

Caractérisation, par spectrométrie RMN du ^{31}P , de constituants phosphatés extraits de sols de rizières malgaches

W. ZECH (1), J.C. FORSTER (1), S. RAKOTOASIMBOLA (2) et J.-C. FARDEAU (3)

(1) Institut de Pédologie, Université de Bayreuth, BP 10 12 51, D 8580 Bayreuth, R.F.A.

(2) Chercheur invitée de l'université de Tananarive, Laboratoire des radioisotopes, BP 3383. Tananarive 101. Madagascar.

(3) DB/SRA. Cen Cadarache. F-13 108 Saint-Paul-lez-Durance, France.

RÉSUMÉ

Les composés phosphatés de six sols de rizières, riches en matière organique, originaires de Madagascar ont été extraits par une solution sodique. Ces composés ont été déterminés soit par une analyse chimique globale, soit par une spectrométrie RMN du ^{31}P du phosphore qu'ils contenaient. Les ions orthophosphate sont la forme de phosphore la plus fréquente dans cet extrait et correspondent en moyenne à 40 % du phosphore. Viennent ensuite les orthophosphates monoesters, tel que l'inositol puis les orthophosphates diesters. Les pyrophosphates qui correspondent généralement à des formes présentes dans des microorganismes en phase de stress sont très peu présents. La présence de spectres RMN mal résolus permet d'imaginer la présence de composés organiques. Une des hypothèses susceptible d'expliquer la faible teneur en orthophosphate diester consiste à imaginer que ceux-ci sont rapidement dégradés en libérant des ions orthophosphate qui pourraient ensuite participer à la nutrition minérale des végétaux. Cependant l'analyse des isothermes d'adsorption, soit par le modèle de Langmuir, soit par le modèle de Freudlich, montre que le pouvoir fixateur de ces sols est très élevé et, qu'en conséquence, les ions ainsi libérés ont beaucoup plus de chance d'être retenus par le sol que prélevés par les cultures.

MOTS-CLÉS : Phosphore organique — Spectrométrie RMN ^{31}P — Rizière — Fixation P.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION, WITH ^{31}P RMN-SPECTROMETRY, OF PHOSPHATIC COMPONENTS EXTRACTED FROM PADDY SOILS IN MADAGASCAR

Phosphatic compounds of six rice soils from Madagascar, high in organic matter, were extracted with soda. These compounds were determined either by chemical analysis, either by ^{31}P RMN. Orthophosphate ions represented the major part of the extracted phosphorus. They corresponded to 40 % of the total P in the NaOH extract. Orthophosphates monoesters, as inositol phosphate, were in second place and orthophosphates diesters were not higher than 11 % for the better case. Pyrophosphates, which are a form of phosphate present in microorganisms in case of stress are found in only two soils. Some RMN spectrum can be explained by organic phosphate compounds constituted by orthophosphate ions, polyvalent cations as Ca and organic compounds. The low rate in orthophosphate diester can be explained by a their high rate of hydrolysis or by their leaching in soils in moistened soils. The phosphate ions coming from the hydrolysis process could be quickly retained by soil particles, because all these soils showed a very high fixing capacity for phosphate ions as shown by the analysis of the adsorption isotherm according Langmuir or Freudlich equations.

KEY WORDS : Organic phosphorus — ^{31}P RMN-spectrometry — Paddy soil — P fixation.

INTRODUCTION

Dans de très nombreux sols développés sous climats tropicaux les carences en phosphore limitent l'intensification agricole (SANCHEZ and UEHARA, 1980 ; ROCHE, 1983). Cette situation résulte le plus souvent d'une part d'un appauvrissement du substratum en apatite consécutive à des conditions intensives d'altération, les phosphates calciques évoluant vers des formes mixtes aluminiques et/ou ferriques (WALKER, 1964 ; FLICOTEAUX, 1982) ou étant lessivés hors de l'horizon cultivé et d'autre part de l'existence d'un pouvoir fixateur élevé à très élevé (SANCHEZ et UEHARA, 1980). Les teneurs en matière organique dans ces sols étant souvent plus faibles que dans les sols ayant évolué sous climat tempéré, il en est de même des teneurs en phosphore organique. Mais on trouve également sous climat tropical (De DATTA, 1983) des sols dont les teneurs en phosphore total et en matière organique sont aussi élevées, voire plus élevées, que dans de nombreux sols cultivés sous climat tempéré ; cependant l'aptitude de ces sols à retenir énergiquement et en grande quantité les ions phosphate lorsque ceux-ci sont ajoutés comme engrais est en général aussi élevée que dans les sols aux teneurs beaucoup plus faibles. De nombreux auteurs ont avancé l'hypothèse que, dans de tels sols, des composés organiques dont la nature n'est jamais précisée, pourraient être hydrolysés et contribuer à la nutrition phosphatée des végétaux. La quantification de tels processus passe par l'extraction, puis l'examen de la nature et des quantités de composés organiques phosphatés extraits avec la matière organique. Des sols de rizières malgaches étaient particulièrement bien adaptés à une telle étude dans la mesure où d'une part certains ont des teneurs élevées ou très élevée en matière organique et où d'autre part tous présentent un intérêt économique majeur en raison de leurs fonctions dans la production vivrière qu'il est indispensable d'accroître en l'intensifiant.

MÉTHODES ET MATÉRIEL

Rétention d'ions phosphate ajoutés aux sols

La rétention des ions phosphate par la phase solide du sol a été examinée en réalisant des isothermes d'adsorption. Des échantillons de 2 g de terre broyée puis tamisée à 2 mm ont été agités pendant 16 heures à température constante de 25 °C dans 20 ml d'une solution 0,01 M CaCl₂ contenant des ions phosphate à des concentrations comprises entre 10 mgP.l⁻¹ à 500 mgP.l⁻¹. Les suspensions sont centrifugées et la concentration, C_a, du phosphore restant en solution est déterminée par colorimétrie (JOHN, 1970). La quantité de phosphore retenue, P_a, est la différence entre la

quantité de phosphore apportée, PA, et celle, PL, restant dans le surnageant.

Diverses équations ont été utilisées pour modéliser les données expérimentales relatives à la rétention des ions phosphate par la phase solide du sol (BACHE et WILLIAMS, 1971 ; BARROW, 1978 ; SIBBESSEN, 1981). Nous avons choisi de faire appel au modèle de Langmuir :

$$PL/PS = (1/b) \cdot PL + 1/(k_1b) \quad (1)$$

et au modèle de Freudlich modifié (FITTER et SUTTON, 1975 ; BARROW, 1978) :

$$Ps = k_2 \cdot PL^a - Q \quad (2)$$

Dans ces formules :

- k₁, k₂, a, b et Q sont des constantes liées aux conditions expérimentales ;
- b est la quantité maximale susceptible d'être adsorbée ;
- Q la quantité de phosphore adsorbée préalablement à l'expérience que nous avons identifié ici à la quantité de phosphore extractible par HCl à 32 %.

Extractions et dosages des différentes formes de phosphore des sols

Dans tous les cas le phosphore minéral a été dosé après extraction et/ou minéralisation par la méthode de JOHN (1970).

Le phosphore total (P_t) est extrait par HF à 40 %.

Le phosphore facilement décomposable (PHCl) est extrait par HCl 32 %. Il s'agit ici d'extraire les ions phosphate liés à l'aluminium et au fer des oxyhydroxydes amorphes, les teneurs en phosphates calciques, tels que les apatites, étant nulles dans les sols tropicaux acides et évolués.

Le phosphore soluble dans la soude est extrait comme suit :

6,7 g de sol sont extraits par 20 ml de soude 0,5 M durant 3 minutes à 0 °C par une dispersion ultrasonique développant une puissance de 100 watt. Les différentes formes chimiques du phosphore de cet extrait ainsi que leur quantité sont déterminées par deux méthodes complémentaires : l'une chimique et l'autre par spectrométrie RMN du ³¹P. Le phosphore total de l'extrait (P_{NaOH}) est déterminé après calcination et reprise des cendres par H₂SO₄ 0,2 N. Le phosphore inorganique (P_i) de l'extrait est déterminé par la méthode de SAUNDERS et WILLIAMS (1955). La quantité de phosphore organique (P_o) correspond à la différence entre la quantité de phosphore total et la quantité de phosphore minéral. Il s'agit donc d'une estimation indirecte globale. Les différentes formes du phosphore contenu dans l'extrait ont également été appréciées de manière directe par spectrométrie RMN du ³¹P. Pour cela 20 ml de l'extrait soude ont été concentrés à 2 ml sous azote à

la température de 40 °C. Puis 1 ml de D₂O est ajouté et la solution transvasée dans des tubes d'analyse RMN de 10 mm (NEWMAN et TATE, 1980). Les spectres RMN du ^{31}P ont été enregistrés après découplage de l'hydrogène au moyen d'un spectromètre RMN Jeol FX 90 Q Multinucléi FT des conditions opératoires sont les suivantes : fréquence : 36,2 Mhz ; température : 20 °C ; angle de pulsation : 90° ; délai de pulsation : 1 s ; temps d'acquisition : 0,4 s ; domaine de fréquence 10 kHz ; durée des mesures 1 250 à 12 000 scans ; éta- lon : 50 % H₃PO₄/D₂O (ZECH *et al.*, 1985).

Les sols

Les échantillons de terre ont été prélevés dans les horizons de surface sur les hauts plateaux malgaches (fig. 1). Trois TAN/F1, TAN/F3 ferrallitiques moyennement désaturés et TAN/F2 ferrallitique fortement désaturé proviennent de la région de Tananarive ; un échantillon ANK/F4, ferrallitique moyennement désaturé provient de la région d'Ankaratra. Ces 4 sols sont des ferralsols (FAO, 1985) dont la roche mère est constituée pour l'essentiel de migmatites et de granites. Trois échantillons, ITA/A1, ITA/A2 et ITA/A3 ont été prélevés dans la région d'Itasy sont des sols bruns eutro- phes (Andosols) dérivés de roches volcaniques consti- tuées de basaltes. Les profils pédologiques de ces sols ont été décrits par ZEBOROWSKI (1971).

Les échantillons prélevés ont été séchés, broyés et tamisés à 2 mm. Le tableau I regroupe quelques caractéristiques des échantillons de terre des horizons super- ficiels utilisés.

La texture a été déterminée par la méthode de De LEENHEER *et al.* (1955). Le pH a été mesuré avec une électrode de verre dans un système sol-solution de rapport 1/2,5, la solution étant soit de l'eau distillée, soit du CaCl₂ 0,01 M, soit du KCl M. Le carbone orga- nique total, C_t, est déterminé par combustion sèche au moyen d'un Carhmomat 8-ADG Woesthoff. La CEC est estimée par percolation d'une solution d'acétate d'ammonium 1 M suivie d'un échange par une solution de KCl 1 M (FAO, 1985). Du fer, Fe_o, et de l'alumi- nium, Al_o, ont été extrait par de l'oxalate d'ammonium 0,2 M (SCHWERTMANN, 1964).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Rétention des ions phosphate par les sols de rizières

La figure 2a pour les apports les plus faibles, et la figure 2b pour les apports les plus élevés, illustrent les données expérimentales. Les résultats de l'ajustement des données expérimentales aux modèles d'adsorption sont présentés au tableau II. Les valeurs des coefficients de corrélation entre les valeurs de PL et de PS indiquent

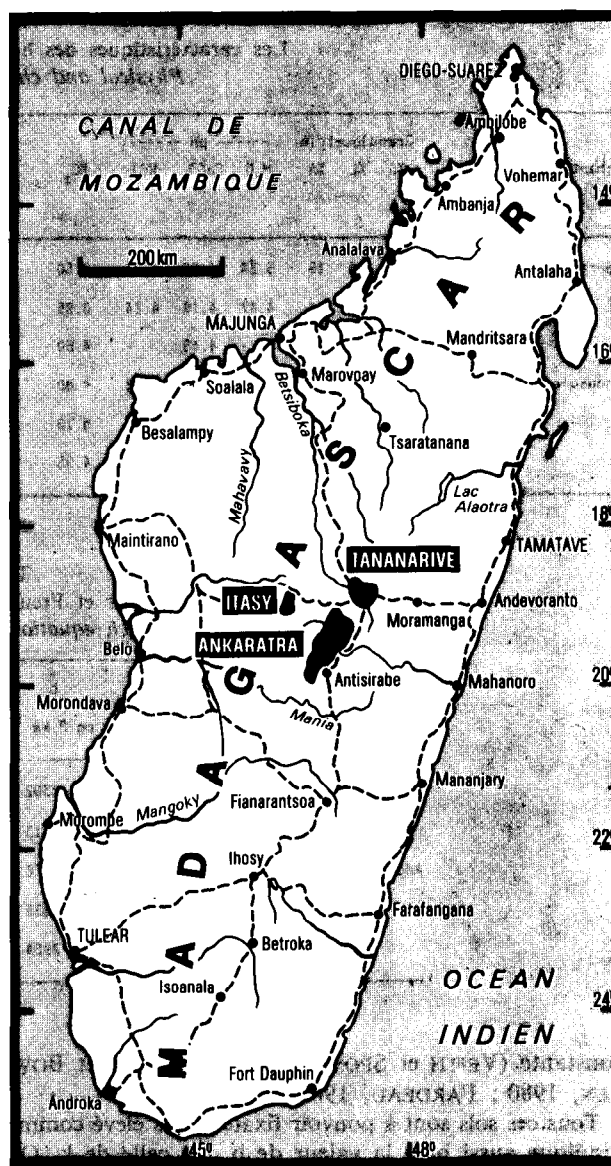


FIG. 1. — Situation des terrains d'essai sur les hauts plateaux malgaches près de Tananarive, d'Itasy et d'Ankarata. Place of experimental long term designs near Tananarive, Itasy and Ankaratra.

que les résultats sont aussi bien simulés par l'équation de Langmuir que par l'équation de Freudlich modifiée, cette dernière semblant légèrement mieux adaptée. De telles observations confirment celles d'autres auteurs (MEAD, 1981 ; BARROW, 1978 ; RATKOWSKY, 1986) et infirment celles de SIBBESON (1981). Il faut également signaler que l'équation de Langmuir repose sur la constance de l'énergie de liaison des ions adsorbés ; or l'adsorption des ions phosphate ne se fait pas à énergie

TABLEAU I
Les caractéristiques des horizons superficiels des sols étudiés
Physical and chemical soil characteristics

Echantillon	Granulométrie			pH			%C _t	Cations échangeables					CEC	%SB	P _t	P _{HCl}	P _{HCl+org}	Fe _o	Al _o
	%S	%L	%A	H ₂ O	CaCl ₂	KCl		Na	K	Mg	Ca	meq 100g ⁻¹							
Ferralsols:	Tan/F1	25	56	19	5.64	4.86	4.84	2.50	0.01	0.28	1.12	2.62	10.6	38	675	553	644	2.40	3.60
	Tan/F2	49	17	34	4.47	4.19	4.24	0.95	0.02	0.07	0.04	0.05	5.6	3	380	223	265	1.10	2.10
	Ank/F4	7	67	26	-	4.45	-	4.60	0.78	0.36	0.25	0.15	19.8	8	1110	694	819	5.20	6.40
Andosols:	Ita/A1	28	57	15	6.01	5.49	5.42	4.80	0.05	0.49	4.00	20.75	32.0	79	1515	1265	1566	8.40	14.60
	Ita/A2	56	33	11	6.29	5.55	5.31	5.10	0.14	1.42	4.66	11.75	22.6	80	1107	897	1074	3.50	5.70
	Ita/A3	14	68	18	6.42	5.84	5.67	4.95	0.13	1.90	7.30	23.50	43.1	76	2910	1816	2415	11.10	7.40

TABLEAU II
Equations de Langmuir et Freundlich et leurs coefficients de corrélation
Langmuir and Freundlich equation parameters for the various soil samples

Echantillon		b	k ₁	r	a	k ₂	r
		mg P kg ⁻¹	l g ⁻¹				
Ferralsols:	Tan/F1	2302	68	0.989	0.378	311	0.977
	Tan/F2	1113	50	0.996	0.323	175	0.988
Andosols:	Ita/A1	3272	121	0.994	0.421	438	0.966
	Ita/A2	1839	39	0.985	0.392	200	0.995
	Ita/A3	2964	60	0.988	0.455	292	0.989

constante (VEITH et SPOSITO, 1977 ; POSNER et BOWDEN, 1980 ; FARDEAU, 1981).

Tous ces sols sont à pouvoir fixateur très élevé comme l'indique aussi bien la valeur de b que celle de k. On confirme par cette voie la difficulté à accroître les quantités de phosphore assimilable dans les sols de rizières des hauts plateaux malgaches (NGO CHAN BANG *et al.*, 1967 ; ROCHE *et al.*, 1967 ; ANDRIANJAKA RANOROSOA, 1984 ; TRUONG *et al.*, 1973).

La comparaison des données sur ferralsols et sur andosols est intéressante. En effet pour les concentrations les plus faibles utilisées, inférieures à 50 mgP.l⁻¹, la quantité retenue par le ferrasol Tan/F1 est supérieure à celle retenue par l'andosol Ita/A3 bien que les teneurs en oxydes et hydroxydes amorphes, constituants jugés responsables de la fixation des ions phosphates, soient plus faibles dans le ferrasol que dans l'andosol. Par contre les oxydes cristallins y sont plus nombreux. Ce résultat pourrait donc confirmer l'hypothèse selon

laquelle la mésoporosité des oxydes amorphes est peu accessible aux ions phosphate alors que les réactions avec les oxydes cristallins seraient beaucoup plus rapides (BORGARD, 1983 ; MADRID et De ARAMBARRI, 1985). Par contre pour les concentrations les plus élevées, on retrouve bien le rôle joué par la quantité d'oxydes et d'hydroxydes présente dans les sols (UDO et UZU, 1972 ; LONAGATHAN *et al.*, 1987 ; FORSTER et ZECH, 1989). De plus, en accord avec les données de FOX et KAMPATH (1970) obtenues pour des sols de Hawaï et celles de JUO et FOX (1977) pour des sols d'Afrique de l'Ouest, les sols dérivés de roches basaltiques ont des pouvoirs fixateurs plus élevés que ceux dérivés de granite.

Les isothermes d'adsorption devraient également pouvoir nous renseigner sur la quantité de phosphore qu'il serait nécessaire d'apporter aux sols pour espérer atteindre 95 % des rendements maximaux. En effet BECKWITT (1964), suivi par de nombreux agronomes,

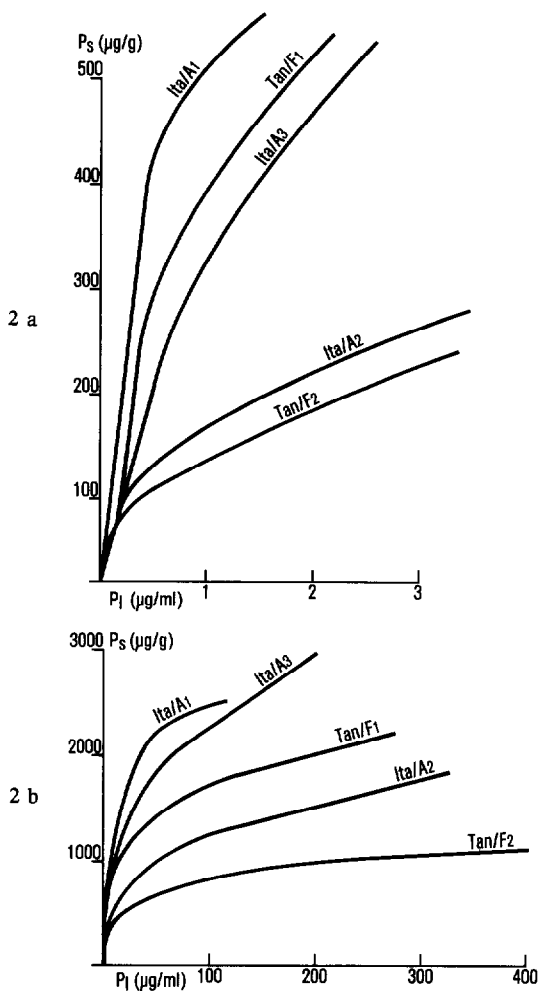


FIG. 2a et 2b. — L'adsorption du P des ferrasols de Tananarive et d'Ankaratra et des andosols d'Itasy.
Adsorption isotherms of phosphate ions on Tananarive and Ankaratra ferrasols and on Itasy andosols.

estime que pour atteindre 95 % du rendement maximal des cultures, la concentration en P-PO₄ dans la solution du sol en milieu CaCl₂ 0,01 M observée lors de l'établissement des isothermes d'adsorption doit être égale ou supérieure à 0,2 mgP.l⁻¹ ; cependant plus récemment des auteurs ont estimé qu'une concentration 10 fois plus faible serait suffisante (MEMON et FOX, 1983). En considérant que la densité apparente des sols est en moyenne égale à 1.3 g.cm⁻³ et que la profondeur de mélange des engrais avec le sol est de 12 cm, et en utilisant la valeur de 0,2 mgP.l⁻¹ comme valeur optimale de la concentration en phosphore de la solution du sol, les apports nécessaires à une croissance maximale dans ces conditions pédo-climatiques se situe-

raient autour de 150 à 180 kgP.ha⁻¹. Aucune expérience agronomique n'a été conduite dans le cadre de cette étude, mais il est possible de situer cette donnée par rapport à des observations antérieures (NGO CHAN BANG *et al.*, 1967 ; VELY *et al.*, 1967 ; ROCHE *et al.* ; 1967 ; De HAUT De SIGNY, 1967). Ces auteurs ont constaté que, au champ dans des sols pédologiquement très voisins, les apports souhaitables se situaient aux alentours de 150 à 250 kg de phosphore par hectare. On peut donc estimer qu'il existe une bonne correspondance entre l'approche de laboratoire et les résultats du champ ; mais ces résultats illustrent simultanément que la gestion de la fertilisation phosphatée dans ces sols reste une opération économiquement coûteuse puisque les apports de phosphore semblent devoir être bien supérieurs aux exportations des cultures pour que le phosphore ne soit plus le premier facteur limitant de la production rizicole.

Quantités et formes du phosphore dans les extraits à la soude

Cette extraction brève extrait de 28 % à 48 % du phosphore total, la moyenne étant de 31 % pour les ferrasols et de 43 % pour les andosols (tabl. III). Ces valeurs sont très supérieures à celles obtenues dans les vertisols (ZECH *et al.*, 1985) mais du même ordre de grandeur que celles observées dans des sols de montagne riches en matière organique (ZECH *et al.*, 1987). Ces données sont d'ailleurs en accord avec celles que l'on peut observer dans des sols prélevés sous climats tropicaux, lorsque le phosphore du sol y est fractionné par la méthode CHANG et JACKSON (1956).

Les spectres RMN (fig. 3) du ^{31}P contenu dans les différents extraits sodiques possèdent des pics correspondant :

- pour une translation chimique de 6,7 à 7,5 ppm, aux ions orthophosphates ;
- pour une translation de 5,0 à 6,4 ppm, aux orthophosphates monoesters tels que inositol phosphate, glucophosphate, mononucleotide, cholinephosphate ;
- pour une translation de 0,2 ppm, aux orthophosphates diester comme l'ADN ou les phospholipides ;
- à - 3,5 ppm, aux pyrophosphates.

Les translations chimiques observées ici sont légèrement différentes de celles signalées par ZECH *et al.* (1987) pour les orthophosphates et surtout CONDRON *et al.* (1985). Ces différences ont pour origine d'une part la composition chimique de l'étalon utilisé (50 % H₃PO₄/D₂O vs 85 %H₃PO₄/D₂O) et d'autre part le pH plus élevé de l'extrait. L'ordre des pics ne variant pas, les différents pics sont attribués aux mêmes constituants.

Les données quantifiées de ces spectres sont transcrites dans le tableau IV.

- L'orthophosphate inorganique représente de 45 % à

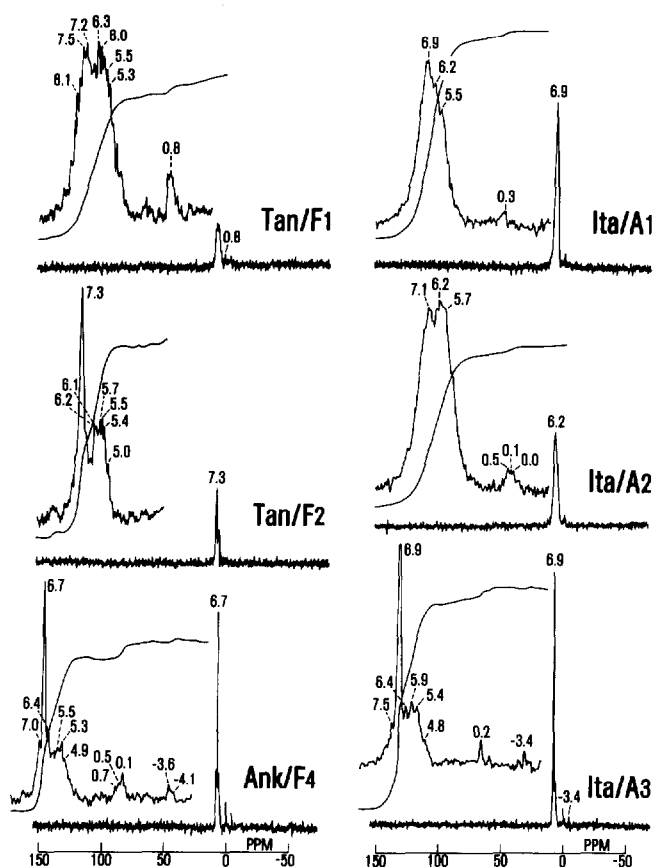


FIG. 3. — Les résultats de la spectroscopie RMN au ^{31}P .
 ^{31}P -RMN spectrum of the various organic compounds
 extracted from soils.

63 % du phosphore total de l'extrait. Ces pourcentages ne sont pas significativement différents de ceux obtenus par voie d'analyse chimique. Les teneurs moyennes en orthophosphate inorganique ne sont pas significativement différentes dans les ferrasols et les andosols ; elles sont nettement supérieures à celles observées antérieurement dans les vertisols prélevés au Mexique (ZECH *et al.*, 1985). Ces différences semblent plus liées à l'origine pédologique des sols qu'à leur passé agricole.

— Les orthophosphates monoesters prédominent dans la fraction organique comme cela avait déjà été observé tant des sols cultivés de longue date (CONDON *et al.*, 1985) que dans des sols prélevés dans des alpages non cultivés (ZECH *et al.*, 1987). De telles données semblent d'ailleurs être en accord avec celles relatives à la teneur des sols en inositol phosphate (COSGROVE, 1980), teneurs déduites d'analyses chimiques.

— Les orthophosphates diesters sont les moins fréquents dans les extraits sodiques.

1 - Cette faible teneur peut être expliquée par trois hypothèses. Les sols ne possèdent qu'une faible activité microbienne et en conséquence les quantités produites dans les sols sont faibles.

2 - L'hydrolyse de ces constituants est rapide dans le sol et cette hydrolyse libère des ions phosphate disponibles pour les plantes.

3 - Ces constituants sont plus facilement lessivés que les autres composés organiques dans les sols (HINEDI *et al.*, 1988).

Dans les sols de rizières à forte accumulation organique les hypothèses 1 et 3 sont les plus vraisemblables.

Le résultat le plus original pourrait provenir d'une autre observation. Les spectres de trois échantillons, Tan/F1, Ita/A1 et Ita/A2 présentent, à la différence des autres, des tracés peu différenciés dans la zone caractéristique des orthophosphates inorganiques. La somme du P_{HCl} et du P_0 celle-ci est égale au P_t des sols pour les échantillons où le tracé est incertain ; par contre cette somme est nettement inférieure au P total du sol lorsque les tracés sont nets. On est donc en droit de se demander si l'on n'extrairait pas des sols à tracé incertain des composés phosphatés que l'on ne rencontrerait pas dans les autres. Une hypothèse consiste à imaginer qu'il s'agit d'un orthophosphate inorganique possédant une liaison faible avec des constituants organiques par l'intermédiaire de polycations. Dans les extraits sodiques on trouve essentiellement du Ca puisque Fe et Al ont été reprécipités sous forme d'hydroxydes à de tels pH. Depuis longtemps des auteurs stipulent l'existence dans les sols de composés complexes, nommés humophosphates, constitués de composés organiques, de cations et d'orthophosphate, le cation assurant la liaison entre les constituants organiques et les ions phosphate (FARES, 1974 ; JACQUIN *et al.*, 1976). L'hypothèse de ces auteurs est que cette liaison est une liaison faible : le fait de trouver autour du pic orthophosphate des épaulements pourrait être la preuve indirecte de cette hypothèse. De telles formes n'apparaîtraient que lorsque tout le phosphore du sol est extrait. Cependant actuellement nous ne pouvons pas exclure que l'origine des tracés incertains serait due à la présence d'orthophosphate monoester associée à des résidus aliphatiques de bas poids moléculaire dont la présence induit une translation chimique proche de celle de l'orthophosphate inorganique.

CONCLUSION

La nutrition phosphatée dans les sols de rizières malgaches possédant des pouvoirs fixateurs très élevés vis-à-vis du phosphore est souvent un facteur limitant de la production rizicole. Certains auteurs se sont demandés

TABLEAU III
Les fractions du P après extraction à NaOH
Percent of the inorganic and organic P extracted with NaOH

Echantillon		P_{NaOH} mg kg^{-1} (= % de P_t)	P_i mg kg^{-1} (= % de P_{NaOH})	P_o mg kg^{-1} (= % de P_{NaOH})
Ferralsols:	Tan/F1	216 (32)	125 (58)	91 (42)
	Tan/F2	112 (29)	70 (62)	42 (38)
	Ank/F4	313 (28)	188 (60)	125 (40)
Valeurs moyennes des ferralsols		218 (31)	125 (58)	93 (42)
Andosols:	Ita/A1	724 (48)	423 (58)	301 (42)
	Ita/A2	396 (36)	219 (55)	177 (45)
	Ita/A3	1328 (46)	729 (55)	599 (45)
Valeurs moyennes des andosols		816 (43)	457 (56)	359 (44)

TABLEAU IV
Résultats de la spectroscopie RMN au ^{31}P (% de P_{NaOH})
Percent of the various organic P compounds extracted in NaOH deduced from ^{31}P -RMN analysis

Echantillon		orthophosphate inorganique $d = 6.7-7.5$ ppm	monoesters d'orthophosphate $d = 5.0-6.4$ ppm	diesters d'orthophosphate $d = 0.2$ ppm	pyrophosphate $d = -3.5$ ppm
Ferralsols:	Tan/F1	53	36	11	-
	Tan/F2	56	44	-	-
	Ank/F4	49	40	8	3
Valeurs moyennes des ferralsols		52	41	6	-
Andosols:	Ita/A1	50	47	3	-
	Ita/A2	45	50	5	-
	Ita/A3	63	32	4	1
Valeurs moyennes des andosols		53	43	4	-

si les formes organiques du phosphore du sol ne pourraient pas être minéralisées et participer à la nutrition. Il existe bien dans les sols des composés phosphatés organiques qu'il est possible d'identifier directement par l'utilisation de la RMN. La teneur de ces composés dans les sols de rizières malgaches cultivés de très longue date ne semblent pas très différente de celle observée dans des sols cultivés de longue date sous climat tempéré. Les résultats présentés ne permettent pas d'acquiescer la certitude que du phosphore organique participe à la nutrition végétale des systèmes agricoles naturels ; par contre ils montrent que des apports de phosphates minéraux sont susceptibles d'accroître la concentration du phosphore en solution jusqu'à des teneurs permettant de supprimer le facteur limitant premier qu'est le phosphore dans de nombreuses situations. Cette approche RMN du ^{31}P pourrait être le point de départ de recherches des composés phosphohumiques pour lesquels l'énergie de liaison entre l'ion phosphate et la phase organominérale serait très faible. L'utilisation d'un spectromètre dont la fréquence de travail serait plus élevée permettrait d'obtenir une bien meilleure résolution

des différents pics. Les démarches ultérieures pourraient également consister en un fractionnement en forme aido-soluble (acide fulvique) et en forme basido-soluble (acide humique) des constituants extraits en milieu basique pour chercher à savoir si les composés phosphatés provoquant les tracés incertains seraient plutôt de bas poids moléculaire (acide fulvique) ou de haut poids moléculaire (acide humique).

REMERCIEMENTS

Nous remercions la DSE, Feldafing, pour son aide financière, la Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) qui a subventionné les travaux dans le cadre du projet spécial d'investigation SFB 137, M. GLASER qui a participé aux travaux de laboratoire et M. ENGELBRECHT qui a dessiné les figures. Nous sommes redevables à M. H.G. ALT des spectres RMN au ^{31}P .

Manuscrit accepté par le Comité de Rédaction le 30 mai 1980.

BIBLIOGRAPHIE

- ADRIANJAKA RANOROSOA (A.), 1984. — Contribution à l'étude de l'efficacité des phosphorites des îles Barren dans des sols de rizières de Madagascar. Utilisation du $^{32}\text{PO}_4^-$. Thèse Université de Madagascar, 164 p. *multigr.*
- BARROW (N.J.), 1978. — The description of phosphate sorption curves. *J. Soil Sci.* 29 : 447-462.
- BACHE (B.W.), WILLIAMS (E.G.), 1971. — A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22 : 289-301.
- BECKWITH (R.S.), 1965. — Sorbed phosphate at standard supernatant concentration as an estimate of the phosphate need of soils. *Aust. Exp. Agri. Anim. Husb.* 5 : 52-58.
- BORGGAAARD (O.K.), 1983. — The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* 34 : 333-341.
- CHANG (S.C.), JACKSON (M.L.), 1957. — Fractionation of soil phosphorus. *J. Soil Sci.* 8 : 133-144.
- CONDON (L.M.), GOH (K.M.) et NEWMAN (R.H.), 1985. — Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ^{31}P nuclear magnetic resonance analysis. *J. Soil Sci.* 36 : 199-207.
- COSGROVE (D.J.), 1980. — Inositol Phosphates. 191 pages. Elsevier Ed.
- DE DATTA (S.K.), 1983. — Phosphorus requirements and phosphorus fertilization of lowland rice. C.R. 3^e Congrès Inter. sur les composés phosphatés : 401-416. Imphos Eds.
- DE HAUT DE SIGNY (G.), 1967. — Méthode d'approche des problèmes de diversification des cultures pour le Vakinankaratra sur sols ferrallitiques humifères dérivés de basalte. Colloque sur la fertilité des sols tropicaux : 411-414. IRAT Eds.
- DE LEENHEER (L.), v. RUYMBEKE (M.) et MAES (L.), 1955. — Die Kettenaraeometer-Methode fuer die mechanische Bodenanalyse. *Z. Pflanzenern., Dueng. u. Bodenk.* 68 : 10-19.
- FAO, 1980. — Soil and plant testing as a basis of fertilizer recommendations. FAO, Rome.
- FAO, 1985. — Soil map of the world, revised legend. FAO, Rome.
- FARDEAU (J.C.), 1981. — Cinétiques de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols. Thèse Université Paris VI. 198 p. *multigr.*
- FARES (F.), 1974. — Contribution à l'étude de la dynamique du phosphore organique dans les sols. Thèse Université de Nancy, 212 p. *multigr.*

- FLICOTEUX (R.), 1982. — Genèse des phosphates alumineux du Sénégal occidental. Etapes et guides de l'altération. Thèse Université Louis Pasteur. 245 p. *multigr.*
- FORSTER (J.C.), ZECH (W.), 1989. — Spatial variability of phosphorus adsorption properties and formes of soil P as revealed by ³¹P NMR spectroscopy studied on a soil catena in the East Liberian rain forest. *Manuscrit en préparation.*
- FOX (R.L.), KAMPRATH (E.J.), 1970. — Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Sci. Am. Proc.* 34 : 902-907.
- HINEDI (Z.R.), CHANG (A.C.), LEE (R.W.K.), 1988. — Mineralization of phosphorus in sludge-amended soils monitored by phosphorus-31-nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 : 1593-1596.
- JACQUIN (F.), FARES (F.), 1976. — Contribution à l'étude du phosphore organique dans les sols. *C.R. Acad. Agri. Fr.* 60 (1) : 867-873.
- JOHN (M.K.), 1970. — Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. *Soil Sci.* 109 : 214-220.
- JUO (A.S.R.), FOX (R.L.), 1977. — Phosphorus sorption characteristics of some bench-mark soils of West Africa. *Soil Sci.* 124 : 370-376.
- 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.
- MADRID (L.) et DE ARAMBARRI (P.), 1985. — Adsorption of phosphate by two iron oxides in relation to their porosity. *J. Soil Sci.* 36 : 523-530.
- MEAD (J.A.), 1981. — A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Aust. J. Soil Res.* 19 : 333-342.
- MEMON (K.S.), FOX (R.L.), 1983. — Utility of phosphate sorption curves in estimating the phosphorus requirements of cereal crops : wheat (*Triticum aestivum*). C.R. 3^e Congrès Inter. sur les composés phosphatés : 217-230. Imphos Eds.
- NGO CHAN BANG, VELLY (J.), KILLIAN (J.), LATRILLE (E.), THIBOUT (F.) et VAILLE (J.), 1967. — Méthodes de diagnostic des carences minérales des sols en vases de végétation. C.R. Colloque sur la fertilité des sols tropicaux : 294-309. IRAT Eds.
- NEWMAN (R.H.) et TATE (K.R.), 1980. — Soil phosphorus characterization by ³¹P Nuclear Magnetic Resonance. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 11 : 835-842.
- POSNER (A.M.) et BOWDEN (J.W.), 1980. — Adsorption isotherms : should they be split ? *J. Soil Sci.* 31 : 1-10.
- RATKOWSKI (D.A.), 1986. — A statistical study of seven curves for describing the sorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.* 37 : 183-189.
- ROCHE (P.), 1983. — Les méthodes d'appréciation du statut phosphorique des sols. Leur application à l'estimation des besoins en engrais phosphatés. C.R. 3^e Congrès Inter. sur les composés phosphatés : 165-194. Institut Mondial du Phosphate Ed.
- ROCHE (P.), VELLY (J.) et CELTON (J.), 1967. — Cheminement expérimental. Méthode suivie pour l'étude du redressement de fertilité en rizière et en culture sèche à Madagascar. C.R. Colloque sur la fertilité des sols tropicaux : 391-396. IRAT Eds.
- SANCHEZ (P.A.), UEHARA (G.), 1980. — Management considerations for acid soils with high phosphorus capacity. *In* : The Role of Phosphorus in Agriculture : 471-514. ASA Madison Eds.
- SAUNDERS (W.M.H.), WILLIAMS (E.G.), 1955. — Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. *J. Soil Sci.* 6 : 254-267.
- SCHLICHTING (E.), BLUME (H.P.), 1966. — Bodenkundliches Praktikum. Verlag Paul Parey, Hamburg, 209 p.
- SCHWERTMANN (U.), 1964. — Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Loesung. *Z. Pflanzenernaehr., Dueng. u. Bodenk.* 105 : 194-202.
- SIBBESEN (E.), 1981. — Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.* 32 : 67-74.
- TATE (K.R.), NEWMAN (R.H.), 1982. — Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New Zealand tussock grassland. *Soil Biol. Biochem.* 14 : 191-196.
- TRUONG (B.), BURDIN (S.), PICHOT (J.), 1973. — Etude des effets résiduels du phosphore dans deux sols ferrallitiques par diverses méthodes analytiques (chimiques et isotopiques). *Agron. Trop.* 28 (2) : 147-155.
- UDO (E.J.), UZU (F.O.), 1972. — Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36 : 879-883.
- 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.
- VELLY (J.), CELTON (J.), NGO CHAN BANG, ROCHE (P.), 1967. — Comparaison des résultats obtenus par la technique des diagnostics de carences du sol en vases de végétation et des résultats obtenus par les essais au champ. C.R. Colloque sur la fertilité des sols tropicaux : 311-340. IRAT Eds.
- WALKER (T.W.), 1964. — The significance of phosphorus in pedogenesis. *In* : Experimental Pedology : 295-316. University of Nottingham.
- ZEBROWSKI (C.), 1971. — Les propriétés des andosols d'Ankaratra et d'Itasy. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. IX : 84-108.
- ZECH (W.), ALT (H.G.), ZUCKER (A.), KOEGEL (I.), 1985. — ³¹P-NMR-spectroscopic investigation of NaOH-extracts from soils with different land use in Yucatan (Mexico). *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 148 : 626-632.
- ZECH (W.), ALT (H.G.), HAUMAIER (L.) et BLASEK (R.), 1987. — Characterization of phosphorus fractions in mountain soils of the Bavarian Alps by ³¹P-NMR spectroscopy. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 150 : 119-123.