

CONVENTIONS
SCIENCES DE LA VIE
AGROPÉDOLOGIE

N° 40

1997

Étude au laboratoire de la rétention du
phosphore dans les sols ferrallitiques allitiques
de l'île de Maré

Igor DUBUS

Convention Province des Iles Loyauté/ORSTOM
N° 04/94 notifiée le 9 mars 1994
Avenant n°3 du 6/2/1997

CONVENTION
SCIENCES DE LA VIE
AGROPÉDOLOGIE

N° 40

1997

**Étude au laboratoire de la rétention du phosphore
dans les sols ferrallitiques allitiques de l'île de Maré**

Igor DUBUS

Convention Province des Iles Loyauté / ORSTOM
N° 04/94 notifiée le 9 mars 1994
Avenant n°3 du 6/2/1997



**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 allitiques de l'île de Maré

Nouméa : ORSTOM. juillet 1997. 43 p.
Conv. Scie Vie ; Agropédol. ; 40

SOL FERRALLITIQUE ALLITIQUE ; PHOSPHORE ; OXYDES ET HYDROXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM ; SORPTION ; ADSORPTION ; DESORPTION ; CINETIQUE ; ISOTHERME ; INTENSIFICATION DE L'AGRICULTURE / ILES LOYAUTE ; MARE ; NOUVELLE CALEDONIE

Imprimé par le Centre ORSTOM
Juillet 1997

 ORSTOM Nouméa
REPROGRAPHIE

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 ferrallitiques allitiques de l'île de Maré. 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 de Maré 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. Les horizons de surface des profils de Taiwainèdre et de Taodé présentent une fixation du phosphore moindre, qui est due à la présence de matière organique en quantités importantes. 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 de Maré des objets de recherche tout à fait exceptionnels et originaux.

Abstract

Phosphorus-sorption capacity of soils from Maré island were evaluated by shaking a small amount of soil with a phosphorus solution (batch experiments).

Analytical data clearly shows that oxisols from Maré exhibit very large sorption capacities, which are obviously related to high aluminium and iron oxide contents. Kinetic and desorption studies indicated that phosphorus sorption is fast and may be irreversible. Smallest sorption capacities were found in surface samples with high organic matter contents. An obvious decreasing linear relation was found between sorption parameters (X_{max} and K_f) and O.M. content. The O.M. effect might be only transient.

Sorption characteristics of Maré oxisols are unique and further sorption studies should therefore be conducted.

Avant-Propos

Les pressions économiques et démographiques que subissent les Iles Loyauté, ainsi qu'une volonté de fixer les populations, notamment les jeunes, sur les îles rend nécessaire un abandon progressif des techniques d'exploitation traditionnelles pour une agriculture plus intensive.

Cependant, ce type d'agriculture n'est pas sans poser un certain nombre de problèmes. L'étude des risques de dégradation de la fertilité des sols et de pollution des lentilles d'eau douce a donc été entreprise en 1994, dans le cadre d'une convention de recherche entre la Province des Iles Loyauté et l'ORSTOM, avec le soutien financier du Fond de la Recherche et de la Technologie (F.R.T.), intitulée "**Etude des risques de dégradation de la fertilité des sols et de pollution des lentilles d'eau douce**". Celle-ci vise à évaluer les risques liés à l'intensification de l'agriculture et à préciser les conditions pour obtenir une agriculture durable et respectueuse de l'environnement.

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 allitiques de Maré afin de fournir des éléments de réflexion sur les moyens de réduire ce problème..

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).

C. En résumé.....	34
III. ETUDE DE LA DESORPTION DU PHOSPHORE FIXE	34
A. Matériel et méthodes.....	34
A.1. Sols.....	34
A.2. Protocole expérimental.....	34
B. Résultats et discussion.....	35
B.1. Isothermes de désorption.....	35
B.2. Evolution des quantités désorbées.....	35
C. En Résumé.....	39
IV. CONCLUSIONS.....	39
Références citées.....	41

**Etude au laboratoire de la rétention du phosphore
dans les sols ferrallitiques allitiques
de l'île de Maré**

La perspective d'une intensification des pratiques agricoles sur l'île de Maré, en réponse à une demande croissante en produits alimentaires et à un développement des cultures de vente, a amené la mise en place d'une convention entre la Province des Iles Loyauté et l'ORSTOM, avec le soutien financier de Fonds de la Recherche et de la Technologie. Son objet est d'étudier "les risques de dégradation de la fertilité des sols et de pollution des lentilles d'eau douce".

Les risques de dégradation de la fertilité des sols de Maré se justifient par un certain abandon des techniques de culture traditionnelles basées sur des rotations deux à trois années de culture / jachère de sept à plus de dix ans, au profit d'une agriculture plus intensive. Cette dernière fait appel à des cultures prolongées sur la même parcelle, moyennant des apports d'engrais et de produits phytosanitaires. Le recours systématique à ces nouvelles pratiques agricoles peut entraîner une diminution du stock de matière organique, qui était mieux préservé par le recours à la jachère.

L'étude des risques de pollution par une agriculture plus intensive se justifie pleinement par l'unicité de la ressource en eau potable pour les îliens. La nature et la faible épaisseur des sols, la nature du substrat sous-jacent sont autant de facteurs qui incitent à veiller attentivement à la préservation des écosystèmes fragiles que sont les lentilles d'eau douce des îles Loyautés.

L'étude de la dynamique des éléments minéraux (nitrate, phosphate, éléments traces) et organiques (pesticides) dans les sols est d'un intérêt double. Elle permet d'élargir les connaissances à la fois sur les transferts d'éléments minéraux nécessaires au développement des plantes cultivées, et sur les transferts de polluants (éléments-trace, pesticides) à travers une couche de sol. Elle peut se réaliser soit *in situ* au champ, soit en serre, soit encore, en laboratoire. Les études menées au champ permettent de rester proche de la réalité mais ne sont pas aisément interprétables du fait d'une forte variabilité et de l'influence de nombreux phénomènes. A l'opposé, les expériences menées en laboratoire peuvent sembler loin des réalités du terrain mais présentent une faible variabilité et permettent d'étudier des phénomènes plus ou moins isolés. Nous avons donc eu recours à des expériences en laboratoire dans les études qui vous sont ici

présentées. Les conclusions devront donc être confirmées ou infirmées ultérieurement par des expériences au champ.

Les sols de Maré se classent dans les sols ferralitiques allitiques selon la classification française (C.P.C.S., 1967). Ils possèdent la particularité d'être dépourvus d'argiles cristallographiques et d'être particulièrement riches en composés du fer et de l'aluminium plus ou moins cristallisés. Cette richesse conditionne fortement la dynamique des éléments fertilisants (azote, phosphore, potassium) dans ces sols. Les comportements du nitrate et du phosphore dans le sol sont radicalement différents, bien qu'ils soient tous les deux des anions.

- L'élément azote (N) se trouve le plus souvent sous forme de **nitrate** (NO_3^-) dans les sols. La rétention du nitrate est généralement faible dans les sols et cette faible rétention entraîne un risque de pollution des eaux souterraines par cet élément. Le risque de pollution existe à Maré puisque la couverture pédologique est limitée en épaisseur et que le substratum corallien sous-jacent est fissuré. Un excès de nitrate dans l'organisme peut provoquer une réduction du transport de l'oxygène par les globules rouges (methémoglobinémie) et l'apparition dans l'estomac de nitrosamines potentiellement cancérigènes. La rétention du nitrate dans les sols peut être attribuée à l'établissement d'interactions électrostatiques faibles (faisant intervenir des interactions entre charges de signes opposés) entre l'ion nitrate chargé négativement, et des composés du sol chargés positivement. Dans les sols ferralitiques allitiques de Maré, les principaux constituants du sol sont les sesquioxides de fer et d'aluminium, qui sont la principale source de charges positives dans les sols tropicaux (Uehara et Gillman, 1981). La présence en masse de tels composés dans ces sols pourrait donc *a priori* limiter le départ de l'ion nitrate (chargé négativement) vers les lentilles d'eau douce par lixiviation. L'étude des départs de nitrate de l'écosystème sol vers la lentille d'eau douce est actuellement en cours (Duwig et al., 1996).

- La problématique d'étude de la fixation du **phosphore** dans les sols ferralitiques allitiques de Maré est radicalement différente. Contrairement à l'ion nitrate, le phosphore n'est pas retenu dans les sols par des interactions électrostatiques faibles mais fixé très fortement sur les sesquioxides de fer et d'aluminium par des mécanismes de fixation spécifiques. La richesse des sols de Maré en ces composés est à l'origine d'une très forte immobilisation du phosphore. Les risques de pollution des lentilles d'eau douce par le phosphore sont donc limités mais par contre, la forte fixation de cet élément majeur dans les sols peut engendrer des limitations de rendements des peuplements cultivés. Le phosphore est très présent naturellement dans les sols de Maré, avec des teneurs de 2 à 3% (Latham et Mercky, 1983 ; Becquer et al., 1993b). Il est toutefois peu ou pas disponible pour les plantes cultivées, car il serait essentiellement sous forme d'un phosphate d'alumine, la crandalite (Tercinier, 1971).

L'objectif des études qui ont été menées en laboratoire durant l'année 1996 était d'étudier la rétention du phosphore dans les sols ferralitiques allitiques de Maré et de pouvoir ainsi répondre aux questions suivantes : la fixation du phosphore est-elle réellement aussi importante qu'on peut l'attendre ? Se fait-elle rapidement ? Est-elle réversible ? Comment pourrait-on éventuellement la limiter dans une optique d'amélioration des rendements agricoles ?

Ce rapport se propose de répondre à ces différentes questions en quatre parties. 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 de Maré, 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.

I. Caractérisation de la rétention du phosphore : établissement des isothermes d'adsorption

A. Site et méthode d'étude

A.1. Présentation des sites de Tawaïnèdre et de Taodé

Les sols ferralitiques allitiques recouvrent 16,2% de la surface totale de l'archipel des îles Loyauté (Latham et Mercky, 1979), qui s'élève à 1970 km² (figure 1). Ces sols sont le stade ultime de l'évolution de sols dérivés de ponces et de cendres volcaniques (Bonzon et Becquer, 1994). Il sont très riches en sesquioxides, ce qui leur confère des propriétés très particulières, peu favorables à une mise en valeur agricole : capacité d'échange cationique relativement faible et limitée à la contribution de la matière organique, réserves en nutriments peu importantes, sauf pour le phosphore qui se trouve sous forme insoluble, et fortes vitesses d'infiltration.

Le GIE de Tawaïnèdre est un des Centres d'Appui au Développement Agricole de Maré, situé à 4 km au sud-est de La Roche. Les sols ferralitiques allitiques du GIE de Tawaïnèdre présentent une forte variabilité dans leur profondeur, liée à un contact très tourmenté avec le calcaire corallien sous-jacent, et les profondeurs de ces sols restent toujours faibles (de 0 à 110 cm, pour une moyenne de 42 cm, sur le champ expérimental). Cette faible profondeur est à l'origine d'une faiblesse des stocks en eau et en nutriments, et d'une limitation des enracinements, qui aboutissent à une limitation des rendements (Becquer et al., 1993a).

D'un point de vue physico-chimique, une distinction s'impose entre les sols superficiels riches en carbonate de calcium, et présentant des pH neutres ou légèrement alcalins, et les sols plus profonds, non carbonatés, légèrement acides -pH compris entre 6,0 et 6,5 (Becquer et al., 1993b). Le sol de Tawaïnèdre a subi une dégradation de fertilité par brûlis successifs. De manière générale, il présente une forte déficience en potassium (300 kg ha⁻¹ en moyenne) mais d'importantes réserves en phosphore (100 t P₂O₅ ha⁻¹), bien que celui-ci ne se trouve pas sous forme assimilable par les plantes.

La végétation naturelle du site d'étude a été fortement dégradée, la forêt dense humide sempervirente sur calcaire a laissé place à une savane plus ou moins herbacée à goyavier, lantana, imperata, faux gaïac et faux poivrier (Jaffré et Veillon, 1987).

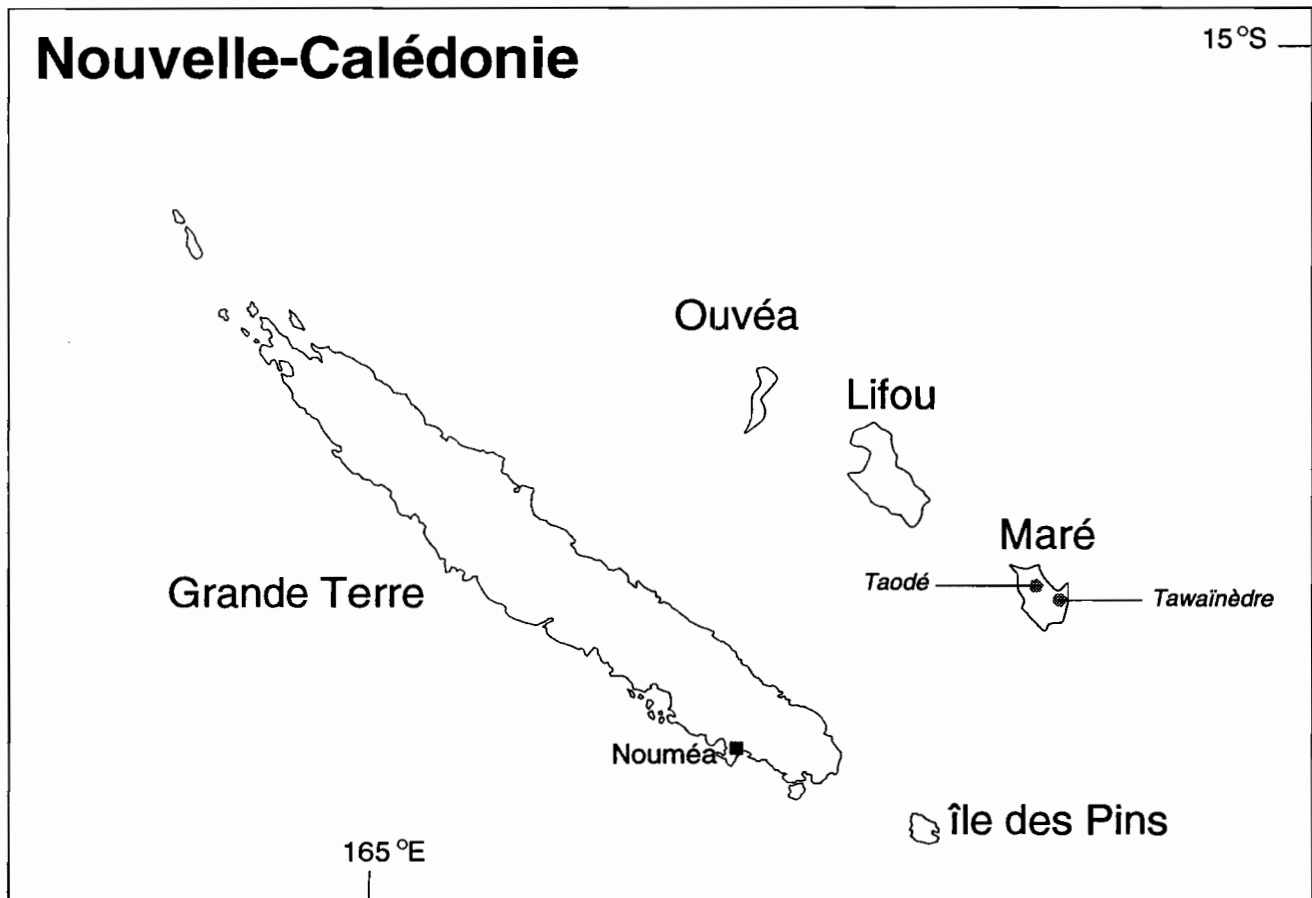


Figure 1. Carte de situation des sites d'étude de Tawaïnèdre et de Taodé

Le site de Taodé, situé au nord-ouest de La Roche, a également été étudié. Les sols de Taodé présentent de manière générale les mêmes caractéristiques que les sols de Tawaïnèdre, avec toutefois des différences notables dans la profondeur des sols qui est encore plus limitée, et dans les quantités de matière organique qui sont généralement supérieures à celles de Tawaïnèdre (Becquer et al., 1993b).

Différents profils de sols ont été étudiés sur ces deux sites. Les échantillons de sol sont référencés par un nombre constitué de deux chiffres. Le premier chiffre désigne le profil (les profils de Tawaïnèdre ont pour premier chiffre 1, 2, et 3, tandis que les profils de Taodé ont les chiffres 4, 5, et 7). Le second chiffre précise la profondeur de l'échantillon au sein des profils (le chiffre 1 désigne l'horizon de surface).

Les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol prélevés sur les deux sites sont regroupées dans le tableau 1. Une attention particulière a été portée à la détermination des formes du fer et de l'aluminium, puisqu'il est connu que les sesquioxides sont responsables de l'adsorption du phosphore dans les sols évolués (Larsen, 1967 ; Parfitt, 1978 ; Uehara et Gillman, 1981). L'application d'extractions sélectives fournit la possibilité 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 peuvent être appliquées à l'aluminium, bien que les formes extraites soient sensiblement différentes (tableau 2).

A.2. Caractérisation de l'adsorption

L'adsorption se définit comme le passage d'un soluté d'une phase liquide à une phase solide. Elle entraîne son accumulation à l'interface solide-liquide. C'est un phénomène de surface, contrairement à la précipitation.

A.2.1. Choix de la méthode d'étude : l'expérimentation en batch

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 initiales de phosphore pour un même sol. L'ensemble de la démarche est résumé sur la figure 2.

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 peuvent donc être envisagées à une large échelle ;

Réf. sols	C. orga g/kg	pH _{H2O}	Bases échangeables					Extraction CBD ^a		Extraction Tamm ^b		Extraction Pyro ^c		Eléments totaux ^d		
			Ca meq/100g	Mg meq/100g	K meq/100g	Na meq/100g	S ^e meq/100g	Al CBD g/kg	Fe CBD g/kg	Al Tamm g/kg	Fe Tamm g/kg	Al pyro g/kg	Fe pyro g/kg	SiO ₂ g/kg	Al ₂ O ₃ g/kg	Fe ₂ O ₃ g/kg
<i>Profil 1</i>																
M11	80,9	6,78	15,42	11,61	0,50	0,29	27,82	7,79	21,67	13,18	4,07	2,34	0,77	11,0	636,1	353,0
M12	43,2	6,69	6,35	5,36	0,12	0,12	11,95	8,00	21,95	13,55	4,78	2,39	0,95	10,0	634,5	355,5
M13	33,8	6,29	3,78	3,53	0,08	0,16	7,55	8,19	21,97	11,36	4,64	2,10	0,83	8,4	635,6	356,0
<i>Profil 2</i>																
M21	71,0	6,69	14,92	9,19	0,35	0,47	24,93	8,35	21,16	12,44	3,80	2,64	1,02	13,4	632,4	354,2
M23	15,7	6,06	1,40	1,19	0,01	0,18	2,78	8,06	24,45	6,18	4,12	1,38	0,68	10,7	633,2	356,1
<i>Profil 3</i>																
M31	76,8	6,75	15,79	10,08	0,28	0,26	26,41	8,10	20,98	11,34	4,41	2,67	1,07	0,0	641,2	358,8
M33	8,4	5,84	0,28	0,30	0,01	0,08	0,67	7,65	25,88	4,59	4,07	0,96	0,14	20,7	623,2	356,1
<i>Profil 4</i>																
M41	97,3	6,93	21,07	15,38	0,48	0,33	37,26	6,55	15,45	12,38	3,47	4,05	1,45	18,0	623,1	359,0
M42	31,9	6,22	4,50	3,66	0,09	0,22	8,47	6,91	18,03	12,88	4,45	3,01	0,70	17,9	625,0	357,1
M43	16,1	5,87	1,71	1,09	0,01	0,11	2,92	7,13	19,88	8,82	4,85	1,88	0,48	17,9	622,6	359,5
M44	13,9	5,83	1,57	1,34	0,03	0,11	3,05	6,47	20,10	7,21	3,15	1,21	0,38	18,3	623,4	358,3
<i>Profil 5</i>																
M51	121	6,28	19,86	12,39	0,49	0,34	33,08	8,78	20,10	12,43	3,76	5,97	1,83	19,2	621,4	359,4
M52	32,9	6,21	3,47	4,19	0,06	0,17	7,89	6,82	17,13	12,76	4,97	3,62	0,75	17,4	619,0	363,6
<i>Profil 7</i>																
M71	145,8	6,73	26,35	11,93	0,66	0,43	39,37	8,04	17,84	15,25	3,41	4,48	1,28	14,3	619,7	366,0
M72	38,8	6,46	5,17	5,17	0,10	0,27	10,71	7,32	18,21	15,04	4,10	3,30	0,76	13,9	618,3	367,8

Tableau 1. Quelques caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol utilisés

^aCBD=Citrate-Bicarbonate-Dithionite ; ^bTamm=oxalate d'ammonium; ^cPyro=pyrophosphate de sodium ; ^eS=somme des bases échangeables

^dLes éléments totaux sont ramenés à la somme SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃

Les profils 1, 2, et 3 sont situés sur le GIE de Tawaïnèdre, tandis que les profils 4, 5, et 7 proviennent de Taodé.

		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 2. 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

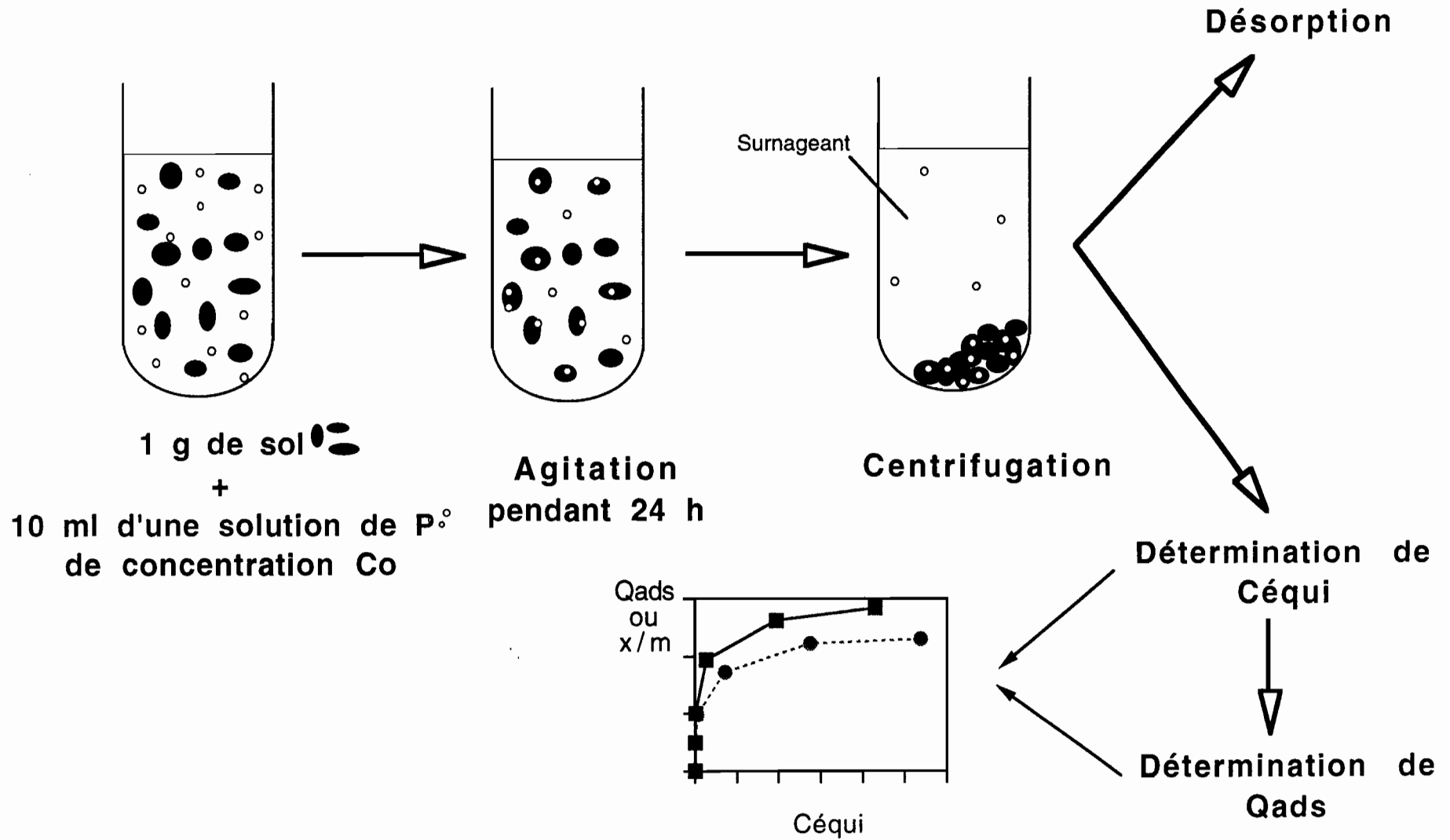


Figure 2. Représentation schématique du protocole expérimental des expériences en batch

- La répétabilité des expériences étant généralement très bonne, les résultats peuvent être utilisés et reproduits à l'avenir ;
- 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. Il peut également parfois permettre l'identification des compartiments où le phosphore est fixé et ses mécanismes d'adsorption ;
- Enfin, l'étude de la rétention par des expériences en batch est de loin la plus utilisée et documentée.

A.2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption

1 gramme de sol \pm 0,001g est mis en contact avec 10 ml de solution de KH_2PO_4 préparées dans du chlorure de calcium (CaCl_2) 0,01M, de concentrations croissantes C_0 100, 200, 500, 800, 1000, 1500 mg P l⁻¹. 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 une vitesse de 2500 tours par minute, soit 1240 g, pendant 15 minutes (Centrifugeuse Jouan GT 4.11) et le surnageant est filtré (Schleicher et Schuell, 589³ 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⁻¹) 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⁻¹ :

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

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. 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 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, liée 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 (μg de phosphore 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 principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol qui ont été utilisés lors des études de la rétention du phosphore sont présentées dans le tableau 1. Elles comprennent la quantité de carbone organique, le pH mesuré dans l'eau, les quantités de fer et d'aluminium extraites par des extractants sélectifs (extractions au citrate et bicarbonate avec du dithionite de sodium, à l'oxalate d'ammonium, et au pyrophosphate de sodium), ainsi que certains éléments totaux.

Les teneurs en matière organique dans les horizons de surface comme dans les horizons de profondeur sont relativement élevées. Ceci n'est pas surprenant puisque les prélèvements ont eu lieu sous végétation naturelle ou jachère ancienne. On constate une diminution logique des taux de matière organique avec la profondeur dans l'ensemble des profils. Les bases échangeables (calcium, magnésium, potassium et sodium) suivent cette même évolution. Cette observation a déjà été faite précédemment et

suggère que le complexe d'échange est fortement relié à la matière organique et qu'il est saturé par du calcium et du magnésium (Becquer et al., 1993b). Les pH des échantillons de sol sont légèrement acides et on constate une légère augmentation de l'acidité avec la profondeur.

L'examen des quantités de fer obtenues par extractions sélectives suggère que le fer est également réparti sous des formes mal cristallisées et bien cristallisées (la quantité de fer bien cristallisé s'obtient par différence entre le fer CBD et le fer Tamm) dans les sols oxydiques de Maré. Il faut toutefois noter que dans le cas du fer, l'extraction CBD qui extrait théoriquement l'ensemble des sesquioxides, n'a pas l'efficacité escomptée (le rendement d'extraction serait environ de 10%). Il est évident d'après les résultats du tableau 1 que les extractions sélectives mises en place pour le fer ne sont pas applicables à l'aluminium, puisque la quantité d'aluminium Tamm est supérieure à celle d'aluminium CBD (tableaux 1 et 2). Les valeurs d'aluminium Tamm sont très importantes comparées aux valeurs obtenues pour le fer. Ceci est confirmé par les quantités d'aluminium total qui sont supérieures à celles du fer. Il ne semble pas y avoir d'évolution nette des différentes formes du fer et de l'aluminium en fonction de la profondeur, sauf pour les extractions au pyrophosphate, qui extraient les formes organiques du fer et de l'aluminium. Ceci n'a donc rien de surprenant, compte tenu des variations de la matière organique avec la profondeur.

B.2. Description des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption pour l'ensemble des 15 échantillons de sols sont présentées sur la figure 3. Sur cette figure, les horizons de profondeur sont représentés par des lignes pointillées, tandis que les horizons de surface sont en traits pleins.

Les isothermes ont été construites pour des concentrations initiales variant de 0 à 1500 mg P l⁻¹ 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⁻¹ est pratiquement totale. Dans ce cas, la rétention de la molécule n'est donc plus régie par un équilibre 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, telle l'adsorption du phosphore sur les sesquioxides. L'appartenance au sous-groupe 4 s'explique par la modification de la pente des courbes.

La pente des courbes traduit la capacité d'adsorption du phosphore pour l'échantillon considéré. Plus elle est forte, plus le phosphore se fixe sur l'échantillon considéré. Certains groupes se différencient nettement sur la figure 3. Ainsi, les horizons de surface, en lignes pleines, semblent moins adsorber le

phosphore que les horizons de profondeur. On note par ailleurs un comportement différent des horizons de surface des profils de Tawainèdre et de Taodé, qui sont nettement individualisés sur la figure 3.

Les ruptures de pente constatées au sein des courbes (pour $C_0=800 \text{ mg P l}^{-1}$) 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).

Les courbes de la figure 3 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 les phénomènes de précipitation (Sanyal et al., 1993) et de diffusion (Giles et al., 1974).

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 Freundlich que pour l'équation de Langmuir était attendue puisque la seconde ne donne satisfaction que pour des gammes de concentration restreintes (Olsen et Watanabe, 1957). Rappelons que dans notre cas, nous avons dû avoir recours à une gamme de concentration étendue.

Les valeurs de X_{max} obtenues sont élevées comparativement aux valeurs classiquement trouvées dans la littérature, ce qui souligne la forte capacité des sols oxydiques de Maré à fixer le phosphore. Les valeurs de K_f et de X_{max} sont par ailleurs supérieures aux valeurs trouvées pour des échantillons de sol du Sud de la Grande Terre, dans les mêmes conditions expérimentales. Ceci est probablement à mettre sur le compte de la prédominance des composés de l'aluminium dans les sols de Maré, qui sont connus pour adsorber plus fortement le phosphore que les sesquioxydes de fer (Borggaard et al., 1990).

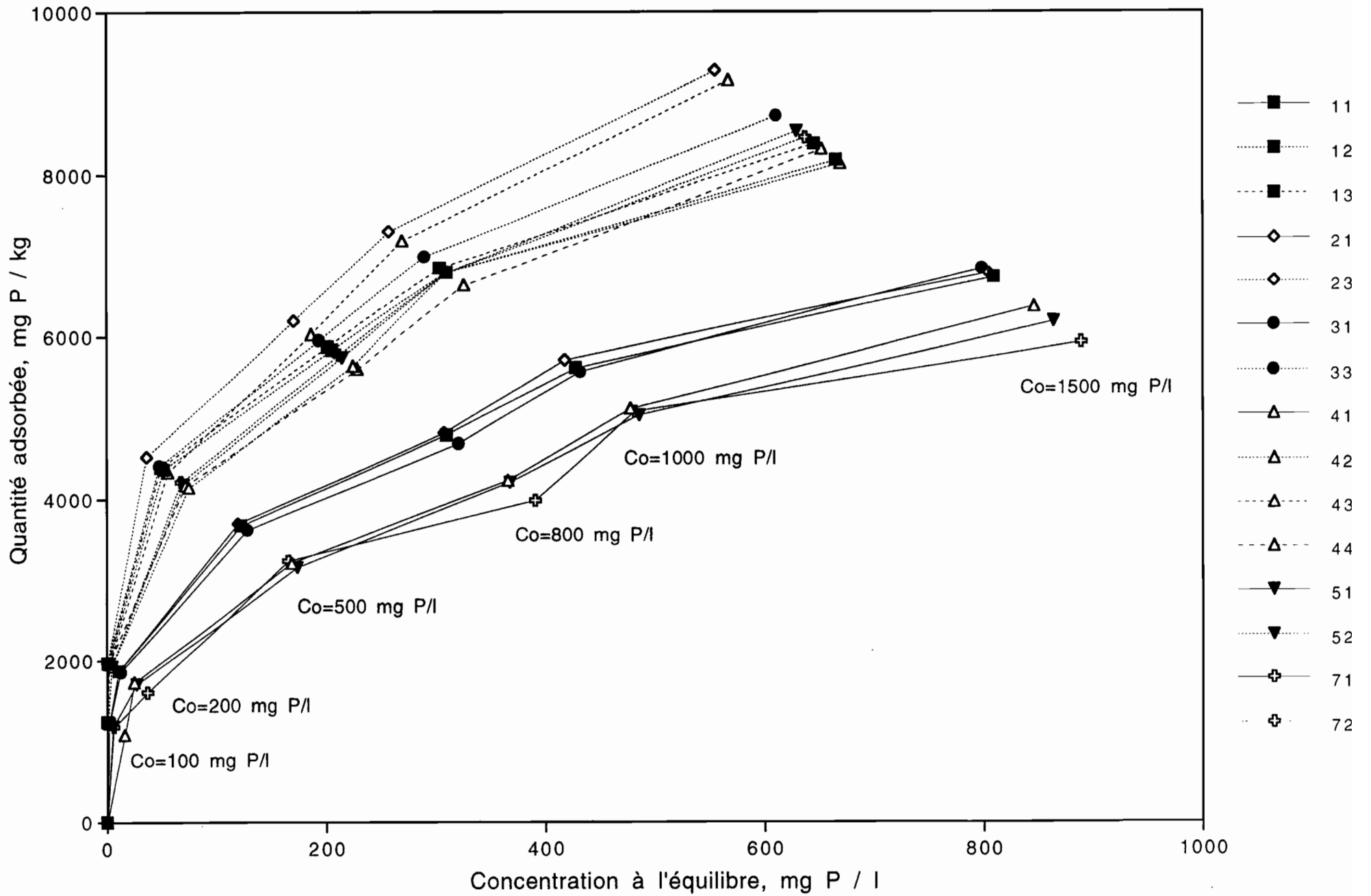


Figure 3. Isothermes d'adsorption pour les sols de Maré

	Equation de Freundlich			Equation de Langmuir		
	K_f	n_f	r^2	X_{max}	K_l	r^2
M11	1013,00	0,277	0,995	6880,33	0,015	0,971
M12	1920,50	0,216	0,997	8216,32	0,030	0,981
M13	2245,64	0,190	0,990	8388,68	0,030	0,977
M21	1009,38	0,280	0,995	6948,81	0,015	0,971
M23	2288,57	0,207	0,994	9249,31	0,031	0,970
M31	953,68	0,285	0,992	6982,59	0,014	0,960
M33	2151,83	0,205	0,958	8714,01	0,029	0,972
M41	393,07	0,412	0,982	6911,53	0,007	0,955
M42	1355,33	0,271	0,995	8313,14	0,021	0,974
M43	1633,44	0,260	0,995	9248,45	0,023	0,963
M44	1740,61	0,227	0,992	8330,34	0,022	0,963
M51	631,38	0,328	0,986	6505,80	0,009	0,951
M52	1314,78	0,282	0,997	8672,33	0,020	0,966
M71	576,60	0,337	0,967	6333,75	0,009	0,955
M72	1359,24	0,276	0,996	8592,16	0,021	0,970

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

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 4. Les courbes montrent une augmentation de la rétention du phosphore avec la profondeur au sein de tous les profils étudiés. 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. Les échantillons de Taodé et de Tawaïnèdre sont par ailleurs nettement différenciés sur la figure 4. De nouveau, il se peut que cela soit dû à des taux de matière organique plus importants à Taodé. Une étude statistique s'impose afin de déterminer si le carbone organique est le facteur clé régulant les variations d'adsorption du phosphore, et s'il en existe d'autres.

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). Nous étudierons ici l'influence des variations des différentes caractéristiques de sol en examinant une matrice de corrélations, avant d'établir des équations de régressions.

• 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 sur les figures 5 et 6. On a choisi de présenter ici des corrélations faisant intervenir X_{\max} plutôt que K_f , car les corrélations avec ce premier paramètre sont supérieures. Les corrélations utilisant K_f vont dans le même sens.

La corrélation entre le paramètre X_{\max} de l'équation de Langmuir et le **carbone organique** est négative et très marquée ($r=-0,93$). Un résultat aussi net est remarquable et traduit la forte influence de la matière organique sur la fixation du phosphore dans les sols ferralitiques allitiques (figure 5). On constate également des corrélations négatives entre X_{\max} et l'aluminium et le fer extraits au pyrophosphate de sodium, même si elles sont moins marquées. 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 se traduit souvent par une augmentation de la fixation du phosphore avec la profondeur au sein des profils. L'effet dépréciateur de la matière organique s'explique par la compétition entre le phosphore et des acides organiques pour les sites d'adsorption (Nagarajah et al., 1970). Cette compétition n'est toutefois que transitoire et on constate leur remplacement progressif par le

phosphore (Afif et al., 1995). L'effet de la matière organique n'est donc que retardateur, mais peut se révéler d'un intérêt agronomique majeur. 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 au Laboratoire.

Les relations très significatives entre les paramètres d'adsorption et les **bases échangeables** ne sont que le reflet de la forte influence de la matière organique. En effet, dans les sols oxydiques de Maré qui sont dépourvus d'argiles minéralogiques, le complexe d'échange est en liaison étroite avec le taux de matière organique (Becquer et al., 1993b).

Il existe une certaine relation ($r=-0,74$) entre les paramètres d'adsorption et le **pH** des échantillons de sols (tableau 4 et figure 5). Ce résultat n'est pas surprenant car les sols ferralitiques allitiques sont très riches en sesquioxydes d'aluminium et de fer, qui sont des composés à charge variable (leur charge varie en fonction du pH). On constate généralement une augmentation de la fixation du phosphore avec la baisse du pH (Hingston et al., 1972 ; Vo Dinh Quang et al., 1996). Trois explications peuvent être avancées pour expliquer cette observation : une augmentation de pH entraîne une plus forte proportion d'ions hydroxyl, susceptibles de rentrer en compétition avec le phosphore (Eze et Loganathan, 1990) ; elle entraîne également une augmentation des sites aqueux OH_2^+ des surfaces adsorbantes, qui possèdent une grande affinité pour le phosphore (Shang et al., 1992) ; enfin, elle augmenterait la solubilisation des formations phosphore/aluminium amorphe (White et Taylor, 1977). Elle pourrait être également due à la diminution de la répulsion de charges entre le phosphore chargé négativement et les particules de sol dont la charge de surface est variable avec le pH.

L'examen des corrélations de X_{max} avec les **composés du fer et de l'aluminium** identifiés par extractions séquentielles (tableau 4 et figure 6) montre que les variations de quantités de sesquioxydes ne jouent pas un rôle majeur sur la fixation du phosphore dans les échantillons sélectionnés. Qui plus est, les coefficients de corrélations sont tantôt positifs, tantôt négatifs. La non-significativité des sesquioxydes dans les analyses, bien qu'ils jouent indéniablement un rôle dans la fixation du phosphore, peut s'expliquer par le choix des échantillons. Ils possèdent en effet tous des caractéristiques de sol assez proches, notamment pour les sesquioxydes et les éléments totaux. La démarche statistique proposée met donc en évidence *les facteurs de variation* de la rétention du phosphore *au niveau local*. L'application de la même démarche mais sur des échantillons sélectionnées pour leur diversité dans certaines valeurs de caractéristiques physico-chimiques (par exemple en échantillonnant sur différents lieux de l'île) permettrait de mettre en évidence *les composés responsables de la fixation du phosphore* plutôt que les facteurs d'influence. Ces deux démarches sont complémentaires.

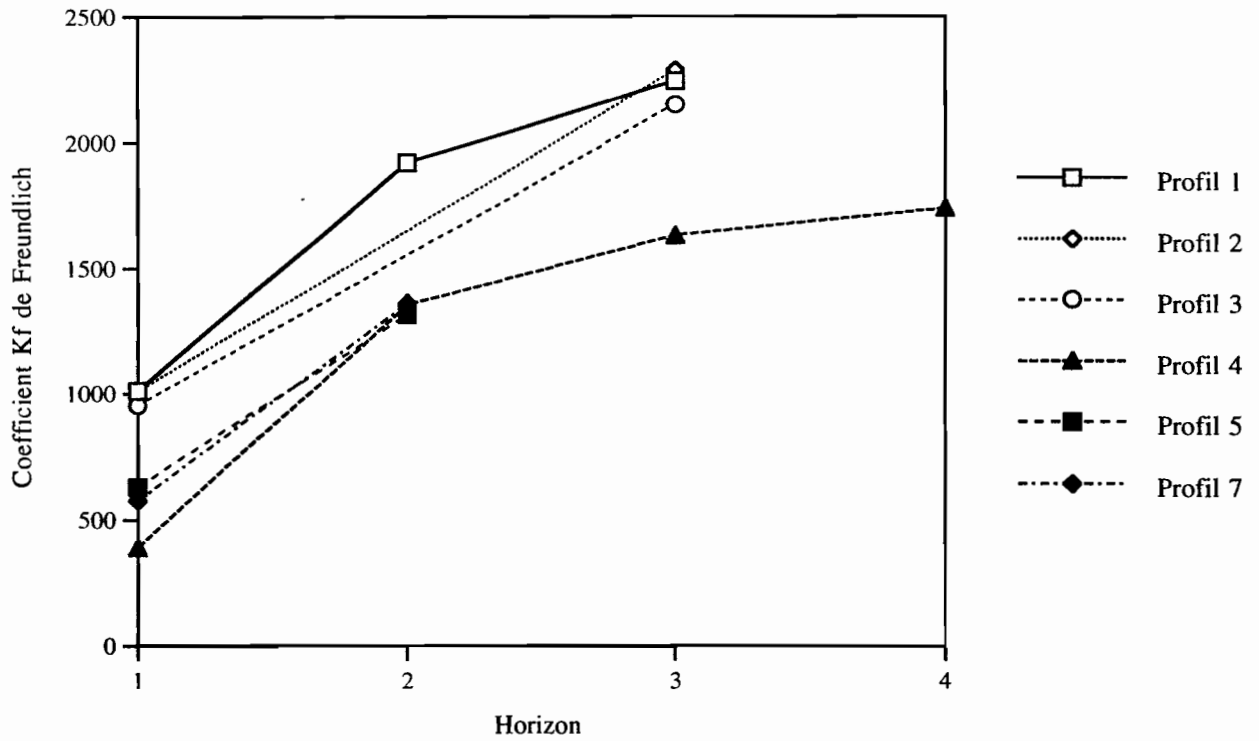


Figure 4. Evolution de la rétention du phosphore en fonction de la profondeur
 L'adsorption est représentée par le paramètre Kf de Freundlich
 Les échantillons provenant de Taodé sont en symboles pleins, ceux de Tawainède en symboles ouverts

	Xmax	Kf	C orga	pH H2O	AlCBD	FeCBD	AlTamm	FeTamm	AlPyro	FePyro	Fecristalli	Ca	Mg	K	Na	Somme BE	SiO2	Al2O3	Fe2O3	
Xmax	1,00																			
Kf	0,84	1,00																		
C orga	-0,93	-0,85	1,00																	
pH H2O	-0,74	-0,65	0,71	1,00																
AlCBD	-0,38	0,00	0,40	0,25	1,00															
FeCBD	0,31	0,69	-0,42	-0,37	0,51	1,00														
AlTamm	-0,54	-0,63	0,63	0,74	0,13	-0,66	1,00													
FeTamm	0,53	0,43	-0,45	-0,15	0,05	0,14	0,05	1,00												
AlPyro	-0,65	-0,79	0,80	0,47	0,22	-0,64	0,70	-0,20	1,00											
FePyro	-0,77	-0,74	0,86	0,65	0,42	-0,45	0,61	-0,27	0,88	1,00										
Fecristalli	0,21	0,61	-0,33	-0,35	0,51	0,98	-0,68	-0,06	-0,61	-0,40	1,00									
Ca	-0,95	-0,88	0,98	0,77	0,34	-0,42	0,59	-0,49	0,73	0,83	-0,32	1,00								
Mg	-0,92	-0,89	0,92	0,85	0,26	-0,47	0,63	-0,41	0,73	0,85	-0,39	0,95	1,00							
K	-0,95	-0,85	0,97	0,74	0,34	-0,37	0,58	-0,52	0,69	0,77	-0,26	0,98	0,94	1,00						
Na	-0,82	-0,79	0,83	0,70	0,37	-0,40	0,61	-0,48	0,65	0,71	-0,30	0,85	0,80	0,84	1,00					
Somme BE	-0,95	-0,90	0,97	0,81	0,32	-0,44	0,61	-0,47	0,74	0,85	-0,35	0,99	0,98	0,97	0,85	1,00				
SiO2	0,17	-0,07	-0,12	-0,48	-0,45	-0,24	-0,21	-0,27	0,16	-0,13	-0,18	-0,15	-0,17	-0,08	-0,11	-0,16	1,00			
Al2O3	-0,12	0,24	-0,05	0,34	0,47	0,51	-0,08	0,25	-0,39	-0,01	0,47	0,02	0,08	0,00	-0,02	0,04	-0,83	1,00		
Fe2O3	-0,01	-0,33	0,24	0,02	-0,24	-0,60	0,41	-0,09	0,48	0,18	-0,59	0,16	0,09	0,10	0,18	0,14	0,17	-0,69	1,00	

Tableau 4. Matrice de corrélations croisant les paramètres d'adsorption et quelques caractéristiques physico-chimiques des sols de Maré

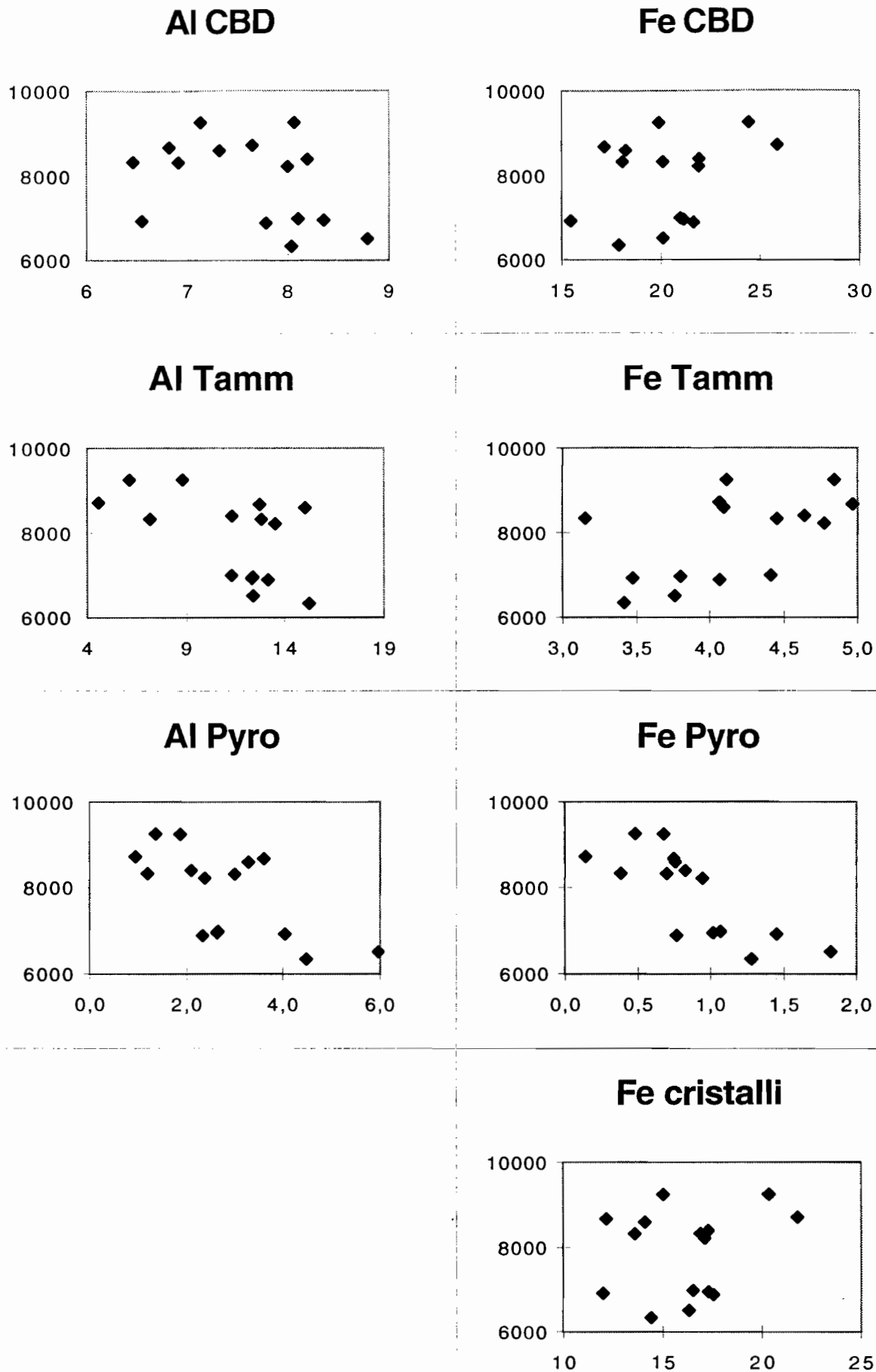


Figure 6. Graphiques croisant le paramètre X_{max} de l'équation de Langmuir et les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols (2/2)

- 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 maxima d'adsorption sont très élevés comparativement à la littérature et traduisent la forte capacité d'adsorption des sols oxydiques de Maré.
- Il y a une augmentation nette de la rétention du phosphore avec la profondeur au sein des profils étudiés.
- Ces variations de rétention sont liées aux variations du taux de matière organique, qui a donc un rôle limitant sur la fixation du phosphore.

II. Etude la cinétique de fixation du phosphore

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 ou de valider la durée d'agitation des expériences en batch (figure 2).

A. Matériel et méthodes

A.1. Sols utilisés

Etant donné la lourdeur des expériences de cinétique, seuls deux échantillons de Maré et deux de Ouénarou (sol ferralitique ferritique du sud de la Grande Terre) ont été retenus pour l'étude des cinétiques de fixation. Une démarche identique à celle adoptée sur Maré a en effet été appliquée à des échantillons du Sud de la Grande Terre, ce qui permet des comparaisons entre sols oxydiques de nature différente. Les sols ferralitiques ferritiques utilisés se différencient notamment par des teneurs en matière organique beaucoup plus faibles et par une composition en oxydes différente. Moins riches en aluminium, les sols oxydiques de la Grande Terre sont dominés par des sesquioxydes de fer (goethite, hématite), et l'aluminium est inclus dans ces minéraux ferrifères. Les sols oxydiques de Maré sont pour leur part composés à la fois de sesquioxydes de fer et d'aluminium (gibbsite, boehmite). Deux de ces échantillons proviennent des horizons de surface et les deux autres sont issus d'horizons de profondeur. Les échantillons de Maré retenus sont ceux du second profil de Tawainèdre.

A.2. Construction des cinétiques d'adsorption

1 g de sol est mis en contact avec 10 ml d'une solution de KH_2PO_4 de concentration 500 mg P l⁻¹. Les tubes sont agités pendant des durées variables s'étalant de 1 heure à 7 jours. Au terme de ces 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 7 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, et 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⁻¹). 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 (c'est donc la pente d'une isotherme pour une concentration en solution précise).

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 8 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 9 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) ;

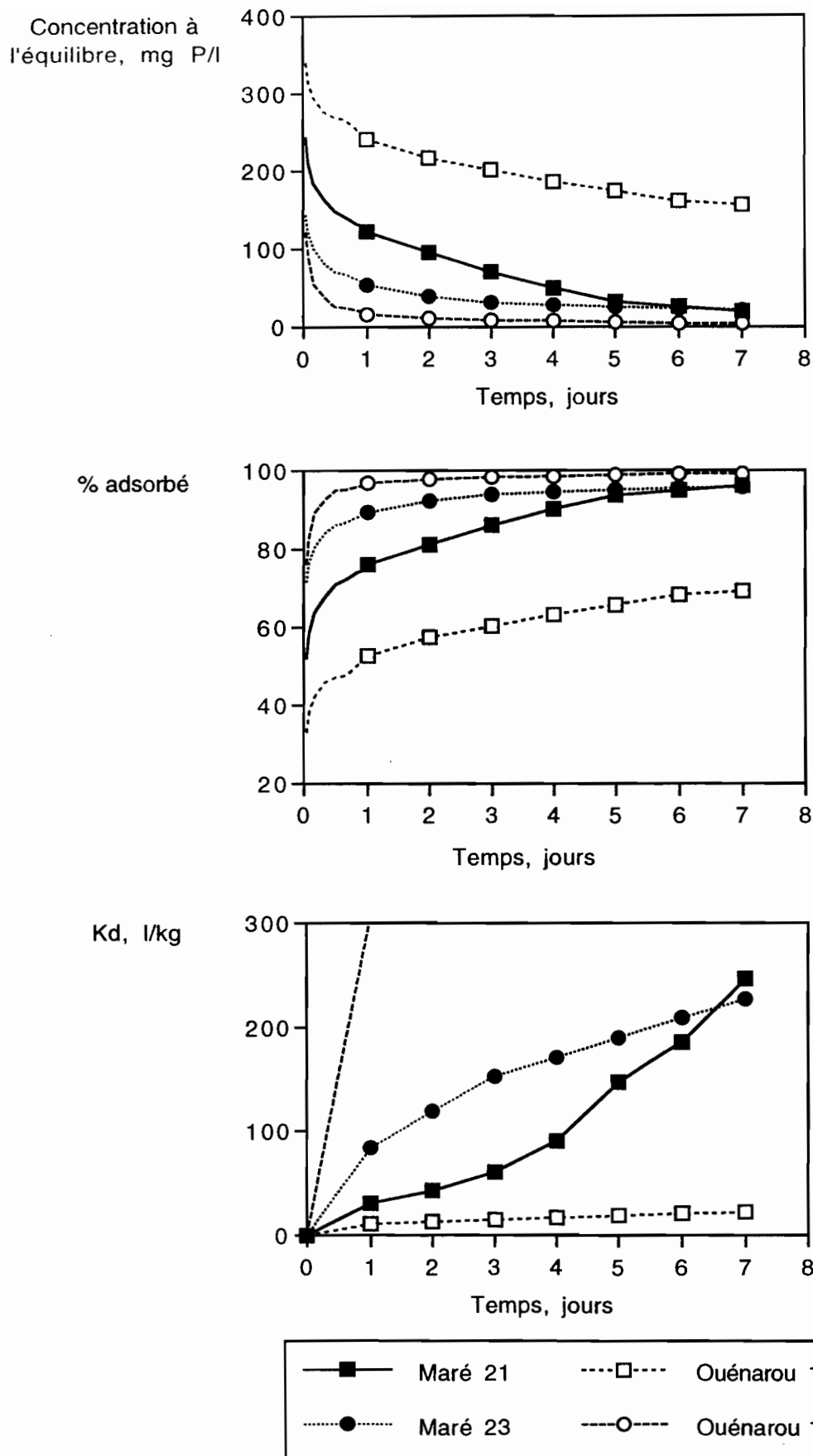


Figure 8. Evolution de la concentration à l'équilibre, du pourcentage de phosphore adsorbé et du coefficient d'adsorption au cours du temps (données journalières sur une semaine)

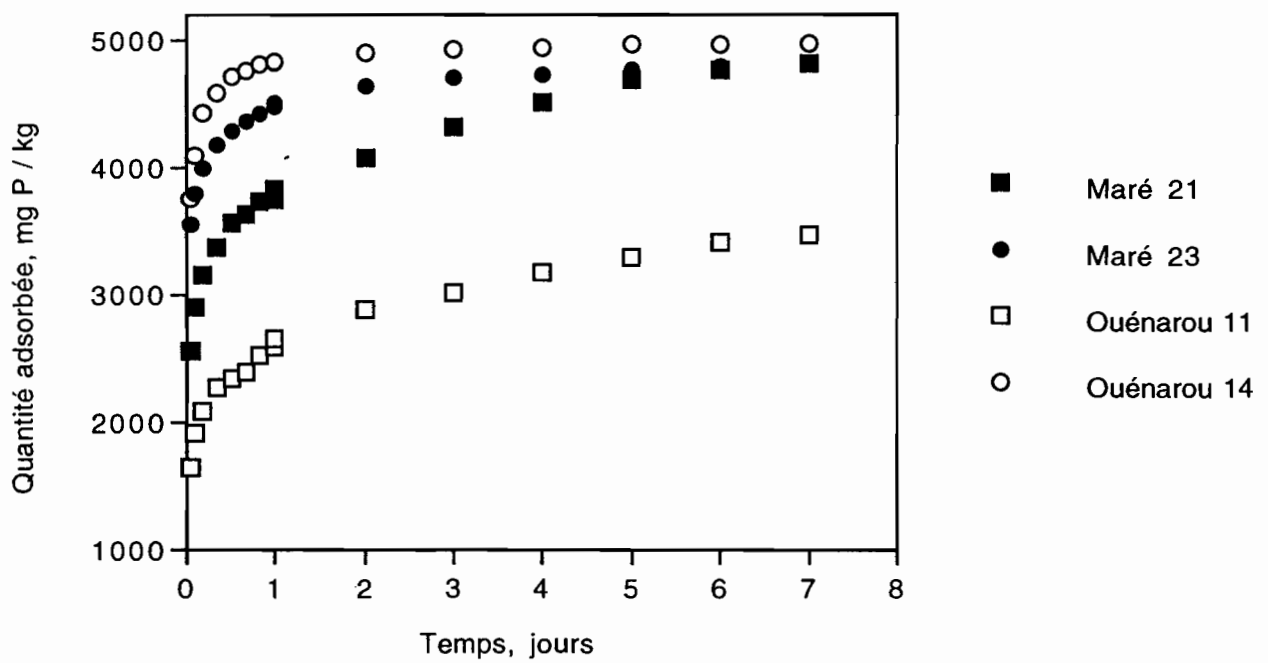


Figure 9. Evolution de la quantité de phosphore adsorbée en fonction du temps.

- une seconde phase où la fixation du phosphore continue à se poursuivre mais de plus en plus lentement. Il n'y aurait pas atteint 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 par les ions phosphate (Kuo et Lotse, 1974).

Les courbes de la figure 9 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), qui peuvent expliquer ce retard de fixation. Des différences d'adsorption liées à la matière organique peuvent n'être que transitoires puisque le phosphore remplace à long terme les anions organiques sur les sites de fixation (Afif et al., 1995). Il serait très intéressant de vérifier cette hypothèse en effectuant des expériences en batch avec des durées d'agitation importantes.

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 9) 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 (figure 8) permet d'affirmer que le phosphore se fixe plus sur l'échantillon de Maré 23 que sur le Maré 21. Toutefois, pour une durée d'agitation de 7 jours, les conclusions seraient inverses (figure 8). 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 allitiques de Maré en deux phases : un 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 atteinte 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. Cette différence dans la vitesse d'atteinte d'un équilibre pourrait expliquer les différences de fixation du phosphore observées
- Cette différence 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

La désorption est le passage d'une molécule d'une phase solide (état adsorbé) à une phase liquide. 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 ferrallitiques allitiques 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 KH_2PO_4 préparées dans du chlorure de calcium (CaCl_2) 0,01M, de concentrations croissantes Co 100, 200, 500, 800, 1000, 1500, 2000 mg P l⁻¹. 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 de Tawaïnèdre sont regroupées sur la figure 10. 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 5). Une façon de caractériser l'ampleur de l'hystérésis est de calculer le rapport des paramètres n_{ads} et n_{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 compris entre 0,19 et 0,30 pour les deux échantillons étudiés (tableau 5). Ces valeurs très faibles traduisent la forte irréversibilité de l'adsorption dans les sols oxydiques de Maré. Par ailleurs, la première extraction possède un rendement très faible puisque la courbe de désorption est pratiquement horizontale (figure 10). Le décalage très net 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 11 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.

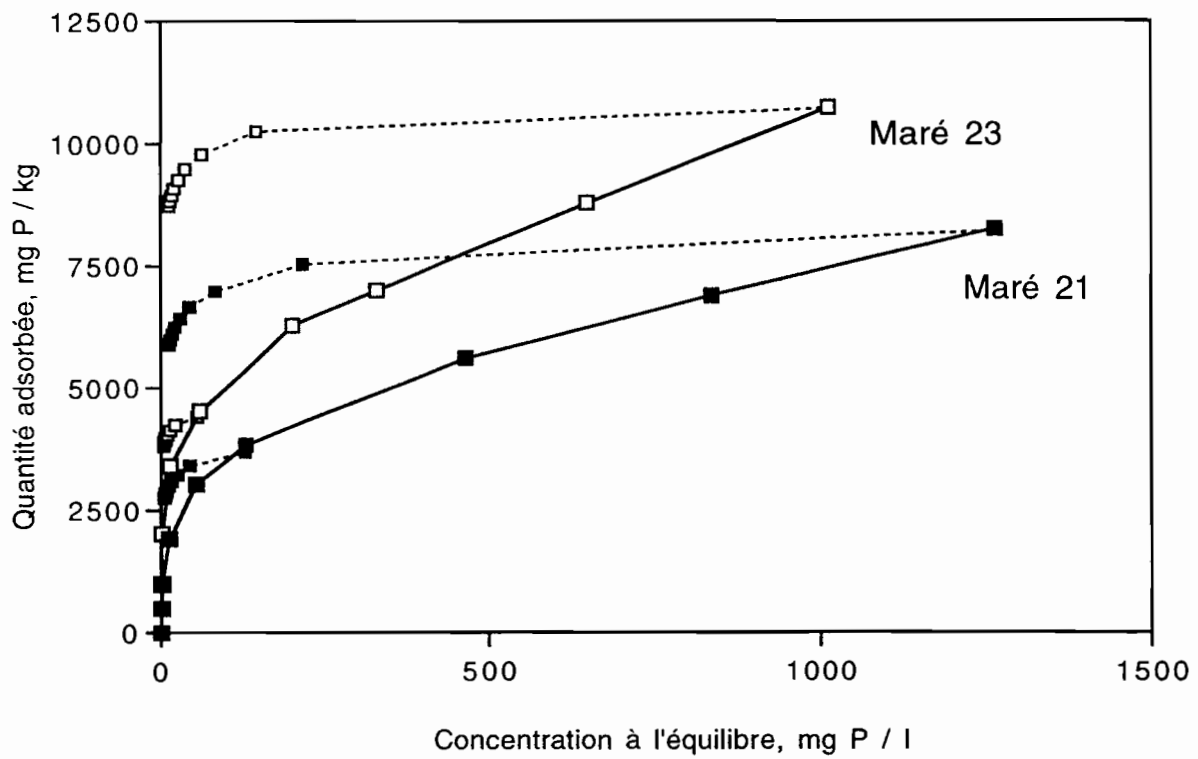


Figure 10. Isothermes d'adsorption et de désorption du phosphore pour deux sols ferrallitiques allitiques de Maré
 Les traits pleins concernent l'adsorption, les pointillés la désorption

Isothermes d'adsorption

M21	$x/m=879,62.C^{0,311}$	$r^2=0,997$
M23	$x/m=1730,64.C^{0,246}$	$r^2=0,996$

Isothermes de désorption à partir de $C_0=2000$ mg P / l

M21	$x/m=5050.C^{0,070}$	$r^2=0,982$
M23	$x/m=7948.C^{0,046}$	$r^2=0,939$

Isothermes de désorption à partir de $C_0=500$ mg P / l

M21	$x/m=2388,65.C^{0,093}$	$r^2=0,992$
M23	$x/m=3562,26.C^{0,056}$	$r^2=0,986$

Index d'hystérésis= n_{des}/n_{ads}

	n_{des}/n_{ads} ($C_0=2000$ mg P / l)	n_{des}/n_{ads} ($C_0=500$ mg P / l)
M21	0,23	0,30
M23	0,19	0,23

Tableau 5. Paramètres des équations de Freundlich pour les isothermes d'adsorption et de désorption et index d'hystérésis.

Des expériences identiques de désorption ont également été réalisées sur les deux échantillons de Ouénarou 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.

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 ferralitiques allitiques, 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

Les travaux menés au laboratoire dans le cadre de l'étude de la fixation du phosphore sur les sols ferralitiques allitiques de Maré apportent des renseignements intéressants. Les résultats des diverses expériences menées (adsorption, cinétique, et désorption) convergent pour souligner le caractère unique des sols oxydiques calédoniens qui présentent une très forte capacité de fixation du phosphore. Outre des paramètres d'adsorption élevés comparés à la littérature, la fixation du phosphore est rapide et pratiquement irréversible. Ces propriétés en font des supports de recherche remarquables mondialement.

L'établissement des isothermes d'adsorption du phosphore dans ces sols loyaliens a permis de mettre en évidence qu'il existe une variabilité de la fixation du phosphore dans le profil et que ces variations sont dues à la matière organique. Les échantillons de sol riches en matière organique (typiquement les horizons de surface) présentent des indicateurs de rétention plus faibles que les échantillons moins organiques. Cet effet bénéfique de la matière organique sur la mise à disposition de phosphore pour les racines des plantes cultivées pourrait toutefois n'être que transitoire. Il suffirait pour le vérifier de réaliser des expériences en batch avec des durées de mise en contact plus importantes que celles que nous avons adoptées ici.

La faible dispersion des quantités de sesquioxydes de fer et d'aluminium des échantillons n'a pas permis de mettre en évidence le compartiment majoritaire responsable de la fixation. On peut toutefois raisonnablement penser que les composés amorphes de l'aluminium et du fer jouent un grand rôle. Ceci pourrait être confirmé par la réalisation d'une campagne d'échantillonnage où l'on prendrait soin de sélectionner des échantillons de compositions minérales variées et par la réalisation d'expériences en batch sur ces échantillons.

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 peut permettre 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. L'effet dépréciateur de la matière organique sur la rétention du phosphore mis en évidence dans cette étude est particulièrement intéressant et mériterait donc une plus grande attention.

Références citées

- 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.
- BARROW N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29:447-462.
- BECQUER T., BOURDON E., NIGOTTE W., 1993a. Contribution à l'études des sols de Maré. 1. Caractérisation morphologique et cartographie des épaisseurs de sols. ORSTOM Nouméa, 37p.
- BECQUER T., BOURDON E., PETARD J.A., 1993b. Contribution à l'études des sols de Maré. 2. Caractérisation physico-chimique des sols. ORSTOM Nouméa, 63p.
- BONZON B., BECQUER T., 1993. Mise en valeur des sols ferrallitiques allitiques des îles Loyauté, Note de synthèse. ORSTOM Nouméa, 15p.
- BORGGAARD 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.
- 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.
- DUWIG C., BECQUER T., BOURDON E., NIGOTE W., TAPUTARAI L., 1996. Suivi hydro-chimique sous différents systèmes de culture à Maré. *Doc. Sci., Tech. III*, 58p.
- EZE O.C., LOGANATHAN P., 1990. Effects of pH on phosphate sorption of some Paleudults of southern Nigeria. *Soil Sci.*, 150:613-621.
- 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.
- 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., 1976. 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.
- HINGSTON F.J., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23:177-192.

- JAFFRE T., VEILLON J.M., 1987. Etude des jachères et premiers aperçus sur la succession secondaire à Lifou. Nouméa : ORSTOM. Rapp. Sci Tech. : Sci. vie : Botanique. 1, 28p.
- 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.
- LARSEN S., 1967. Soil phosphorus. *Adv. Agron.*, 19:151-210.
- LATHAM M., MERCKY P., 1979. Carte pédologique et carte d'aptitudes culturales et forestières des Iles Loyauté au 1/200 000 ème. Notice explicative n°99, ORSTOM-Paris, 45 p.
- 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.
- 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.
- 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.
- SHANG C., STEWART J.W.B., HUANG P.M., 1992. pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminium and iron precipitates. *Geoderma*, 53:1-14.
- SCHWERTMANN U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenern. Bodenkde*, 105:195-202.
- 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.
- TERCINIER G., 1971. Sols des terrasses et lagons calcaires surélevés des îles Loyauté. Application aux formations bauxitiques à boehmite et phosphatisées à crandalite. 12ème congrès des Sciences du Pacifique, Canberra.
- UEHARA G., GILLMAN G., 1981. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview press, Boulder, CO.

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, DUFÉY 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.

WHITE R.E., TAYLOR A.W., 1977. Effect of pH on phosphate adsorption and isotopic exchange in acid soils at low and high additions of soluble phosphate. J. Soil Sci., 28:48-61.

