

Une technique pour l'étude du cycle du PHOSPHORE dans l'environnement

## LA SPECTROSCOPIE NMR HAUTE RÉOLUTION DE $^{31}\text{P}$

Etude des formes de PHOSPHORE d'un ANDOSOL soumis à l'écobuage (\*)

M. Gautheyrou, J. Gautheyrou, P. Quantin

ORSTOM, Bondy, France

L'intérêt de cette méthode est sa grande spécificité.

La RMN, en effet, permet l'étude de la structure électronique et l'analyse de la densité de SPIN dans les molécules paramagnétiques à spin non zéro, ce qui est le cas de  $^{31}\text{P}$  (1/2).

La méthode peut être appliquée aux extraits divers de P et, éventuellement, (étude en cours) directement sur le solide, ce qui devrait permettre d'estimer les formes de P dans les fractions "humines" des sols, que l'on ne peut, actuellement, caractériser.

Les andosols présentent des caractéristiques très particulières de rétention, dont la disponibilité constitue, dans ce type de sol, un facteur limitant de fertilité.

Notre but était d'étudier les effets de la dessiccation à l'air et de la calcination à 200 et 400°C, conditions comparables à l'écobuage, sur la rétention ou la disponibilité de P.

La dynamique de P, intégrée dans un turnover biogéochimique, suit une redistribution complexe dans un andosol, fonction de la nature des minéraux paracrystallins et de leurs combinaisons organiques et aussi des cations.

Cette rétrogradation fait appel à divers processus de chimisorption, de formation de sels peu solubles, ou d'occlusion (taranakite, insertion dans les plans structuraux, ou intégration dans les molécules organiques).

L'étude bilantielle entreprise sur un andosol des Comores soumis à l'écobuage a fait apparaître certains problèmes analytiques:

- le P total mesuré après minéralisation par voie humide sur des échantillons saturés en P par la méthode Blakemore ne reflète pas la fixation de P mesurée par voie indirecte sur la solution après saturation du sol, car la détermination par colorimétrie au métavanadate, ou au bleu de molybdène catalysée par le K antimonyl tartrate, sur les extraits de saturation, ne permet d'évaluer que le P ortho, mais non les formes organiques en solution. Cependant, le dosage par spectro d'émission plasma rend bien compte de la somme de P organique + P inorganique; mais le résultat n'a plus la signification diagnostique définie par son auteur. - Les effets de l'écobuage ne sont pas manifestés par le dosage colorimétrique direct classique en raison de la présence de pyro phosphates dont l'hydrolyse est lente dans le milieu naturel. Le recours à la RMN  $^{31}\text{P}$  a permis de mieux déterminer qualitativement et quantitativement les formes effectivement présentes: ortho phosphates, mono et diesters organiques, pyro phosphates, phosphates condensés à chaîne linéaire.

(\*) Etude préliminaire 1988. Extrait sujet proposé au Congrès International de la Science du Sol à KYOTO (Japon) en 1990.

Le sol testé est un andosol désaturé à horizon A mélanique (typic Melanudands). Deux échantillons (0-12 et 12-25cm) de l'horizon humifié, conservés dans leur humidité naturelle, ont été saturés en phosphore par six répétitions de la méthode Blakemore. Parallèlement, nous avons traité le même sol, soumis à la dessiccation à l'air, ou à une calcination à l'étuve à 200 et 400°C. Chaque échantillon correspond à un poids de sol équivalent à 2g de matière sèche à 105°C, afin d'obtenir des surfaces réactionnelles toujours identiques et des rapports solide/liquide constants, en tenant compte de l'eau libre apportée par l'échantillon. Tous les résultats sont exprimés par rapport à l'échantillon séché à 105°C, afin de mieux rendre compte des variations relatives, particulièrement en ce qui concerne les échantillons traités à 400°C, dont le compartiment matière organique est détruit. Dans la solution surnageante, on dose les éléments: P résiduel, Al, Fe, Si et Ti extraits du sol; et parallèlement sur le sol traité les effets de la fixation de P sur la Capacité d'Echange Cationique. Puis les échantillons saturés en P sont soumis à des traitements de désorption de force ionique variable (HCl 0.02, 0.2, 0.5N), ou des réactifs classiques Ayres (pH2), Bray n°2 (pH1.8), Olsen (pH8.5) pour déterminer les seuils de libération de P. Les éléments Al, Fe, Si et Ti ont été dosés sur les extraits, afin de déterminer les formes minérales associées au P dissous. En outre, l'extraction par NaOH 0.5N à froid, avec traitement ultra-sons, a été utilisée pour la détermination des formes de  $^{31}\text{P}$  par RMN.

#### LES RESULTATS -

Six traitements de saturation successifs par la méthode Blakemore ont permis de fixer environ 4% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ortho d'après la mesure par colorimétrie de la consommation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la solution résiduelle. La teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total sur l'échantillon frais ou séché air, sans traitement de saturation, est de 3.25% et reste de valeur sensiblement égale après saturation. On ne retrouve plus le phosphore fixé. Les teneurs apparentes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total diminuent fortement pour les échantillons chauffés 4 heures à 200 et 400°C, dans des conditions similaires à l'écobuage.

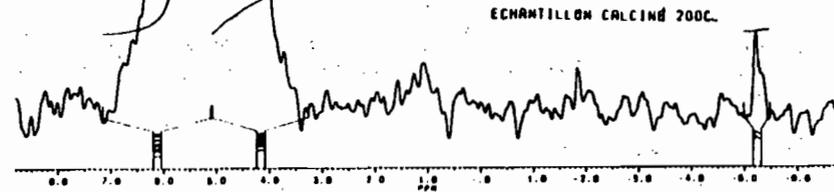
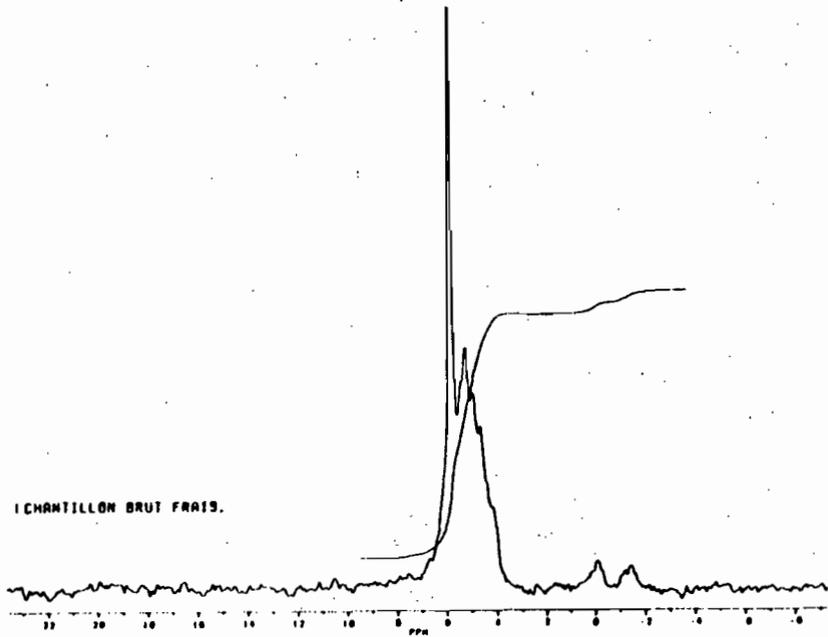
La désorption de P fixé après 6 traitements Blakemore avec les réactifs HCl 0.02, 0.1 et 0.5N fait apparaître sur échantillon frais une rétention non réversible, respectivement de 42, 34 et 28%. Sur les échantillons calcinés, les rétentions sont de 38, 31 et 10% seulement.

Les spectres RMN haute résolution de  $^{31}\text{P}$  permettent de déterminer dans l'échantillon frais la présence de formes de P ortho pour 40% du P total, mono esters de P = 51%, diesters = 3.5% et 4.5% de formes non identifiées. Sur échantillons traités à 200 et 400°C, on observe la destruction progressive des mono et diesters de P et l'apparition de pyrophosphate (21%) à côté de la forme ortho.

#### CONCLUSION -

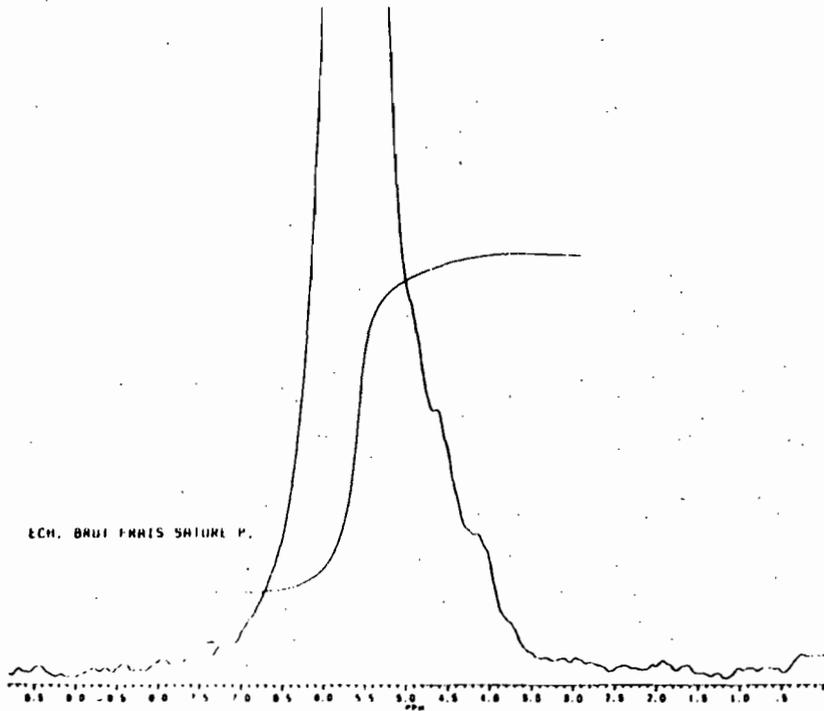
L'analyse par RMN de  $^{31}\text{P}$  montre les transformations occasionnées par la calcination à 200 et 400°C: le compartiment P organique est détruit et passe sous forme de P ortho et pyro. La disponibilité de P pour la plante est améliorée, mais la Capacité d'Echange Cationique est profondément modifiée. La RMN  $^{31}\text{P}$  montre aussi un effet surprenant de la saturation en P de l'andosol par la méthode Blakemore: il y a un déplacement quasi total du compartiment P organique initial du sol, sous forme soluble. Dans le milieu naturel, ce phénomène, en raison de la faible mobilité de P, sera moins drastique; mais il faudra contrôler la fertilisation de P dans les andosols grâce à des apports itératifs limités. La désorption de la fraction réversible de P fixé lors des saturations successives Blakemore ne peut se faire qu'avec des forces ioniques équivalentes à HCl 0.1N. Une bonne corrélation existe avec la méthode Ayres-Hawai utilisée pour le contrôle de la fumure de la canne à sucre sur ce type de sol. Un milieu plus concentré (0.5N) libérera des quantités plus importantes (P lié à l'allopmane, ...); mais pour la plante, la plus grande partie de P restera occlus dans le sol.

ECHANTILLON BRUT FRAIS.



ECHANTILLON CALCINE 200C.

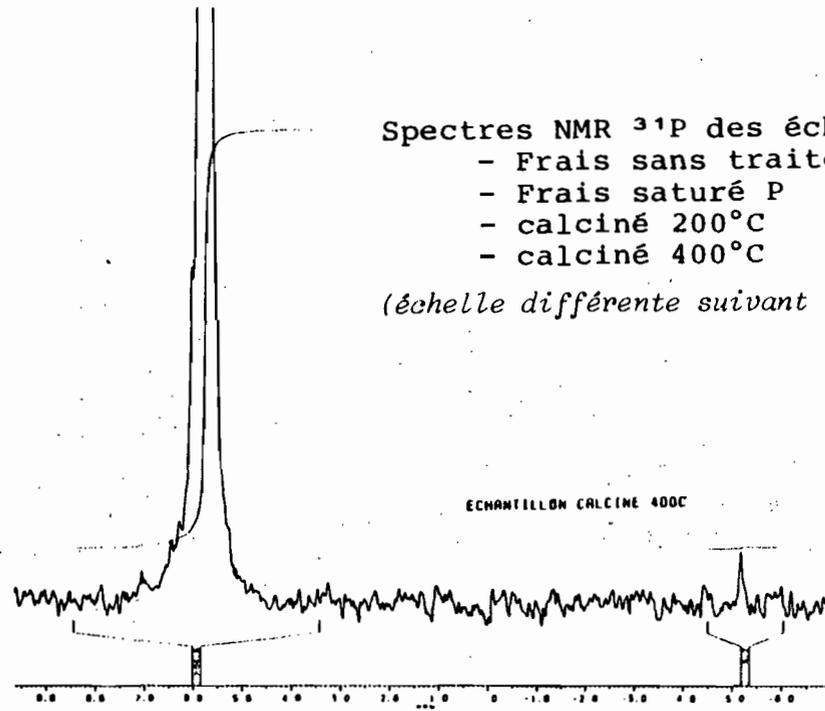
ECH. BRUT FRAIS SATURÉ P.



Spectres NMR  $^{31}\text{P}$  des échantillons de sols

- Frais sans traitement
- Frais saturé P
- calciné 200°C
- calciné 400°C

(échelle différente suivant les échantillons)



ECHANTILLON CALCINE 400C