

LES ELEMENTS MARQUES ET L'ETUDE DES SOLS.

Un élément chimique est marqué lorsqu'on lui adjoint une petite quantité de l'un de ses isotopes qui confère au mélange ainsi constitué une marque distinctive facile à déceler ; lorsque l'isotope ajouté est stable (non radioactif), il agit par sa différence de masse que l'on mesure à l'aide du spectromètre de masse : c'est le cas par exemple de ^{15}N (variété isotopique de l'azote commun ^{14}N), que l'on utilise pour étudier l'évolution de l'azote dans le sol et les plantes (on l'emploie de préférence aux isotopes ^{15}N et ^{16}N , qui sont radioactifs, parce que la période de ceux-ci est trop courte) ; lorsque l'isotope est radioactif, il agit alors par cette radioactivité, qui est décelable par le compteur de Geiger-Müller ou par autoradiographie : c'est le cas de ^{14}C , ^{32}P , ^{42}K , ^{45}Ca , variétés isotopiques radioactives des éléments courants : ^{12}C , ^{31}P , ^{39}K , et ^{40}Ca . (On indique parfois que l'isotope est radioactif à l'aide d'un astérisque* : ex. $^{32}\text{P}^*$).

L'emploi des éléments marqués ne peut constituer une méthode d'étude **rigoureuse** que si l'on admet l'hypothèse de base suivante : les deux isotopes qui constituent le mélange subissent le même sort dans les différents milieux qu'ils traversent (solution aqueuse, adsorption colloïdale, constituants végétaux) quelles que soient les réactions chimiques auxquelles ils sont soumis ; par exemple dans l'adsorption colloïdale du sol, il n'y a pas triage de ^{31}P au détriment de ^{32}P ou inversement ; ce n'est peut-être pas absolument exact, car les deux isotopes n'ont pas rigoureusement les mêmes propriétés physiques ou chimiques, mais l'erreur commise est très faible.

La littérature relative à l'utilisation des radioéléments dans l'étude des sols est déjà abondante ; le but de cette note n'est pas d'en faire une analyse exhaustive, mais d'insister sur quelques points importants pour faire ressortir l'intérêt de cette technique. Nous signalerons donc seulement pour mémoire les travaux effectués dans les domaines suivants :

- physique du sol : détermination de l'humidité, de la densité et de la structure, en particulier avec ^{60}Co ;
- chimie du sol : outre les nombreux travaux effectués sur le phosphore et le calcium et sur lesquels nous reviendrons, il faut signaler des études sur l'azote avec ^{15}N , sur le potassium avec ^{42}K et sur les oligo-éléments (Mn - Co - Zn) ;
- microbiologie du sol : fixation de l'azote marqué avec ^{15}N , par *Clostridium* - absorption des acides aminés et des vitamines fabriqués par les microorganismes du sol ;
- fertilisation du sol : très nombreuses publications sur l'emploi des engrais phosphatés, leur absorption par les cultures, leur coefficient d'utilisation apparent, leur mode d'application (cas particuliers de la granulation et de la pulvérisation foliaire) - détermination rapide de la valeur humique d'un amendement organique - valeur fertilisante des engrais verts - étude de l'absorption racinaire : dans ce domaine Kursanow a découvert une nouvelle fonction fondamentale des racines, inconnue jusqu'à ce jour, à savoir leur aptitude à absorber ^{60}Co du sol, lequel est ensuite véhiculé dans la sève minérale et vient s'ajouter au ^{60}Co de la photosynthèse ;
- dégradation du sol : entraînement des éléments colloïdaux par l'érosion - lessivage des profils.

Les références sont si nombreuses qu'il faut renoncer à en faire une bibliographie complète dans le cadre de cette note ; c'est pourquoi, sans sous-estimer la grande valeur de nombreux travaux étrangers, américains et anglais en particulier, nous ne donnerons ici que la bibliographie de ceux qui ont été effectués en France par BARBIER et ses collaborateurs ; la liste en figure en annexe.

L'un des problèmes essentiels de la chimie du sol est celui de la fixation par les colloïdes argileux et humiques des éléments minéraux apportés par les engrais ou préexistants dans le sol, et de leur libération dans la solution du sol. On sait depuis longtemps que dans cette solution du sol, qui alimente la plante, la concentration en P^{205} par exemple est très faible (rarement plus de 2 mg par litre) ; pour un hectare, soit environ 4.000 tonnes de terre pour la couche superficielle de 25 cm. d'épaisseur et pour une humidité de 10 p. 100, cela représente au maximum 1 kg. de P^{205} , ce qui est nettement insuffisant pour assurer la croissance d'une plante ; ce titre, qui est sensiblement constant pour un type de sol donné quelle que soit l'humidité, se renouvelle heureusement de façon permanente du fait du complexe absorbant, lorsqu'il tend à diminuer du fait de l'absorption radiculaire ; on peut considérer comme le suggère BARBIER, que l'ensemble des ions PO_4 de la solution, du complexe absorbant et éventuellement de l'engrais soluble apporté, constitue un "pool" dans lequel s'établit un équilibre cinétique de distribution des ions, et où la rupture de cet équilibre par un facteur perturbateur extérieur (l'absorption radiculaire par exemple) déclenche aussitôt un phénomène régulateur tendant à rétablir l'équilibre grâce aux autres constituants du pool. Il est donc très intéressant au point de vue agronomique, de savoir quelle est l'aptitude d'un sol de type déterminé à entretenir cet équilibre avec un titre en P^{205} suffisant dans la solution du sol et de savoir s'il conservera longtemps cette faculté ; en un mot, on cherche à savoir quelle est la masse totale de P^{205} du sol susceptible de subir le phénomène d'autodiffusion et d'avoir des chances d'être absorbé par la plante. Il n'est pas possible en général de déterminer cette masse totale par les méthodes chimiques ; or l'emploi du phosphore marqué donne une solution élégante du problème ; on utilise la méthode de dilution isotopique, d'application très générale, et qui consiste, lorsqu'on ne peut pas séparer ou extraire la totalité d'un élément distribué uniformément dans un milieu, à marquer cet élément et à déterminer l'activité spécifique d'une partie aliquote du milieu. Dans le cas de P^{205} assimilable du sol désignons par M_i la masse totale de P^{205} inactif préexistant dans le sol et susceptible d'intervenir dans l'équilibre cinétique de distribution, ajoutons une masse M_r de P^{205} marqué soluble de radioactivité R , agissons en présence d'eau, jusqu'à obtention de l'équilibre cinétique de distribution ; cet équilibre sera aussi statistique car les ions $^{31}PO_4$ et $^{32}PO_4$ ont le même destin, et, à l'équilibre, ^{32}P sera distribué uniformément dans tout le système, c'est-à-dire que l'activité spécifique sera la même en tous les points ; si nous prélevons alors une partie aliquote du mélange et en déterminons la masse m de P^{205} sous forme de phosphomolybdate et la radioactivité r au compteur G.M., la loi de dilution isotopique se traduira par la relation : $\frac{r}{m} = \frac{R}{M_i + M_r}$, de laquelle on déduit immédiatement :

$$M_i = m \frac{R}{r} - M_r.$$

On peut donc ainsi déterminer la masse totale M_i de P^{205} autodiffusible d'un sol, sans qu'il soit nécessaire de le séparer complètement.

Il est intéressant de noter que M_r peut être négligeable, si l'on introduit le radioélément sans entraîneur (c'est-à-dire ^{32}P sans ^{31}P) ; BARBIER remarque que la méthode revient alors à marquer P^{205} assimilable du sol avec du ^{32}P qui permet de le distinguer du P^{205} non assimilable. Le même auteur a montré que la partie aliquote peut aussi bien être constituée par une plante cultivée sur le mélange terre, engrais, solution (la plante entre alors dans le pool et la loi de dilution isotopique s'étend à elle), que par une solution aqueuse, et que les valeurs de M_i obtenues par les deux méthodes sont concordantes. Voici, à titre indicatif, des ordres de grandeur des valeurs trouvées pour M_i :

- terre riche - 350 mg.
- terre moyenne - 150 mg.
- terre très pauvre - 10 mg. de P^{205} par kg.

Pour certains types de sols d'ailleurs, l'équilibre est très lent à s'établir et P^{205} assimilable augmente avec le temps.

Une étude similaire a été effectuée par BARBIER, sur l'ion Ca ; il a pu ainsi préciser le phénomène d'autodiffusion du calcium dans le sol ; l'équilibre de distribution est très rapidement atteint (moins de 15 minutes) ; une méthode de détermination du Ca échangeable, valable dans le cas des sols calcaires, a été ainsi mise au point ; elle semble plus précise que la méthode de Hissink ; elle peut être appliquée aux analyses en série, en employant un compteur à liquide. Ici encore on peut doser un élément, sans qu'il soit nécessaire de l'extraire complètement.

Dans le domaine de la fumure phosphatée, la méthode isotopique a déjà rendu également de grands services ; certaines notions sur lesquelles on n'avait jusqu'à ce jour que des conceptions vagues ou erronées, ont été précisées ou élucidées ; tel est le cas de la solubilité des engrais phosphatés, de leur coefficient d'utilisation par les cultures et de leur "fixation" ou rétrogradation dans le sol.

En ce qui concerne les phosphates solubles, il est évident qu'ils ont autant de chances d'être absorbés par la plante que le P^{205} assimilable préexistant du sol, puisqu'ils entrent immédiatement dans le pool des ions PO_4 autodiffusibles ; ils sont même absorbés de façon préférentielle s'ils sont localisés comme l'a montré BARBIER.

Les phosphates non solubles par contre (bicalcique et tricalcique) ne donnent lieu qu'à des échanges isotopiques peu importants ou très lents, du moins dans les premiers cas observés ; au bout de 48 heures d'agitation, 4 à 5 p.100 seulement du P^{205} de la phase solide ont participé aux échanges ; ce qui explique l'action relativement lente et progressive du phosphate bicalcique, et l'action plus lente encore du phosphate naturel tricalcique.

Dans la détermination du coefficient d'utilisation des engrais, on s'est heurté à une difficulté : il faut tenir compte du fait que l'absorption racinaire n'est pas un phénomène irréversible ; en effet, après Jenny qui a montré qu'une plante ayant absorbé du potassium radioactif peut en excréter dans le milieu où elle se développe, BARBIER a constaté que le même phénomène se produit pour les ions PO_4 ; donc la masse de P^{205} présente dans la récolte et provenant de l'engrais marqué est inférieure à la masse qui a été effectivement prélevée et dont une partie n'a fait que transiter par la plante pour revenir au sol ; cette dernière partie peut atteindre 60 p.100 du phosphore de l'engrais qui reste dans la plante à la récolte, donc, si pratiquement 10 p.100 seulement du P^{205} apporté est exporté par la récolte, il ne faut pas en conclure que l'engrais est peu efficace, car c'est une proportion bien plus importante en réalité qui a contribué au développement de la plante.

La méthode isotopique a permis d'autre part de montrer que lorsque l'engrais est localisé, la plante s'alimente de préférence sur les points où la concentration est la plus grande c'est-à-dire sur l'engrais, dont le coefficient d'utilisation réelle est ainsi très élevé ; la plante tend à homogénéiser la teneur du sol en P^{205} , et ce serait là, d'après BARBIER, la raison pour laquelle, une fumure phosphatée à dose normale n'exerce pas d'arrière-action notable sur une seconde culture ; en effet supposons que l'on apporte une fumure d'entretien de 50 kg. de P^{205} sur une culture qui en exporte de 40 à 50 kg ; cet engrais, même épandu à la volée, est cependant encore plus ou moins localisé dans le sol entre les tranches successives du labour et les racines vont surtout s'alimenter sur lui, de sorte que les 50 kg. de P^{205} apportés peuvent être absorbés, sans que le stock de P^{205} assimilable du sol ait diminué.

Mais dans une parcelle témoin voisine, qui n'aura pas reçu d'engrais, la plante aura eu un développement inférieur et n'aura consommé par exemple que 45 kg. de P^{205} ; ce P^{205} aura été prélevé obligatoirement sur le stock préexistant du sol ; si bien qu'après la récolte la parcelle avec engrais aura 45 kg de P^{205} de plus que la parcelle témoin ; mais il s'agit du P^{205} du stock préexistant dans le sol, distribué de façon uniforme et soumis à la relation de l'équilibre de distribution que nous avons citée précédemment ; cette différence de 45 kg. est alors faible par rapport au stock total et n'agit que dans une très faible mesure sur la culture suivante. L'agronome qui constate que, pour un apport de 50 kg. de P^{205} il n'y a dans la plante à la récolte que 5 kg. de plus que dans une récolte non fumée, en déduit que le coefficient d'utilisation apparent de l'engrais n'est que de 10 p.100, et il est tenté de penser que le reste de l'engrais a rétrogradé dans le sol c'est-à-dire est devenu inutilisable par la plante. La méthode isotopique montre en réalité que le coefficient d'utilisation réel de l'engrais a été très élevé et que le stock de P^{205} du sol a été conservé pratiquement intact ; certes il n'y aura pas d'effet résiduel important de la fumure sur la culture suivante, mais la fertilité est maintenue et pourra même à la longue se trouver accrue par l'addition de nombreux reliquats successifs de P^{205} .

Nous reviendrons enfin sur la notion de "fixation" ou rétrogradation des engrais phosphatés dans le sol ; nous venons de citer un cas, dans le paragraphe précédent, dans lequel il est erroné de penser que 90 p.100 d'un engrais sont rétrogradés du fait que 10 p.100 seulement ont été retrouvés dans un excédent de récolte et qu'il n'y a pas d'effet résiduel sur la récolte suivante.

Mais il est un autre cas où il y a effectivement fixation : lorsqu'on a apporté une certaine masse de P^{205} soluble au sol et lorsqu'on est certain que tout n'a pas été exporté par les récoltes, le reliquat devrait participer aux équilibres cinétiques en milieu aqueux ; en réalité on constate que plus de 50 p.100 n'entre pas dans le pool, et se trouve donc fixé ; BARBLER pense qu'en réalité il ne s'agit que d'une fixation temporaire d'ions PO_4 sur les surfaces internes de la phase solide ; en certaines circonstances (alternances de dessiccation et d'humectation) ces ions fixés peuvent participer aux échanges ; on constate dans ce cas une extension temporaire des échanges isotopiques à des surfaces internes de la phase solide qui normalement n'y participent pas. Donc, même s'il y a eu effectivement fixation elle n'est pas irréversible et les ions provisoirement fixés appartiennent en définitive au stock de P^{205} susceptible de participer aux échanges, donc d'être assimilable.

Pour conclure, l'emploi du phosphore radioactif dans les études de chimie du sol a permis de préciser les phénomènes d'échange des ions PO_4 entre le complexe absorbant, l'engrais et la solution du sol, et de mesurer le stock de P^{205} assimilable ; il a contribué aussi à élucider les notions encore vagues de coefficient d'utilisation réelle et de fixation des engrais phosphatés.

S. BOUYER.

A N N E X E -

Bibliographie des travaux de BARBIER
et de ses collaborateurs sur la Chimie du sol -

- BARBIER (G.) et HUSSON (Mlle.C.) -
Sur l'emploi de l'isotope radioactif ^{32}P dans l'étude de l'alimentation phosphatée des végétaux.
C.R. Acad. Sc. T.234, n° 1, 2 Janvier 1952 - p.126-128.
- BARBIER (G.) et TYSZKIEWICZ (Mlle.E.) -
 ^{32}P Mobilité des ions phosphoriques "fixés" dans le sol étudiée au moyen de ^{32}P .
Transactions of Intern.Soc.of Soil Science.
Vol.II - Dublin - Juillet 1952 - p.79-83.
- BARBIER (G.) et TYSZKIEWICZ (Mlle.E.)
Agitation permanente des ions phosphoriques retenus par une argile de sol.
C.R. Acad. des Sc. - T.235 - 17 Novembre 1952 - p. 1246-1248.
- BARBIER (G.) et TYSZKIEWICZ (Mlle.E.)
Etude par échange isotopique du calcium diffusible des sols calcaires.
C.R. Acad. des Sc. - T.236, n°21, 27 Mai 1953, p.2105-2106.
- BARBIER (G.), CHABANNES (J.) et TYSZKIEWICZ (Mlle.E.)
Quelques aspects généraux du problème des fumures phosphatées.
Bull. Techn. d'Inform. des Ing. des Serv. Agric., n° 81, Juillet-Août 1953, p.521-529.
- BARBIER (G.) et LESAIN (Mme M.)
Définition au moyen d'isotopes de P^{205} assimilable du sol et des engrais.
C.R. Acad. des Sc. T.238, 14, 5 Avril 1954, p.1532-34.
- BARBIER (G.) et TYSZKIEWICZ (Mlle.E.)
Sur la détermination par échange isotopique des ions $(\text{PO}_4\text{H}_2)^-$ auto-diffusibles du sol.
C.R. Acad. des Sc. T.238, 17, 26 Avril 1954, p.1733-35.
- SCHOEN (U.), BARBIER (G.) et HENIN (S.)
Sur l'évolution des phosphates calciques dans les conditions du sol.
Ann. Agro. 1954, n° 4, p.441-57.
- BARBIER (G.), LESAIN (Mme.M.) et TYSZKIEWICZ (Mlle.E.)
Recherches, au moyen d'isotopes, sur les phénomènes d'autodiffusion dans le sol et sur l'alimentation des plantes.
Ann. Agro. 1954, n° 6, p.923-59.
- LESAIN (Mme M.), TYSZKIEWICZ (Mlle E.) et BARBIER (G.)
Validité de la détermination physique par dilution isotopique de l'acide phosphorique assimilable du sol.
C.R. Acad. Agric. 20-27 Avril 1955, p.350-56 et Ann. Agro. Sept.-Octobre 1955, p.701-704.
- LESAIN (Mme.M.) et BARBIER (G.)
Etude avec l'aide d'isotopes de l'alimentation des plantes en milieu hétérogène.
C.R. Acad. des Sc. T.240, n°20, 16 Mai 1955, p.2004-2006.

- TYSZKIEWICZ (Mlle E.) et BARNIER (G.)
Etude au moyen de ^{32}P de la migration et de la répartition du phosphore dans la plante. Essais préliminaires.
Ann. Agro., Sept.-Octobre 1955, p.748-50.

 - LESAIN (Mme M.) et BARBIER (G.)
Etude avec l'aide d'isotopes du mode d'action des engrais phosphatés solubles localisés dans le sol.
Ann. Agro., Sept.-Octobre 1955, p.772-774.

 - BARBIER (G.) et QUILLON (Mme.P.)
Etude au moyen d'isotopes de la dissolution des phosphates peu solubles en présence d'un échangeur d'anions.
Ann. Agro., Sept.-Octobre 1955, p.775-77.

 - BARBIER (G.) et LESAIN (Mme M.)
Etude avec l'aide d'isotopes de l'alimentation des plantes en milieu hétérogène
Bull. Soc. Fcse. de Physiologie végétale, n°3, Décembre 1955, p.75-76.

 - BARBIER (G.) et LESAIN (Mme M.)
Etude avec l'aide de ^{32}P du mode d'action et d'arrière action à long terme des engrais phosphatés.
C.R. Acad. Agric., T.42, 1956, n°5 - 7.14 et 21 Mars 1956 - p. 240-243
-

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
& TECHNIQUE OUTRE-MER
47, bld des Invalides
PARIS - VII^e

Année 1956
Tome VI - Fascicule 2.

Analyses de brochures et articles
à l'intention des pédologues
travaillant dans les territoires tropicaux
de l'Union Française