas ressortir dans les analyses étant donné les faibles variations de teneurs dans la toposéquence et les profils. Bien qu'en proportions peu importantes dans les sols du Sud, les sesquioxydes d'aluminium semblent y jouer un rôle important. De nombreux auteurs ont également constaté un rôle important des oxydes d'aluminium (Loganathan et al., 1987 ; Borggaard et al., 1990), même dans les sols où les oxydes de fer sont prédominants (Brennan et al., 1994). L'effet de l'aluminium amorphe, bien que peu représenté dans les sols du Sud, n'est pas surprenant car on constate une diminution de l'adsorption du phosphore avec

	Xmax	Kd Freundlich	Corga	pHH2O	Al CBD	Fe CBD	Al Tamm	Fe Tamm	Al pyro	Fe pyro	Al Cristalli	Fe Cristalli	Somme CBD	Somme Tamm	Somme Pyro	SiO2 total	Al2O3 total	Fe2O3 total	
Xmax	1,00																		
Kd Freundlich	0,94	1,00																	
Corga	-0,43	-0,40	1,00																
pHH2O	-0,27	-0,14	-0,29	1,00															
Al CBD	0,67	0,52	-0,06	-0,49	1,00														
Fe CBD	0,37	0,43	0,29	0,03	0,41	1,00													
Al Tamm	0,82	0,74	-0,32	-0,16	0,62	0,37	1,00												
Fe Tamm	-0,26	-0,24	0,76	-0,29	0,00	0,33	-0,20	1,00											
Al pyro	-0,43	-0,51	0,46	-0,37	-0,04	-0,13	-0,03	0,45	1,00										
Fe pyro	-0,56	-0,60	0,64	-0,34	-0,13	-0,02	-0,26	0,71	0,91	1,00									
Al Cristalli	0,59	0,50	-0,14	-0,30	0,84	0,36	0,28	-0,12	-0,47	-0,45	1,00								
Fe Cristalli	0,53	0,60	0,03	0,15	0,44	0,94	0,45	0,02	-0,40	-0,35	0,47	1,00							
Somme CBD	0,42	0,46	0,28	-0,01	0,49	1,00	0,41	0,32	-0,13	-0,03	0,42	0,94	1,00						
Somme Tamm	-0,07	-0,07	0,70	-0,33	0,15	0,43	0,03	0,97	0,46	0,66	-0,06	0,13	0,42	1,00					
Somme Pyro	-0,55	-0,59	0,62	-0,35	-0,12	-0,04	-0,23	0,68	0,93	1,00	-0,45	-0,36	-0,05	0,64	1,00				
SiO2 total	-0,35	-0,08	0,35	0,49	-0,64	0,31	-0,35	0,30	-0,15	0,05	-0,48	0,25	0,24	0,22	0,02	1,00			
Al2O3 total	-0,05	-0,13	-0,60	0,07	-0,05	-0,69	-0,29	-0,55	-0,32	-0,42	0,20	-0,50	-0,67	-0,63	-0,41	-0,48	1,00		
Fe2O3 total	0,42	0,18	0,01	-0,61	0,76	0,11	0,59	0,03	0,39	0,22	0,40	0,05	0,17	0,18	0,25	-0,81	-0,13	1,00	

**Tableau 4. Matrice de corrélations croisant les paramètres d'adsorption et les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols**  
Al CBD, Al Tamm, et Al Pyro désignent les quantités d'aluminium extraites par les extractant CBD, oxalate de sodium et pyrophosphate de sodium, respectivement (idem pour Fe)  
Al cristalli désigne l'aluminium sous forme cristallisée (Al cristalli=Al CBD-Al Tamm)  
Somme CBD désigne la somme de Al et Fe extraits par CBD (idem pour Tamm et Pyro)

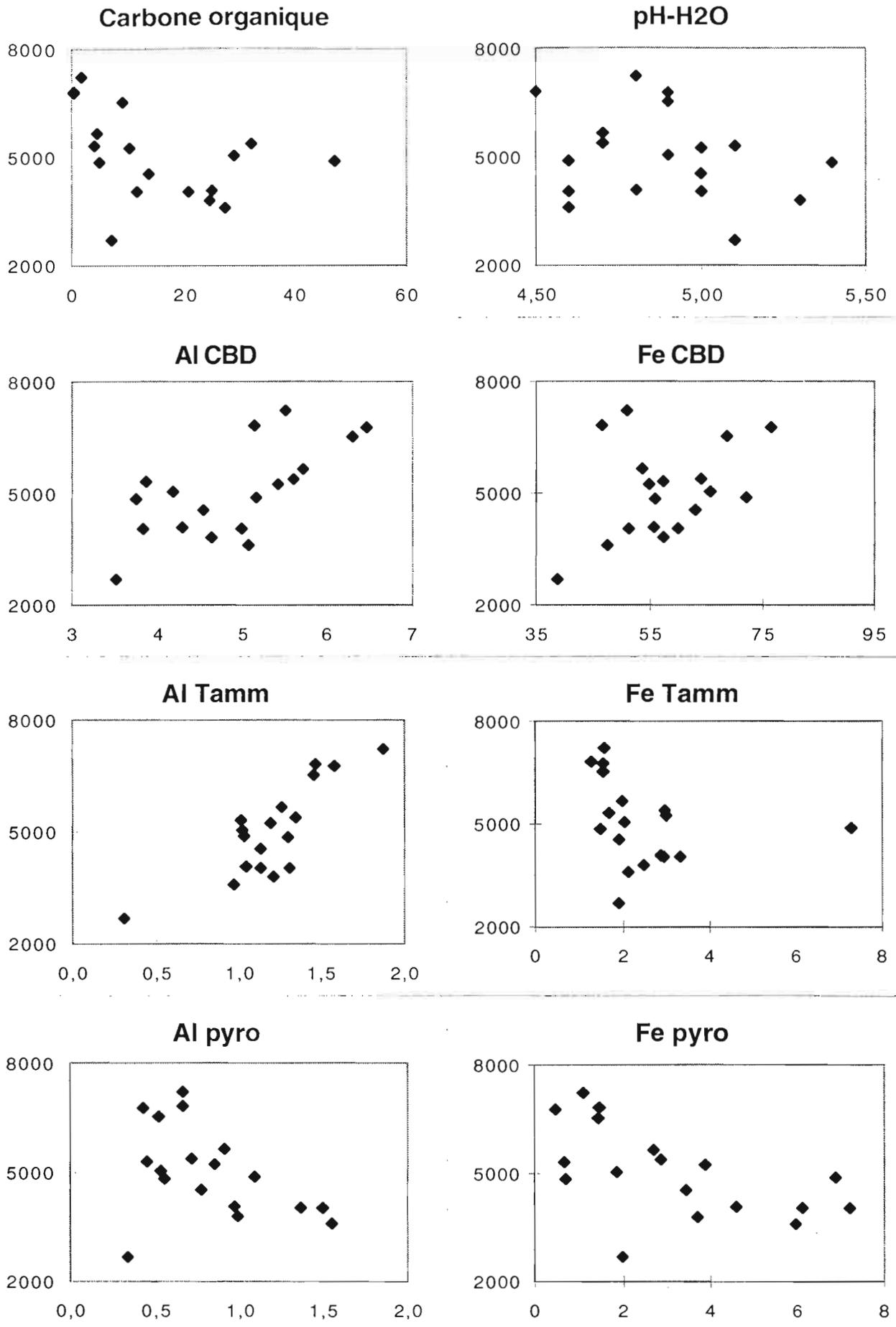


Figure 6. Graphiques croisant le paramètre  $X_{max}$  de l'équation de Langmuir et les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols (1/2)

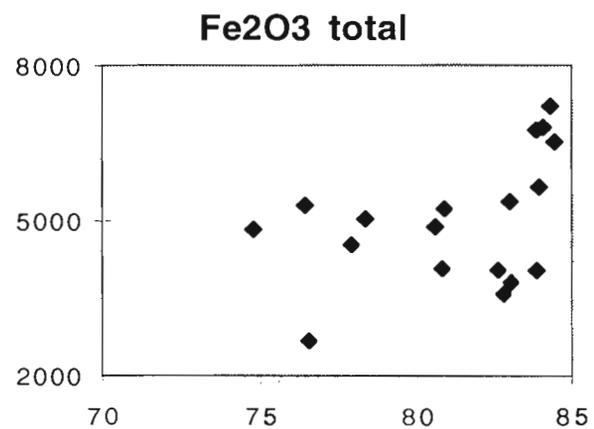
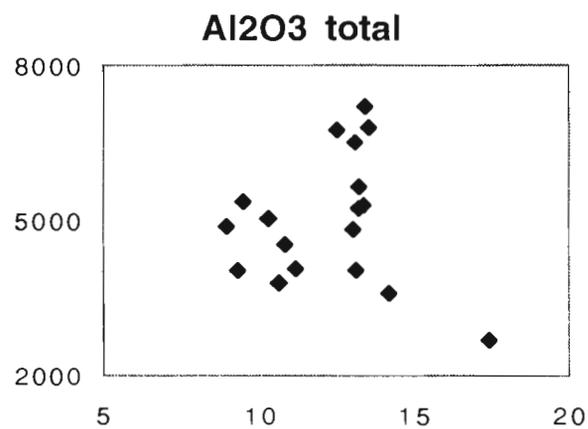
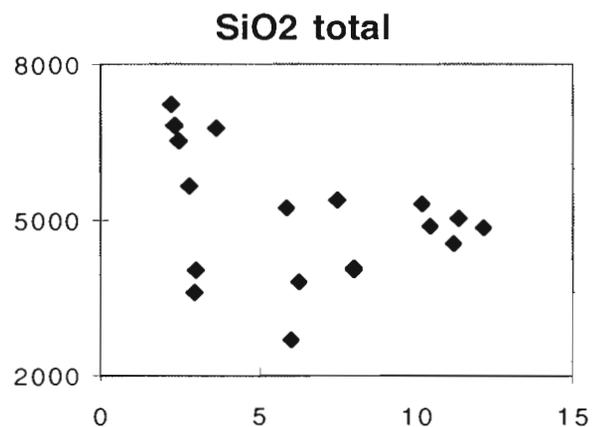
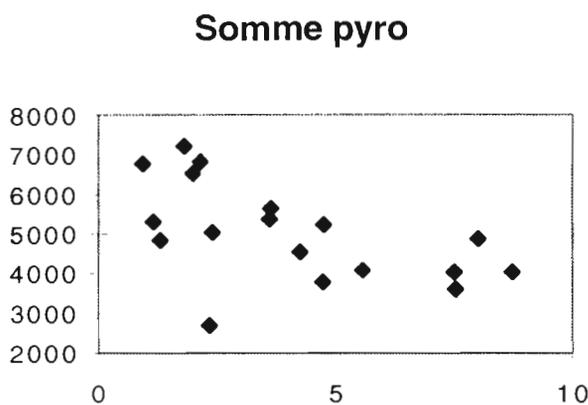
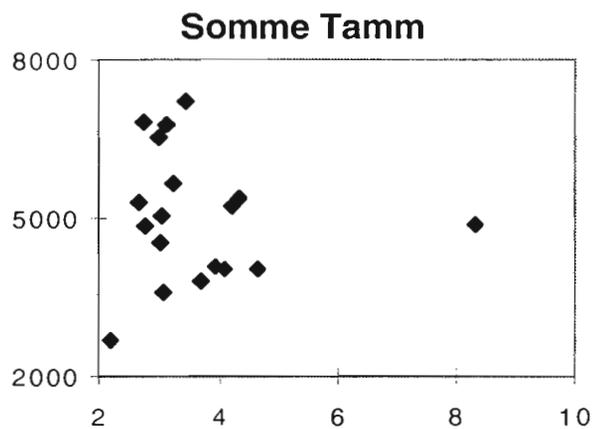
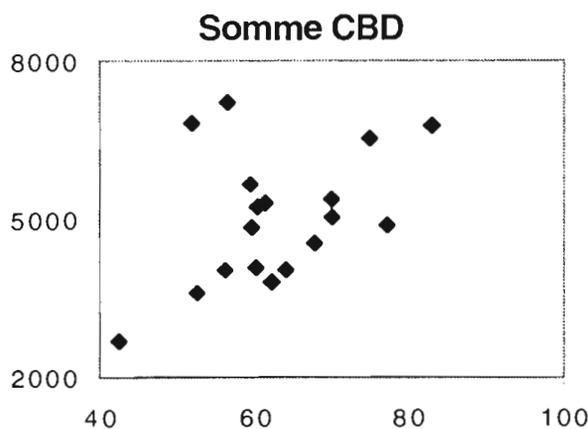
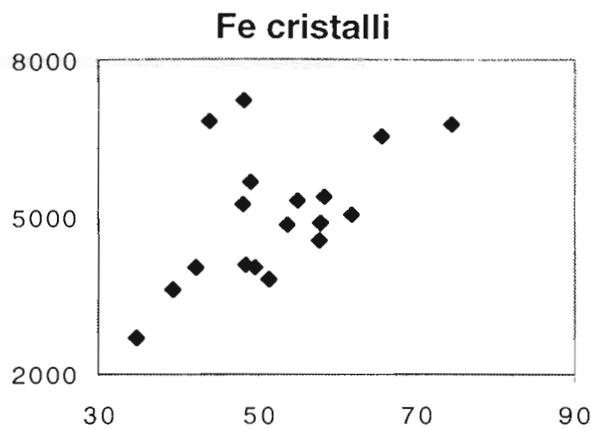
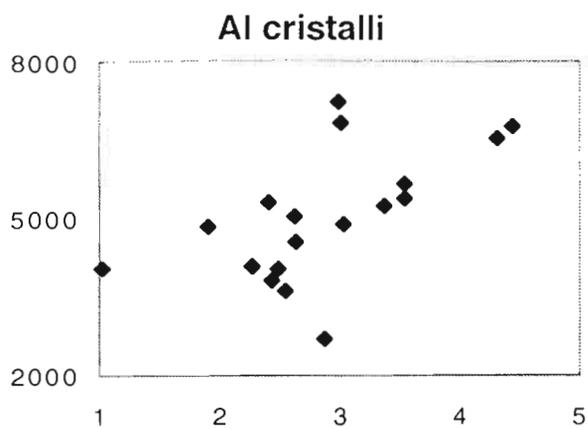


Figure 7. Graphiques croisant le paramètre  $X_{max}$  de l'équation de Langmuir et les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols (2/2)

l'augmentation de leur cristallisation. Vo Dinh Quang et al. (1996) ont montré que la fixation du phosphore sur les oxydes de fer cristallisés (goethite) peut paraître négligeable face à l'adsorption sur les formes organiques (Fe Pyro) ou mal cristallisées du fer (Fe Tamm) mais dans le cas des sols calédoniens, le fer se trouve sous forme cristallisée. Enfin, la fixation du phosphore dans l'Ouest de l'Australie a été attribuée aux formes amorphes de l'aluminium (Gilkes et Hughes, 1994).

- **Régressions linéaires multiples progressives**

Des analyses de régression linéaire multiple progressive ont été réalisées à l'aide du logiciel Statitcf (1991). Cette démarche statistique est largement employée dans l'identification des facteurs déterminants qui influencent l'adsorption d'une molécule dans les sols. Un ensemble de modèles a été bâti et les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Les modèles possèdent comme variable à expliquer le paramètre  $X_{max}$  de Langmuir qui est proportionnel à la capacité d'adsorption du sol, et comme variables explicatives les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols (tableau 2). Certaines variables ont été volontairement écartées des variables explicatives car elles sont soit peu intéressantes dans une optique d'identification des composés clefs (SommeCBD, SommeTamm, SommePyro), soit redondantes (par exemple, Fecristalli et FeCBD). Par ailleurs, Brennan et al. (1994) ont suggéré de ne retenir que des variables indépendantes dans la liste des variables explicatives (par exemple, FeCBD et SommeCBD sont très corrélées).

Le modèle à un terme suggère que la variable qui influe le plus l'adsorption dans les échantillons de sols étudiés est l'aluminium amorphe, extrait par le réactif de Tamm (oxalate d'ammonium). Ceci avait déjà été suggéré par le fort coefficient "r" obtenu dans la matrice des corrélations (tableau 4), et par les graphiques croisés (figure 6). La poursuite de l'introduction des variables explicatives significatives à 5% dans le modèle amène deux nouvelles variables, pour atteindre un coefficient  $r^2$  de 0,94 : l'aluminium lié à la matière organique (extrait par du pyrophosphate de sodium) et le pH, qui ont tous les deux un rôle dépréciateur sur l'adsorption.

La présence de la variable AlTamm dans les modèles suggère que les formes mal cristallisées jouent un rôle important dans les variations de capacité d'adsorption dans les sols du Sud. Gilkes et Hughes (1994) avaient fait la même observation pour les sols de l'Ouest de l'Australie. Le terme AlPyro ne reflète pas une quantité d'aluminium directement fixé sur la matière organique mais une quantité de complexes "oxydes mal cristallisés/matière organique". Matière organique et sesquioxydes sont en effet associés dans les sols et peuvent constituer une surface d'adsorption alors que la matière organique seule ne peut pas adsorber de phosphore (Syers et al., 1971). A ce sujet, l'examen de la matrice de corrélations (tableau 4) révèle des corrélations assez élevées entre les formes du fer mal cristallisées (FePyro et FeTamm) et le taux de carbone organique, ce qui pourrait vouloir dire que ces formes du fer sont associées à la matière organique. Le caractère négatif de l'action de AlPyro sur  $X_{max}$  peut s'expliquer par une répulsion du phosphore vis-à-vis du complexe organo-minéral et/ou par une compétition des anions organiques pour les sites d'adsorption. La présence du pH dans le modèle à trois termes refléterait l'influence sur la rétention du

phosphore de la capacité de variation de la charge des sols en fonction du pH et de la forme sous laquelle se trouve le phosphore. Cet effet n'apparaît pas par simple observation de la matrice de corrélation (tableau 4) et doit être pris avec beaucoup de précaution étant donnée l'étroitesse de la gamme de pH explorée.

Il peut paraître surprenant que les oxydes de fer cristallisés (Fecristalli) n'apparaissent pas dans les modèles de régressions multiples, alors qu'il pourrait sembler évident que les oxydes de fer, étant donné leur abondance dans ces échantillons, représentent la principale surface adsorbante dans les sols du Sud. Ceci tient à la démarche expérimentale. Les études se sont portées sur des échantillons de sol peu dispersés dans l'espace, qui ont donc des caractéristiques physico-chimiques relativement peu différenciées. On a donc mis en évidence les facteurs déterminants, qui influent sur l'adsorption du phosphore dans les sols du Sud. L'identification précise des surfaces adsorbantes pourrait se faire en appliquant la même démarche mais sur un grand nombre d'échantillons, couvrant des larges gammes dans les caractéristiques physico-chimiques, donc provenant de diverses localisations sur les sols du Sud (démarche de "screening").

#### • Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales ou A.C.P. est une méthode statistique descriptive, qui permet de présenter sous forme graphique le maximum de l'information contenue dans un tableau de données. Elle a été appliquée au tableau de données constitué par le paramètre  $X_{\max}$  de Langmuir et les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols. Les variables sont semblables à celles utilisées lors de l'analyse de corrélation (tableau 5).

Les résultats sont présentés sur la figure 8. Le plan principal, sur lequel le maximum d'information est visible, explique deux tiers de l'information initiale. La variable  $X_{\max}$  y est relativement bien représentée. On retrouve les résultats évoqués précédemment lors de l'analyse des corrélations et des régressions multiples, à savoir que les variables AlTamm, Alcristalli et  $Al_2O_3$  sont assez bien corrélées à  $X_{\max}$ , au contraire de Corga et FeTamm. L'examen des cercles des corrélations doit toutefois se faire avec la plus grande prudence puisque certaines variables sont mal représentées dans ce plan principal.

Dans le cas où une des variables est à "expliquer", certains auteurs recommandent de la projeter sur les plans définis sans cette variable, en l'introduisant comme variable supplémentaire. Dans notre cas,  $X_{\max}$  rentre dans ce cadre mais les variables identifiées comme influentes dans les analyses précédentes sont mal représentées dans la représentation sans  $X_{\max}$ . Cette nouvelle analyse est donc inutile.

L'A.C.P. ne doit théoriquement être réalisée que sur des variables indépendantes. Elle est donc en fait peu adaptée à notre tableau de données qui comprend quelques variables bien corrélées (tableau 4).

#### C. En résumé

L'établissement des isothermes d'adsorption et la mise en relation d'un paramètre de fixation avec les analyses de sols amènent de nombreuses informations intéressantes, dont les principales sont résumées ci-dessous.

### Modèles de régression

#### Variable expliquée :

X<sub>max</sub>

#### Variables explicatives proposées :

C orga, pH, Si total, Al total, Fe total, Al cristalli, Fe cristalli, Al Tamm, Fe Tamm, Al Pyro, Fe Pyro

#### Modèle de régression à un terme :

$$X_{\max} = 1194,71 + 3178,81.ALTamm + \varepsilon \quad r^2=0,68$$

#### Modèle de régression à deux termes :

$$X_{\max} = 2388,63 + 3130,47.ALTamm - 1376,72.AlPyro + \varepsilon \quad r^2=0,84$$

#### Modèle de régression à trois termes :

$$X_{\max} = 11354,06 + 2903,51.ALTamm - 1809,49.AlPyro - 1706,94.pH + \varepsilon \quad r^2=0,94$$

**Tableau 5. Modèles de régression obtenus en croisant le paramètre X<sub>max</sub> de Langmuir et certaines caractéristiques physico-chimiques du sol.**

Les variables rentrées dans le modèle sont significatives au seuil de 5%

Cercle des corrélations : axe 1 et axe 2 (66% )

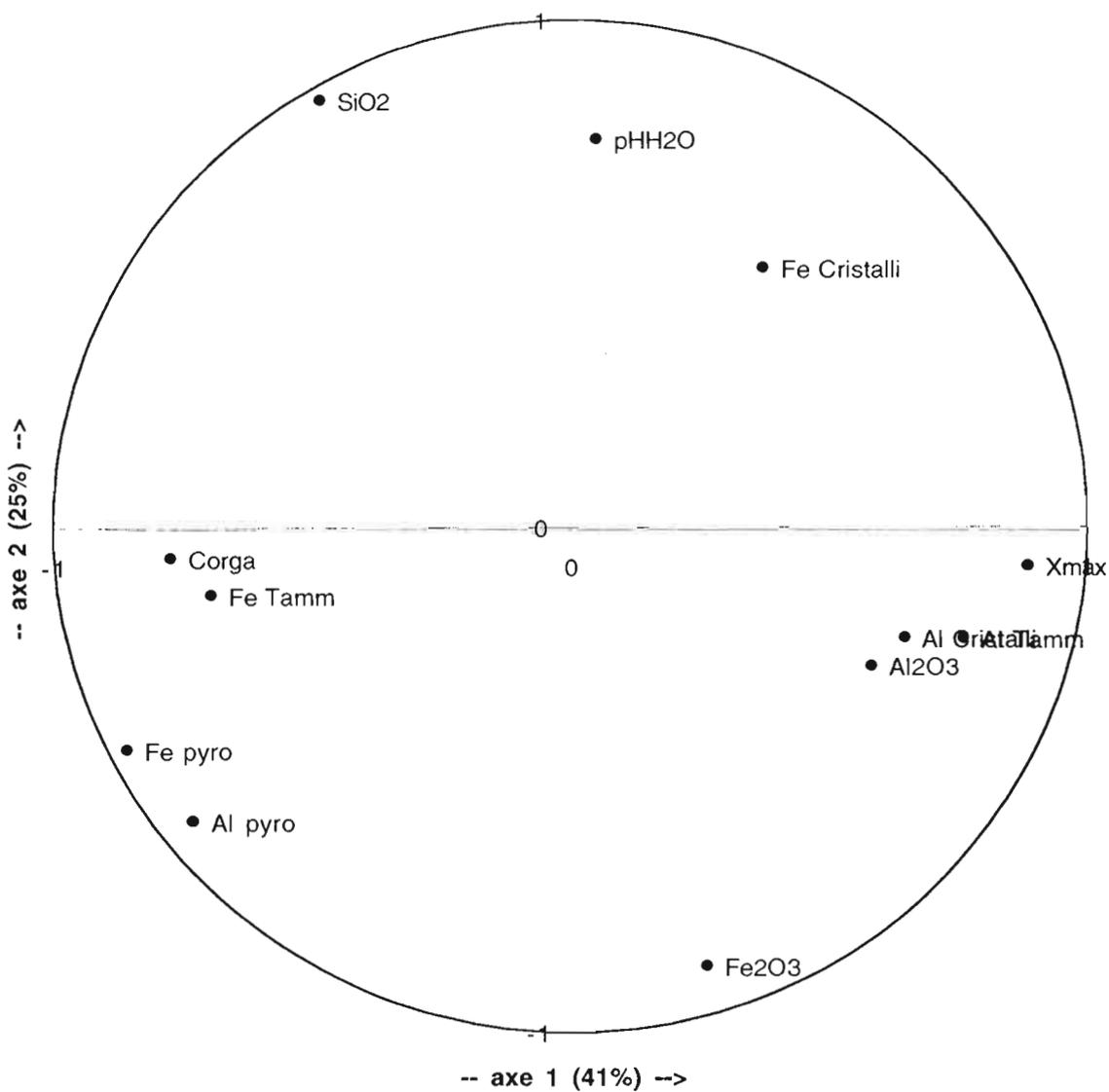


Figure 8. Cercle des Corrélations provenant d'une Analyse en Composantes Principales  
L'individu 45 n'a pas été pris en compte dans l'analyse

- La construction des isothermes nécessite un recours à des concentrations initiales en phosphore plus importantes que celles classiquement citées dans la littérature.
- Les isothermes trahissent la présence de précipitation en plus du phénomène d'adsorption *sensu stricto*.
- Les maximum d'adsorption sont très élevés comparativement à la littérature et traduisent la forte capacité d'adsorption des sols du Sud.
- Il y a une augmentation de la rétention du phosphore avec la profondeur au sein des profils étudiés.
- Ces variations de rétention sont liées aux variations des composés amorphe et cristallisé de l'aluminium, et dans une moindre mesure, aux variations des teneurs en oxydes de fer.
- La matière organique semble avoir un rôle dépréciateur dans la rétention du phosphore.

## II. Etude la cinétique de fixation du phosphore dans les sols du Sud

L'établissement des cinétiques de rétention est un point crucial dans les études sur l'adsorption de molécules organiques ou inorganiques. L'expérience consiste à suivre dans le temps la fixation de la molécule. Ceci permet de connaître la vitesse de fixation de la molécule sur le sol et de choisir et/ou de valider la durée d'agitation des expériences en batch (figure 3).

### A. Matériel et méthodes

#### A.1. Sols utilisés

Etant donné la lourdeur des expériences de cinétique, seuls deux échantillons de la toposéquence de Ouénarou et deux de Maré ont été retenus pour l'étude des cinétiques de fixation. Deux de ces échantillons proviennent des horizons de surface et les deux autres sont issus d'horizons de profondeur. Les échantillons de Ouénarou ont été prélevés dans le premier profil (figure 2). Ce choix s'explique par la présence simultanée de faibles et de fortes capacités de rétention du phosphore dans ce profil (figure 5), et d'autre part, par l'absence d'apports colluviaux-alluviaux en haut de la toposéquence.

#### A.2. Construction des cinétiques d'adsorption

1 g de sol est mis en contact avec 10 ml d'une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de concentration 500 mg P l<sup>-1</sup>. Les tubes sont agités pendant des durées variables s'étalant de 1 heure à 7 jours. Au terme d'agitations de durées variables, les tubes sont centrifugés pendant 15 min à 1240g. Les surnageants sont filtrés puis analysés par colorimétrie pour déterminer leur concentration en phosphore, après avoir reçu une goutte de

HCl 0.1N afin de limiter l'activité microbienne. L'ensemble de l'expérience a fait l'objet de deux répétitions.

## B. Résultats et discussion

La figure 9 rassemble les évolutions en fonction du temps des paramètres pouvant rendre compte de l'adsorption, à savoir, la concentration en phosphore à l'équilibre en solution, le pourcentage de phosphore adsorbé, le coefficient de partage  $K_d$ . Il est très fastidieux de construire une isotherme en entier pour chaque durée d'agitation. Aussi, le principe retenu est de mettre en contact tous les échantillons avec la même solution de phosphore (solution à 500 mg P l<sup>-1</sup>). Dans ce cadre, le coefficient de partage ou  $K_d$  se définit comme le rapport de la quantité de phosphore fixé sur le sol et de la concentration en phosphore en solution à l'équilibre, après différentes durées d'agitation.

L'augmentation progressive de la fixation du phosphore au cours du temps se traduit par une baisse de la concentration en phosphore en solution et des augmentations des pourcentages de phosphore adsorbé et du coefficient de partage  $K_d$ . Le premier point de mesure correspondant à une durée d'agitation de 1 heure, on constate que la fixation du phosphore s'effectue très rapidement (la pente des différentes courbes est importante). Dès 6 heures d'agitation, les courbes semblent varier dans une moindre mesure mais celle du pourcentage adsorbé continue néanmoins à augmenter tandis que celle de la concentration à l'équilibre diminue.

La figure 10 présente les variations des paramètres précédemment cités pour des durées d'agitation plus importantes, allant jusqu'à une semaine. On note de nouveau pour cette échelle de temps la vitesse élevée de fixation du phosphore dans les premières heures de la mise en contact puis une augmentation moins rapide de la fixation. Ceci est particulièrement visible sur la figure 11 qui traduit l'évolution de la quantité de phosphore fixé sur le sol en fonction du temps. Deux phases se distinguent :

- une première phase où l'adsorption se réalise rapidement (dans notre cas précis, la durée de cette première phase peut être estimée à environ 12 heures) ;
- une seconde phase où la fixation du phosphore continue à se poursuivre mais de plus en plus lentement. Il n'y aurait pas atteinte d'un état d'équilibre, même au bout de plusieurs mois d'agitation (Doula et al., 1996). La durée maximale d'agitation choisie ici (7 jours) ne nous permet pas de mettre en évidence ce phénomène. Des études sont actuellement en cours au Laboratoire avec des durées d'agitation s'élevant jusqu'à dix semaines. La poursuite de l'adsorption à une vitesse plus lente peut être attribuée à la diffusion du phosphore dans la microporosité de l'adsorbant (Giles et al., 1974) et/ou à une augmentation de la répulsion de charges avec l'augmentation de la couverture de la surface adsorbante (Kuo et Lotse, 1974).

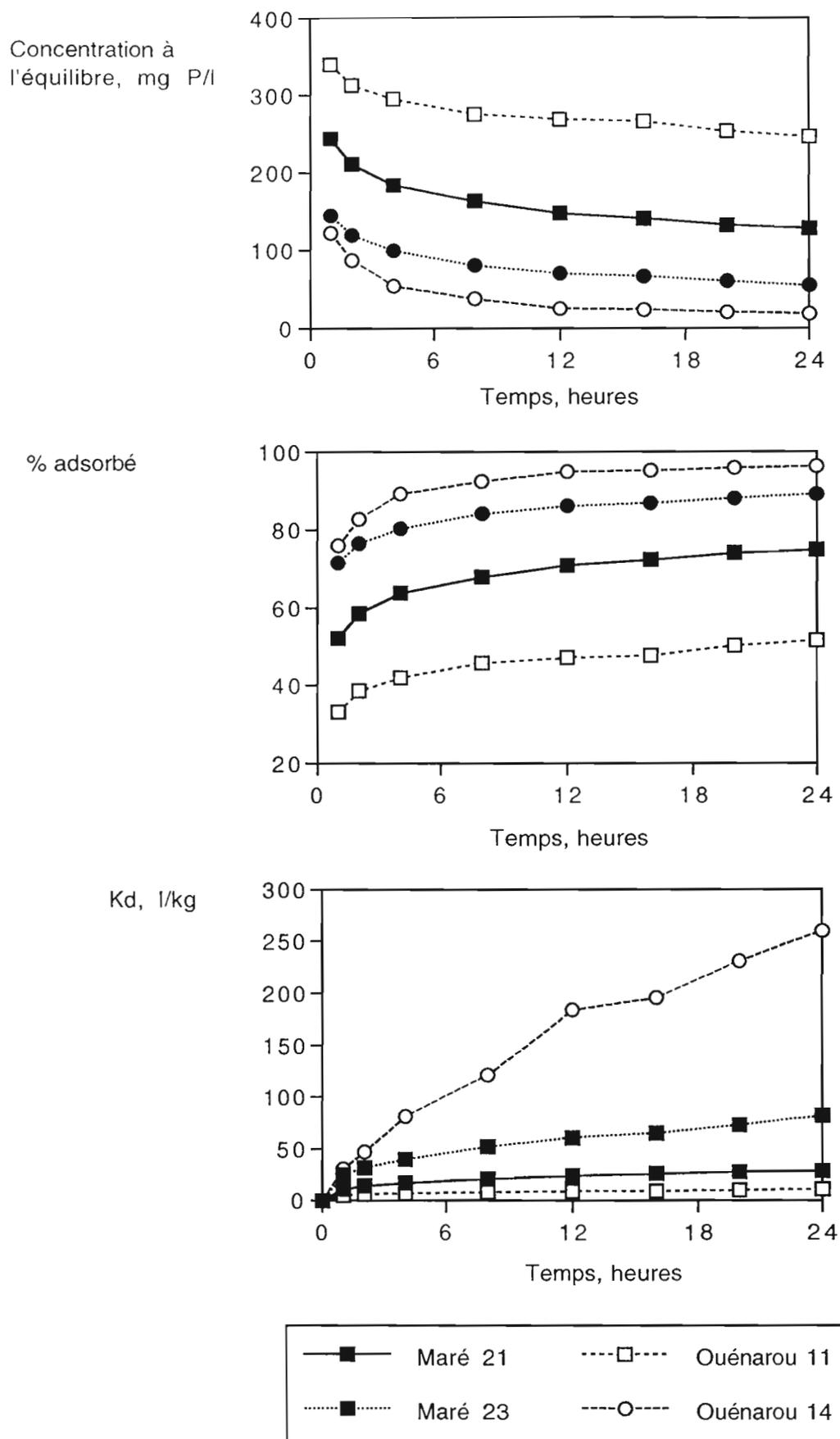


Figure 9. Evolution de la concentration à l'équilibre, du pourcentage de phosphore adsorbé et du coefficient d'adsorption au cours du temps (données sur une journée)

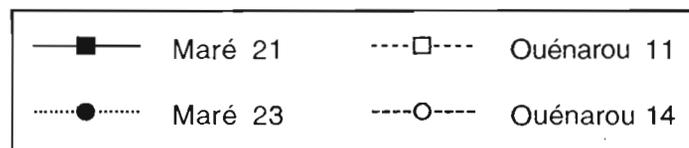
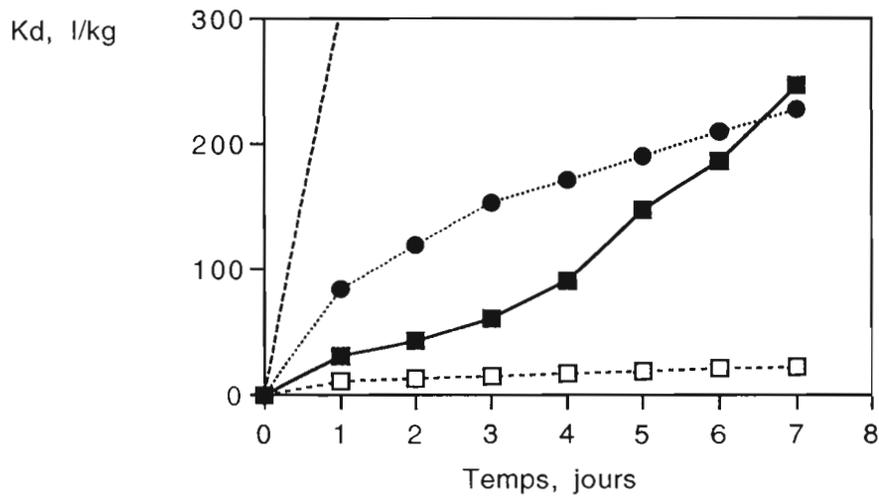
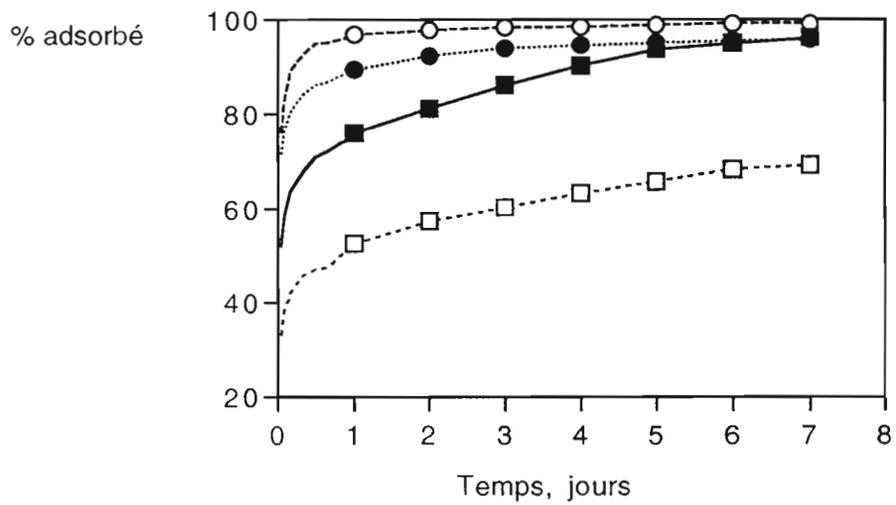
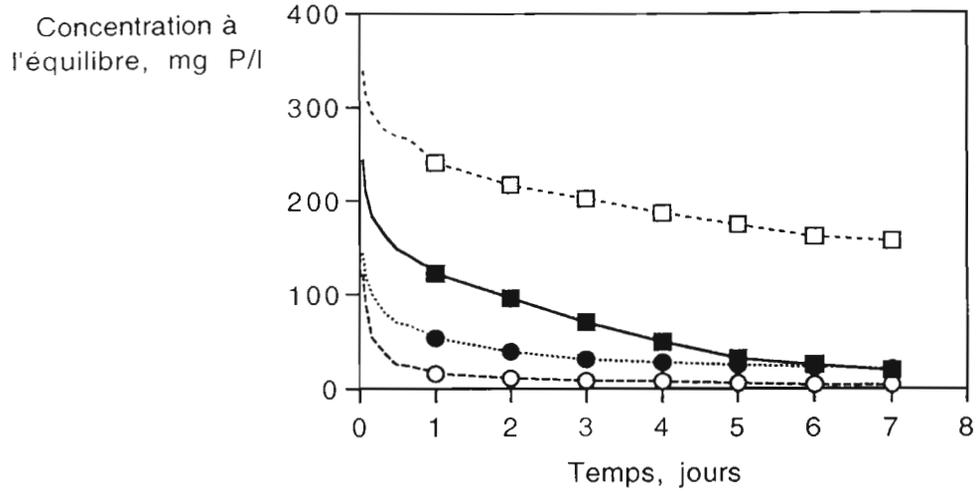


Figure 10. Evolution de la concentration à l'équilibre, du pourcentage de phosphore adsorbé et du coefficient d'adsorption au cours du temps (données journalières sur une semaine)

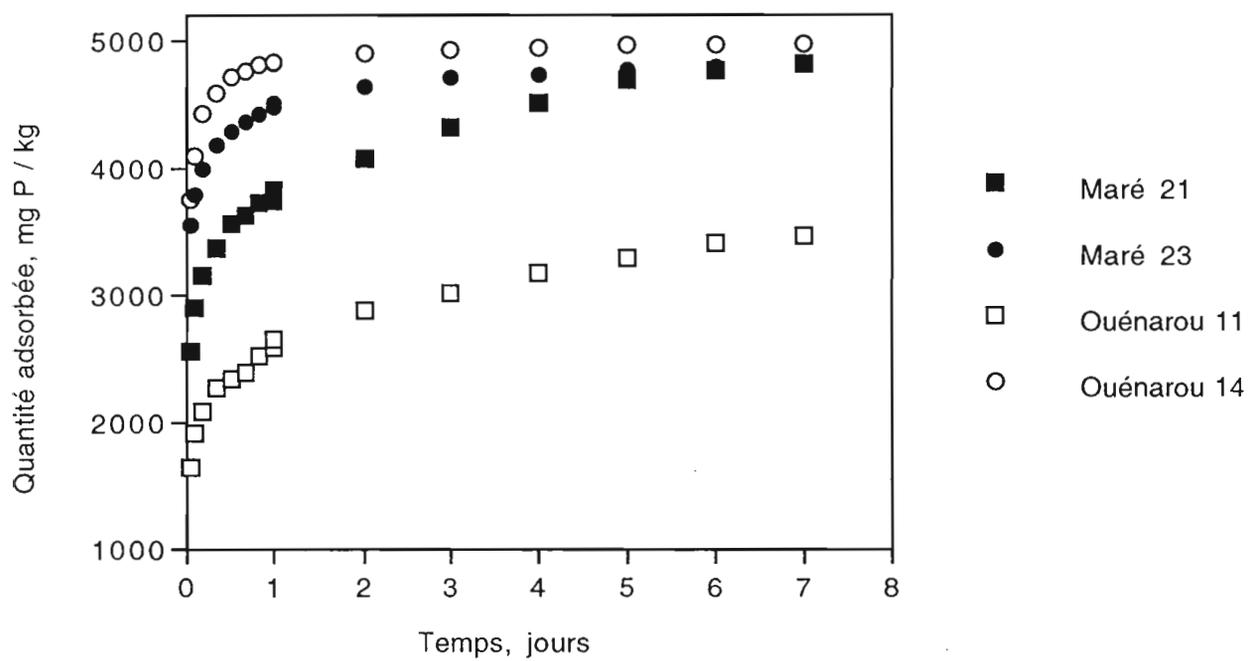


Figure 11. Evolution de la quantité de phosphore adsorbée en fonction du temps.

Les courbes de la figure 11 présentent deux types d'allure. Pour les échantillons prélevés en profondeur, la fixation est très rapide initialement mais stagne rapidement. Au contraire, la fixation du phosphore sur les échantillons de surface semble plus progressive et une durée d'agitation d'une semaine n'est pas suffisante pour atteindre un plateau dans la courbe. On peut raisonnablement penser que cette différence dans la forme des courbes est due à des quantités plus importantes de matière organique dans les horizons de surface au sein des profils. Outre un obstacle physique à la diffusion du phosphore, la matière organique est à l'origine d'une répulsion et d'une compétition entre anions organiques et phosphore (Nagarajah et al., 1970). Cet effet retard n'est néanmoins que transitoire puisque le phosphore remplace les anions organiques sur les sites de fixation à long terme (Afif et al., 1995).

De manière générale, les réactions entre les molécules et les particules adsorbantes n'étant pas instantanées, l'objectif de ce type d'expérience de construction de cinétiques est de déterminer la durée minimale d'agitation des expériences d'adsorption et de désorption permettant d'atteindre l'équilibre (Barrow, 1978). Dans le cas particulier du phosphore, l'objectif est de définir une durée d'agitation qui permette de s'intéresser soit au phénomène rapide de l'adsorption, soit au phénomène plus lent (Helyar et al., 1976). Dans notre cas, étant donnée la durée imposée des recherches sur l'adsorption du phosphore, on s'est volontairement limité au phénomène rapide de l'adsorption du phosphore, en adoptant une durée d'agitation de 24 heures. Cette valeur a été choisie pour son côté pratique dans la réalisation des expériences, après vérification qu'au bout de cette durée, la première phase de l'adsorption était terminée. Toutefois, l'importance des pentes des différentes courbes pour cette durée d'agitation (figure 10) nous a amené à être très vigilant sur le respect de la durée lors de la réalisation des expériences en batch.

Le choix de la durée d'agitation revêt une place particulièrement importante dans l'interprétation des résultats sur la fixation du phosphore. Par exemple, si on choisit une durée d'agitation de 24 heures, l'évolution du  $K_d$  en fonction du temps permet d'affirmer que le phosphore se fixe plus sur l'échantillon de Maré 23 que sur le Maré 21 (figure 10). Toutefois, pour une durée d'agitation de 7 jours, les conclusions seraient inverses (figure 10). Il importe donc de raisonner la durée d'agitation et de fixer une valeur pour l'ensemble des expériences menées. Cet aspect est moins important dans le cas de nombreuses autres molécules pour lesquelles la fixation sur les particules de sol est pratiquement immédiate.

### **C. En résumé**

- L'adsorption du phosphore se fait dans les sols ferrallitiques du Sud en deux phases : une première phase d'une durée approximative de douze heures, où la fixation est rapide, suivie d'une phase où elle est plus lente.
- Il n'y a pas atteint d'un équilibre, même après une semaine d'agitation.
- La vitesse de fixation du phosphore est plus faible pour les horizons organiques de surface que pour les horizons de profondeur. Toutefois, ce retard dans la fixation n'est que transitoire.
- Cette différence de vitesse d'atteinte d'un équilibre peut entraîner des interprétations erronées. Il convient donc d'être prudent dans les conclusions des divers expériences.

- Une attention particulière doit être donnée au respect de la durée d'agitation de 24 h dans la conduite des expériences.

### **III. Etude de la désorption du phosphore fixé sur les sols ferralitiques du Sud**

La désorption est le passage d'une molécule d'une phase solide (état adsorbé) à une phase solide. Ce phénomène est particulièrement important puisqu'il est à l'origine du relargage de molécules dans la solution du sol. Dans le cas particulier des ions inorganiques, l'adsorption et la désorption régissent leur biodisponibilité dans les sols.

#### **A. Matériel et méthodes**

##### **A.1. Sols**

Les sols utilisés pour les expériences de désorption sont les deux sols ferralitiques ferritiques précédemment utilisés dans l'établissement des cinétiques d'adsorption.

##### **A.2. Protocole expérimental**

La phase d'adsorption se déroule de la même façon que celle décrite auparavant. Pour rappel, 1 gramme de sol est mis en contact avec 10 ml de solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  préparées dans du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01M, de concentrations croissantes  $C_0$  100, 200, 500, 800, 1000, 1500, 2000 mg P l<sup>-1</sup>. L'ensemble est mis à agiter par retournement, à température ambiante. Au bout de 24h d'agitation, les tubes sont centrifugés à 2500 tours par minute, soit 1240 g pendant 15 minutes et le surnageant est filtré. Les filtrats sont acidifiés par une goutte de HCl 0,1N pour limiter l'activité microbienne, avant d'être analysés par la méthode de coloration phospho-molybdique.

Une quantité de chlorure de calcium vierge de phosphore, correspondant à la quantité de solution prélevée pour analyses, est alors ajouté au culot de centrifugation restant après retrait du surnageant. Le sol est remis en suspension (Top Mix, Bioblock Scientific) et les tubes sont remis à agiter pendant 12h. Au bout de 12h, on procède de nouveau à une centrifugation et au remplacement du surnageant prélevé pour analyse. L'opération est renouvelée huit fois. L'ensemble des expériences de désorption a fait l'objet de trois répétitions.

## B. Résultats et discussion

### B.1. Isothermes de désorption

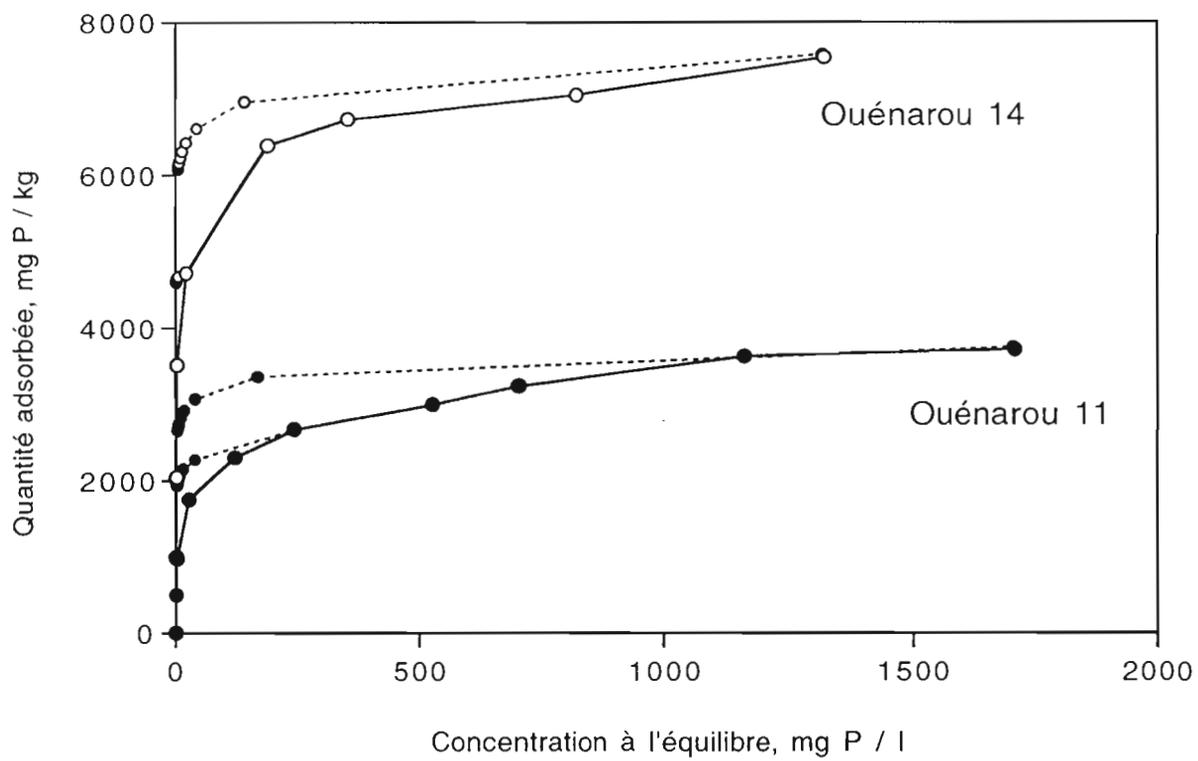
Les isothermes d'adsorption et de désorption pour les deux échantillons du Sud sont regroupées sur la figure 12. Les courbes de désorption ont été établies pour deux concentrations de départ,  $C_0=2000 \text{ mg P l}^{-1}$  et  $C_0=500 \text{ mg P l}^{-1}$ .

La modélisation des isothermes de désorption peut se faire suivant le formalisme de Freundlich décrit précédemment pour la modélisation des isothermes d'adsorption (tableau 6). Une façon de caractériser l'ampleur de l'hystérésis est de calculer le rapport des paramètres  $n_{\text{ads}}$  et  $n_{\text{des}}$ , provenant de la modélisation des isothermes d'adsorption et de désorption. Plus le rapport est éloigné de l'unité, plus la réaction de fixation est non-réversible. Dans notre cas, ce rapport est de 0,29 pour des concentrations initiales de  $C_0=2000 \text{ mg P l}^{-1}$  et pour les deux échantillons étudiés (tableau 6), bien qu'ils présentent des capacités d'adsorption différentes. Cette valeur très faible traduit la forte irréversibilité de l'adsorption dans les sols du Sud. Par ailleurs, la première extraction possède un rendement très faible puisque la courbe de désorption est pratiquement horizontale (figure 12). Le net décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption pour les deux échantillons étudiés est due au phénomène d'hystérésis, qui traduit la non-réversibilité de l'adsorption.

### B.2. Evolution des quantités désorbées

La figure 13 présente l'évolution des quantités de phosphore désorbées en fonction du nombre de désorptions successives. Les premières désorptions extraient une quantité plus importante de phosphore de la matrice solide que les suivantes, ce qui signifie que le phosphore désorbé lors des premières désorptions est moins fortement fixé sur les particules de sol que pour les désorptions suivantes. Une décroissance exponentielle s'applique parfaitement aux quantités désorbées ( $r^2>0,997$ ). Cette évolution semble assez remarquable puisqu'il ne semble pas qu'elle ait été relevée dans la littérature, selon nous.

Des expériences identiques de désorption ont également été réalisés sur les deux échantillons de Maré déjà utilisés dans l'étude des cinétiques d'adsorption. Les proportions de phosphore désorbées au bout de 8 désorptions sont identiques entre les échantillons de Maré et de Ouénarou (28 et 29% pour les horizons de surface, 19 et 20% pour les horizons de profondeur de Maré et de Ouénarou, respectivement). Ce résultat est surprenant dans la mesure où ces sols n'ont pas subi la même pédogenèse et possèdent des répartitions d'oxydes différentes. Il tendrait à montrer qu'oxydes de fer et d'aluminium mettent en jeu des énergies d'adsorption-désorption du phosphore équivalente dans le cas d'une mise en contact de durée limitée.



**Figure 12. Isothermes d'adsorption et de désorption du phosphore pour deux sols ferraliques ferritiques du Sud**  
 Les traits pleins concernent l'adsorption, les pointillés la désorption

**Isothermes d'adsorption**

O11	$x/m=928,40.C^{0,191}$	$r^2=0,999$
O14	$x/m=2988,29.C^{0,136}$	$r^2=0,982$

**Isothermes de désorption à partir de Co=2000 mg P / l**

O11	$x/m=2483.C^{0,056}$	$r^2=0,997$
O14	$x/m=5722.C^{0,039}$	$r^2=0,998$

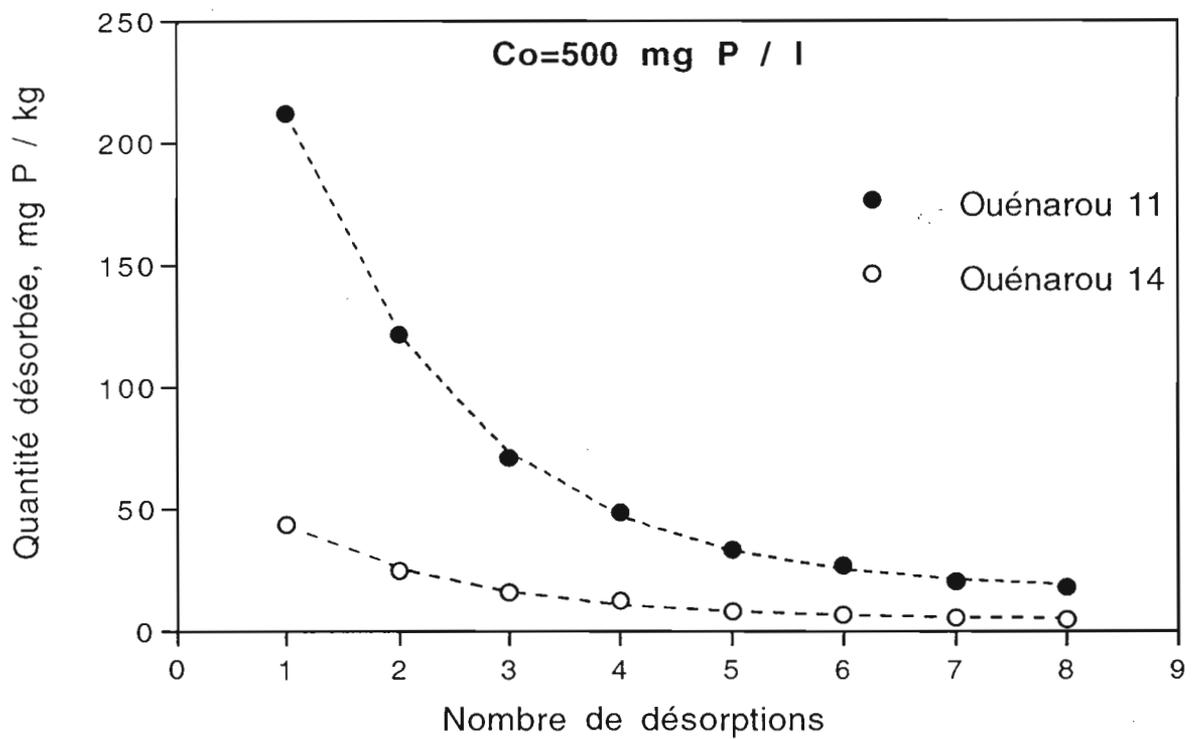
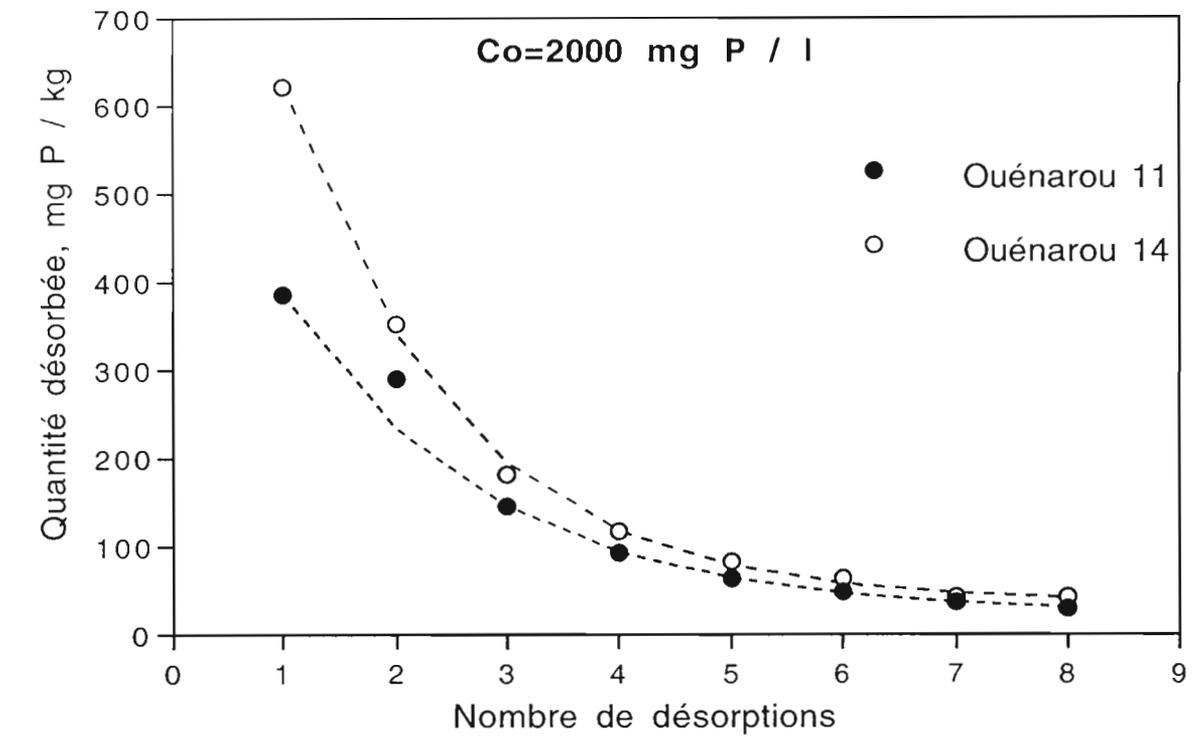
**Isothermes de désorption à partir de Co=500 mg P / l**

O11	$x/m=1865,06.C^{0,052}$	$r^2=0,999$
O14	$x/m=4616,00.C^{0,007}$	$r^2=0,998$

**Index d'hystérésis= $n_{des}/n_{ads}$**

	$n_{des}/n_{ads}$ (Co=2000 mg P / l)	$n_{des}/n_{ads}$ (Co=500 mg P / l)
O11	0,29	0,27
O14	0,29	0,05

**Tableau 6. Paramètres des équations de Freundlich pour les isothermes d'adsorption et de désorption et index d'hystérésis.**



**Figure 13. Evolution des quantités de phosphore désorbées en fonction du nombre de désorptions successives**

Les concentrations initiales sont de 2000 et de 500 mg P / l

Les points correspondent aux données expérimentales, les lignes à une modélisation exponentielle

### C. En Résumé

L'établissement des isothermes de désorption a montré que :

- la répétabilité des expériences d'adsorption comme de désorption est excellente.
- lorsqu'il est fixé sur les sols ferrallitiques du Sud, le phosphore est très difficilement désorbable, même dans le cas d'une tentative de désorption après seulement quelques heures de contact.
- dans le cadre restreint de ces expériences de courte durée, la capacité à désorber le phosphore est identique dans les sols de Maré et de Ouénarou, bien que leur pédogenèse soit différente.

### IV. Conclusions des études au laboratoire menées sur la rétention du phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Grande Terre

Les travaux menés au laboratoire dans le cadre de l'étude de la fixation du phosphore sur les sols ferrallitiques ferritiques du Sud apportent des renseignements intéressants. Les résultats des diverses expériences menées (adsorption, cinétique, et désorption) convergent pour souligner le caractère unique de ces sols qui présentent une très forte fixation du phosphore. Outre des paramètres d'adsorption élevés comparés à la littérature, la fixation du phosphore est rapide et pratiquement irréversible.

Les facteurs principaux qui influencent la fixation du phosphore dans les sols du Sud sont les composés amorphes et cristallisés de l'aluminium, ainsi que les oxydes de fer, dans une moindre mesure. Toutes ces influences ont été mises en évidence au sein de profils peu dispersés dans l'espace, présentant donc certaines caractéristiques peu différenciées (notamment le taux d'oxydes de fer). L'identification du compartiment principal intervenant dans la fixation du phosphore pourrait se faire par l'application de la même démarche à des échantillons de sols ferritiques prélevés dans des locations diverses.

L'effet dépréciateur de la matière organique est peu marqué et pourrait être masqué par les variations d'autres caractéristiques de sol. Un effet retard dans la fixation du phosphore a été noté dans les horizons de surface, qui peut être attribué à la présence de matière organique. Outre la nécessité de diffusion du phosphore à travers la matrice organique pour rejoindre les sites d'adsorption des sesquioxydes, les acides organiques rentreraient en compétition avec le phosphore pour ces mêmes sites. Une expérience est actuellement en cours pour statuer sur l'influence de la matière organique sur la fixation du phosphore. Elle consiste à étudier l'adsorption du phosphore dans des échantillons dont la matière organique aura été détruite et à la comparer à celle mesurée dans les échantillons initiaux non traités.

Les expériences au laboratoire sont généralement éloignées de la réalité terrain. Cependant, elles permettent d'établir des hypothèses qu'il sera possible de vérifier par des expériences en serre ou au champ, et inversement, de vérifier des hypothèses suggérées par des expériences en serre ou au champ. Cette

démarche de va-et-vient permet l'obtention de réponses rapides à des questions finalisées et une contribution conséquente à l'étude de la dynamique des éléments fertilisants dans les sols.

## V. Amendements phosphatés et fixation du phosphore

*Cette partie ne présente aucun résultat expérimental mais se propose de donner un aperçu des différentes stratégies d'apports de phosphore à des sols fortement fixateurs de cet élément et d'examiner les conséquences de ces apports d'un point de vue physico-chimique. Sont également examinés les risques induits par des apports massifs de phosphore.*

*Ce paragraphe est extrait d'un travail de synthèse bibliographique personnelle sur certains aspects de la rétention du phosphore dans les sols. Par souci de simplicité, toutes les références bibliographiques ont été omises dans le texte ci-dessous. Pour toute précision sur le propos qui suit, j'invite le lecteur à se reporter au document de synthèse qui comprend les références bibliographiques et qui sera vraisemblablement publié durant le premier semestre 1997.*

### A. Apports de phosphore et amélioration de son efficacité

L'objectif premier d'une fertilisation est de mettre à disposition d'une plante cultivée les éléments nécessaires à son développement. Dans le cas du phosphore, l'apport doit être particulièrement raisonné puisqu'il devra couvrir les prélèvements de la plante mais également "les prélèvements du sol" (la fixation du phosphore par les particules de sol), qui sont particulièrement importants dans les sols évolués. Différentes stratégies de fertilisation phosphatée ont été étudiées pour tenter de maintenir une bonne alimentation des plantes en phosphore malgré la forte fixation de l'élément dans les sols contenant des proportions importantes de sesquioxides de fer et d'aluminium. En marge d'apports massifs initiaux de phosphore qui aboutissent à sa rétrogradation, certains préconisent un apport de chaux visant à remonter le pH du sol, une application du phosphore en bandes, ou encore l'application de phosphore sous des formes autres que les engrais inorganiques solubles utilisés couramment.

#### A.1. Relèvement du pH par apport de carbonate de calcium

C'est l'option la plus couramment adoptée puisque le chaulage peut considérablement diminuer la fixation du phosphore. L'effet d'un apport de carbonate de calcium sur l'adsorption du phosphore est double : d'une part, l'augmentation de pH augmente la répulsion entre le phosphore et les particules de sol qui deviennent plus électronégatives ; d'autre part, le chaulage stimule la minéralisation de la matière organique et donc la libération d'anions organiques, susceptibles de rentrer en compétition avec le phosphore pour les sites d'adsorption. Un chaulage peut par ailleurs permettre de remédier à des toxicités

en manganèse ou en aluminium. Une modification du pH d'un sol par chaulage peut toutefois être sans effet sur l'adsorption du phosphore.

Un effet pervers du chaulage peut être la libération d'ions  $Al^{3+}$  qui peuvent former des complexes avec le phosphore ou des hydroxypolymères susceptibles d'adsorber le phosphore. Par ailleurs, l'effet du relèvement du pH sur la sorption du phosphore n'est pas aussi prononcé que pour le sulfate, qui est entièrement dissocié dans la solution du sol.

## A.2. Apports de phosphore en bandes

Une seconde option peut consister à apporter le phosphore par bandes. La concentration de la solution du sol au niveau de la bande est alors importante et les racines peuvent prélever plus facilement le phosphore.

Deux problèmes ont été évoqués dans la littérature : d'une part la concentration en phosphore peut devenir localement trop importante pour assurer un fonctionnement optimal des racines, d'autre part les jeunes plantes ne sont pas toujours en mesure de développer des racines qui leur permettraient d'avoir accès au phosphore. L'application en bandes est donc critiquable mais peut être bénéfique dans le cas de sols ayant déjà reçu un amendement phosphaté.

La correction des fortes déficiences en phosphore des sols tropicaux peut se faire par un apport initial massif de phosphore, des apports annuels en bande, ou par une combinaison des deux méthodes.

Certains auteurs ont comparé les rendements obtenus sur un maïs selon le type de fertilisation (épandage homogène sur toute la surface ou en bandes). A la fin du premier cycle cultural, les rendements obtenus avec une fertilisation localisée furent moindres. La meilleure efficacité du phosphore appliqué uniformément, qui n'était pas attendue dans ce sol brésilien très déficient en phosphore, peut être due à une distribution plus uniforme du phosphore assimilable dans le sol, à une meilleure distribution du système racinaire et donc à une meilleure alimentation en eau, à une réduction de la teneur en eau au voisinage de la bande.

Au cours des cycles culturaux suivants, ces auteurs ont constaté une augmentation de rendement pour les fertilisations en bandes mais une diminution dans le cas d'un apport homogène. Au terme de quatre cycles culturaux, les résultats étaient comparables. Les auteurs concluent que la meilleure option de fertilisation pour l'Oxisol étudié est un apport initial homogène de 140 kg P / ha puis une application en bande de 35 kg P / ha à chaque culture.

L'effet résiduel de la fertilisation phosphatée est plus important lorsque le phosphore est apporté localement mais il est également considérable dans le cas d'un apport initial massif.

### A.3. Utilisation de formes de phosphore autres que les engrais inorganiques solubles

#### A.3.1. Apports de Phosphate Rock

L'utilisation de sources de phosphore moins soluble vise à maintenir une concentration acceptable en phosphore dans la solution du sol sur une longue durée. Le principe en est une dissolution progressive d'une roche (typiquement le Phosphate Rock). Certains auteurs suggèrent d'apporter du phosphore sous forme peu soluble dans les sols qui ont une capacité de fixation, une vitesse de fixation et une énergie d'adsorption élevées mais des faibles possibilités de désorption.

Le Phosphate Rock poursuit sa dissolution tant que les atomes qu'il libère (phosphore, hydroxyde, calcium) sont évacués. Les sols doivent donc être des bons puits pour ces ions, sous peine de voir la réaction de dissolution s'arrêter. Dans le cas particulier de l'ion hydroxyde, il faut donc que le pH du sol soit faible et qu'il soit bien tamponné. Un bon sol pour la dissolution du Phosphate Rock peut donc être paradoxalement un mauvais sol agricole. Par ailleurs, l'efficacité du Phosphate Rock est d'autant plus importante qu'il est finement réduit et qu'il est bien mélangé au sol. On considère en général que le Phosphate Rock est 10 fois moins efficace qu'un apport soluble. Il faudrait donc comparativement amener 10 fois plus de Phosphate Rock pour atteindre un même apport à longue échéance. Les particules de Phosphate Rock sont alors plus proches et les zones de diffusion de chaque particule sont alors plus à même d'interagir, ce qui diminue le relargage de phosphore en solution. En résumé, plus on apporte de Phosphate Rock, moins il est dissout rapidement et moins il est efficace comparé aux formes solubles. Ceci explique que les rendements maximums obtenus avec des formes de phosphate solubles ne soient jamais atteints par des apports de Phosphate Rock, aussi importants qu'ils soient.

#### A.3.2. Apports de phosphore sous forme organique

De nombreux auteurs ont reporté des contributions importantes du phosphore organique à l'alimentation des plantes dans les sols tropicaux. La contribution du phosphore organique à l'alimentation des plantes représenterait de 30 à 50% du phosphore total assimilé dans la plupart des sols. Un auteur avance pour sa part des contributions de 15 à 80%. Le phosphore organique extractible à l'acide pourrait être préférentiellement adsorbé face au phosphore inorganique.

Grâce à des apports au champ de phosphore, nitrate et fumier, certains auteurs ont montré que le phosphore organique sous forme de fumier donnait des rendements sur coton et sur orge plus élevés que l'équivalent sous forme inorganique. Par ailleurs, le phosphore apporté par le fumier est resté assimilable pour les plantes plus longtemps que l'autre forme. Ces observations sont confirmées par d'autres auteurs qui ont constaté que le phosphore organique était plus mobile au sein du profil que son homologue inorganique. Certains auteurs ont constaté que l'application à long terme de déjections animales peut résulter en une lixiviation de phosphore dans des sols peu fixateurs, jusqu'à des profondeurs maximum de 1 m. Dans les sols évolués, phosphores organique et inorganique semblent immobiles à court terme mais les déplacements peuvent être significatifs à l'échelle de la formation des sols.

Une augmentation des apports de boues, qu'elles soient solides ou liquides, ou en complément avec du compost, contribue à une augmentation du phosphore assimilable dans les sols.

## **B. Apports de phosphore et capacité des plantes à absorber le phosphore**

La capacité d'adsorption définit une capacité à fixer le phosphore mais seulement de manière théorique. Il existe en effet de grandes variations chez les plantes cultivées dans la capacité à « extraire » le phosphore du sol. Certains auteurs ont montré par exemple qu'une variété de maïs pouvait extraire 23,5% du phosphore adsorbé sur une goethite synthétique tandis qu'une résine anionique n'avait pu en extraire que 1%. Cette différence peut être attribuée à la sécrétion d'acides organiques et de polysaccharides par les racines, ou par des bactéries de la rhizosphère. Des acides organiques simples peuvent également être produits par la décomposition de plantes, animaux ou tissus microbiens. L'effet de ces diverses sécrétions n'est généralement pas pris en compte dans les études de fixation du phosphore dans les sols.

## **C. Effets néfastes pouvant être engendrés par des apports massifs de phosphore**

### **C.1. Abaissement du point de charge nulle**

Des apports massifs de phosphore contribuent à l'abaissement du point de charge nulle du sol. Ils induisent donc des risques d'acidification du sol puisque l'état de stabilité physico-chimique du sol est atteint pour un pH égal au ZPC. La différence  $\text{pH} - \text{pH}_{\text{ZPC}}$  a été utilisée pour évaluer le degré d'évolution pédogénétique du sol.

### **C.2. Augmentation de la mobilité des éléments traces**

L'application de phosphore influe sur la concentration des éléments traces anioniques potentiellement toxiques. Les mécanismes d'adsorption du phosphore et de l'arsenic sur les minéraux du sol étant identiques, il peut y avoir compétition entre ces deux ions dans le sol. La compétition entre ces deux ions, la baisse du ZPC et l'augmentation de la charge nette de surface engendrée par des apports de phosphore contribuent à un départ d'arsenic vers les eaux souterraines, dans les sols soit contaminés par de l'arsenate de plomb, soit traités par des pesticides contenant de l'arsenic, et donc à un risque de pollution.

### **C.3. Eutrophication des eaux de surface**

Des apports importants de phosphore, nitrate ou carbone à des eaux de surface plus ou moins stagnantes peuvent engendrer une prolifération de cyanobactéries et de plantes aquatiques et une diminution de l'oxygène dissous par leur vieillissement et leur décomposition. Le phénomène d'eutrophisation des eaux de surface posent des problèmes quant à leur utilisation pour la pêche, les loisirs, l'industrie, la production d'eau potable. La consommation d'eau polluée par des éclosions de cyanobactéries ou par des neuro- et hépatotoxines qu'elles produisent peut engendrer la mort de bétail et représenter un risque pour les humains.

Le transport de phosphore de la parcelle cultivée aux eaux libres peut se faire sous forme soluble

ou particulière. Le départ sous forme soluble par lixiviation est généralement limité, sauf dans des cas particuliers de sols sableux, de sols ayant reçu de fortes fertilisations phosphatées, de sols de prairie, ou de sols forestiers. La contribution de la forme particulière au départ de phosphore de l'écosystème cultivé par érosion est de loin la plus importante puisque le phosphore est fixé sur les éléments fins et que la matière organique peut contenir de fortes quantités de phosphore.

## Références citées

*Les références qui concernent la cinquième partie de ce document ne sont pas incluses dans la liste qui suit.*

- AFIF E., BARRON V., TORRENT J., 1995. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by Cerrado soils from Brazil. *Soil Sci.*, 159:207-211.
- ARNOLD P.W., SHEPHERD M.A., 1990. Phosphorus and potassium requirements of cereals. HGCA Research review number 16, London, UK.
- BARROW N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29:447-462.
- BENOIT P., 1994. Role de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Doct. INA-PG. 194p.
- BHO GAL A., YOUNG S.D., RALPH R., BRADLEY S., CRAIGON J., 1996. Modelling the residual effects of phosphate fertilizer in the Ropsley (UK) field trial. *Fert. Res.*, 44:27-36.
- BONZON B., L'HUILLIER L., EDIGHOFFER S., BOURDON E., BECQUER T., LAUBREAUX P., 1995. Facteurs de fertilité et conditions de mise en valeur des sols ferrallitiques des massifs du Sud de la Grande Terre. Historique et résultats des recherches. Questions pour l'avenir. Nouméa:ORSTOM, Conv.:Sci. Vie ; Agropédologie, 31, 30p.
- BORGGGAARD O.K., JORGENSEN S.S., MOBERG J.P., RABEN-LANGE B., 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J. Soil Sci.*, 41:443-449.
- BOURDON E., BECQUER T., EDIGHOFFER S., BONZON B., 1995. Caractérisation du comportement physique de deux types de faciès de sol ferrallitique ferritique issus de roches ultramafiques. Deuxième conférence internationale sur l'écologie des milieux serpentiniques, Nouméa, 31 juillet-5 août, 10p.
- BRENNAN R.F., BOLLAND M.D.A., JEFFERY R.C., ALLEN D.G., 1994. Phosphorus adsorption by a range of western Australian soils related to soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:2785-2795.
- CALVET R., 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83:145-177.
- C.P.C.S., 1967. Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols. Classification des sols. ENSA-Grignon, 87 p. multigr.
- DE MESQUITA FILHO M.V., TORRENT J., 1993. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region. *Geoderma*, 58:107-123.
- DOULA M., IOANNOU A., DIMIRKOU A., 1996. Thermodynamics of phosphate adsorption-desorption by alfisols, entisols, vertisols, and inceptisols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:1749-1764.
- F.A.O.-U.N.E.S.C.O., 1974. Soil Map of the World, vol. 1, Legend UNESCO, Paris, 59 p.
- FAIVRE P., 1988. Lessivage et Planosolisation dans les séquences de sols caractéristiques des milieux intrandins de Colombie. Th. Univ. Nancy I. 563 p.
- FITTER A.H., SUTTON C.D., 1975. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *J. Soil Sci.* 26:241-246.
- GILES C.H., SMITH D., HUITSEN A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Colloid Interface Sci.*, 47:755-765.
- GILKES R.J., HUGHES J.C., 1994. Sodium fluoride pH of south-western Australian soils as indicator of P-sorption. *Aust. J. Soil Res.*, 32:755-766.

- GORBUNOV N.I., DEYADEVICH G.S., TUNIK B.M., 1961. Methods of determining non-silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Soviet Soil Sci.*, 1252-1259.
- HELYAR K.R., MUNNS D.N., BURAU R.G., 1976a. Adsorption of phosphate by gibbsite. I. Effects of neutral chloride salts of calcium, magnesium, sodium and potassium. *J. Soil Sci.*, 27:307-314.
- HOLFORD I.C.R., WEDDERBURN R.W.M., MATTINGLY G.E.G. 1974. A langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.* 25:242-255.
- JAFFRE T., 1980. Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. *Trav. et Doc. n° 124. ORSTOM Paris*, 275 p.
- JOHNSON J.A., FARMER W.J., 1993. Batch versus column method for determining distribution of organics between soil and water phases. *Soil Sci.*, 155:92-99.
- JONASSON R.G., MARTIN R.R., GIULIACCI M.E., TAZAKI K., 1988. Surface reactions of goethite with phosphate. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 84:2311-2315.
- KUO S., LOTSE E.G., 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.* 116:400-406.
- LANGMUIR I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1361-1403.
- LATHAM M., QUANTIN P., AUBERT G., 1978. Etude des sols de Nouvelle Calédonie, Notice explicative de la carte pédologique de Nouvelle Calédonie à 1 / 1000000. ORSTOM, Paris.
- LARSEN S., 1967. Soil phosphorus. *Adv. Agron.*, 19:151-210.
- LOGANATHAN P., ISIRIMAH N.O., NWACHUKU D.A., 1987. Phosphorus sorption by Ultisols and Inceptisols of the Niger delta in southern Nigeria. *Soil Sci.*, 144:330-338.
- LOVELAND P.J., DIGBY P., 1984. The extraction of Fe and Al by 0,1M pyrophosphate solutions: a comparison of some techniques. *J. Soil Sci.*, 35:243-250.
- MACHACEK V., 1996. Ability of methods to characterize phosphate regime of soils. *Rostlinna Vyroba*, 42:199-203.
- MCKEAGUE J.A., DAY J.M., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22.
- MEAD, 1981. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 19:333-342.
- MEHRA O.P., JACKSON M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7th Nat. Conf. Clays Clay Miner. pp 317-327.
- MURPHY J., RILEY J.F., 1962. A simplified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27:31-36.
- NAGARAJAH S., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1970. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature*, 228:83-85.
- OLSEN S.R, WATANABE F.S., 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21:144-149.
- PARFITT R.L., 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50.
- R.P.F., 1990. Référentiel Pédologique Français. 3ème proposition, avril 1990. AFES-INRA. 279 p.
- RUSSELL E.J., PRESCOTT J.A., 1916, The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *J. Agric. Sci., Camb.*, 8:65-110.

- SANYAL S.K., DE DATTA S.K., CHAN P.Y., 1993. Phosphate sorption-desorption behavior of some acidic soils of south and southeast Asia. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 25:937-945.
- SCHWERTMANN U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenern. Bodenkde*, 105:195-202.
- SCHWERTMANN U., LATHAM M., 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma*, 39:105-123.
- SHARPLEY A.N., 1995. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecol. Eng.*, 5:261-279.
- SINGH B.B., JONES J.P., 1976. Phosphorus sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40:389-394.
- STATITCF, 1991. Manuel d'utilisation, version 5, Paris.
- SYERS J.K., EVANS T.D., WILLIAMS J.D.H., MURDOCK J.T., 1971. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.*, 112:267-275.
- UEHARA G., GILLMAN G., 1981. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview press, Boulder, CO.
- USDA, 1960. Soil classification, a comprehensive system. 7th approximation. US gov. printer. 265 p.
- VEITH J.A., SPOSITO G., 1977. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of 'Adsorption' phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:697-702.
- VO DINH QUANG, VU CAO THAI, TRAN THI TUONG LINH, DUFEY J.E., 1996. Phosphorus sorption in soils of the Mekong Delta (Vietnam) as described by the binary Langmuir equation. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:113-123.

