

Compte rendu de stage

période du 17 mai au 6 octobre 1967

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 29630

Cote : 13

## COMPTE RENDU DE STAGE

Période du 17 Mai au 6 Octobre

Ce stage avait pour but de nous apporter quelques unes des bases de la formation indispensable à l'utilisation des radioisotopes et en particulier du  $^{32}\text{P}$  dans l'étude des problèmes de physico chimie des sols. Il comportait donc un double aspect :

- Technique d'une part en ce sens qu'il devait nous familiariser avec les exigences pratiques qu'implique la gestion d'un radioisotope, notamment avec les précautions à observer lors de l'utilisation des éléments marqués.

- Plus général de l'autre par le fait qu'il nous aura permis au travers des quelques études ébauchées de saisir les difficultés que soulève l'interprétation des résultats auxquels peut conduire l'application de ces méthodes.

Les points suivants ont été successivement envisagés

- Etudes portant sur des sols enrichis
- Etudes faisant intervenir un entraîneur
- Cinétiques d'autodiffusion courtes. Application dans le cas particulier d'un sol riche en matière organique.

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 29630

Cote : B

I - Etudes portant sur des sols enrichis. Effet d'alternances d'humectation et de dessiccation

Le problème posé par Mr Barbier était le suivant : dans un sol anciennement enrichi le phosphore apporté est-il susceptible de rester isotopiquement échangeable au bout d'un certain nombre d'années.

Afin de pallier l'inconvénient majeur que représente la période relativement courte du  $^{32}\text{P}$  on part de l'hypothèse que si l'on soumet les échantillons prélevés au niveau des parcelles expérimentales à un certain nombre d'alternances d'humectation et de dessiccation on peut reproduire en partie in vitro les effets liés au vieillissement en place. Dans le cas étudié les échantillons proviennent de l'essai des "48 parcelles" de l'I.N.R.A. de Versailles.

Dans un premier temps, nous avons effectué sur un échantillon provenant d'une parcelle enrichie une cinétique d'auto-diffusion courte afin, d'une part de tester nos qualités d'exécution, d'autre part d'avoir une idée de l'allure de la courbe représentant, par exemple, l'évolution du rapport de la radioactivité introduite  $R$  à la radioactivité restant en solution  $r$  dans le système sol - eau en fonction du temps.

...

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et sur la courbe en annexe (fig.1).

Temps de contact en heures	Variations de R/r				Moyenne	Quantités isotopiquement échangées Qie en mgP/100g
	1ère répétition	2ème répétition	3ème répétition			
1	3,09	3,04	2,94		3,02	9 060
2	3,25	3,18	3,37		3,21	9 630
3	3,39	3,32	3,34		3,35	10 050
4	3,52	3,64	3,55		3,53	10 590
5	3,51	3,63	3,70		3,57	10 710
6	3,59	3,68	3,52		3,63	10 890
7	3,65	3,76	3,54		3,70	11 100
8	3,56	3,76	3,75		3,74	11 290
9	3,76	3,78	3,70		3,75	11 250
10	3,86	3,93	3,85		3,86	11 580

N.B. Nous ne connaissons pas la valeur d'équilibre du système, aucune étude graphique plus précise de ces résultats n'a donc été possible.

Deux échantillons provenant l'un de la parcelle témoin, l'autre de la parcelle enrichie ayant chacun reçu du  $^{32}\text{P}$  ont ensuite été soumis à une succession de 8 alternances d'humectation et de dessiccation. Les résultats obtenus peuvent être schématisés comme suit :

Les quantités de P susceptibles d'être isotopiquement échangeables après mise en oeuvre de ces traitements se chiffrent respectivement à 273 kg/ha et 771 kg/ha, l'apport total sur la parcelle enrichie étant de l'ordre de 500 kg/ha.

N.B. Nous avons été amenés à retenir ici ce mode d'expression des résultats aucune détermination du P total n'ayant été effectuée sur les différents échantillons. Or, seules de telles déterminations auraient permis de chiffrer avec précision l'enrichissement moyen par gramme de sol résultant des apports d'engrais.

Les valeurs précédentes ont été calculées en tablant sur un poids total de sol de l'ordre de 3.000 t/ha susceptible d'être intéressé par ces échanges.

A priori, il semblerait donc que la quasi totalité du P ajouté soit, dans ce cas, restée sous une forme isotopiquement échangeable. Il paraît cependant difficile et hasardeux, pour le moment, d'exploiter un tel résultat.

Certes le P ajouté a été rendu apte à participer aux équilibres d'autodiffusion. Cependant, rien ne permet d'affirmer que les traitements mis en jeu reproduisent des phénomènes qui se déroulent à échelle plus lente dans le sol en place et surtout que la totalité du P intéressée est effectivement assimilable.

## II - Echanges faisant intervenir un entraîneur

1) Détermination de la quantité d'ions  $PO_4^{3-}$  isotopiquement échangeable  $Q_{ie}$ .

Dans un système sol - eau défini  $Q_{ie}$  représentera relativement au pool total des ions  $PO_4^{3-}$  susceptibles de participer à des phénomènes d'échange isotopique dans le système, la fraction actuelle de ces ions effectivement intéressée par les processus d'autodiffusion.

Il s'agit là d'une donnée relative, étroitement conditionnée par les facteurs expérimentaux mis en oeuvre lors de sa détermination et dont il est plus facile de saisir la signification physico-chimique qu'agronomique.

Mobilité (dans un système conventionnel donné) et assimilabilité des ions sont deux caractéristiques qui sans doute évoluent parallèlement dans une certaine mesure mais que rien jusqu'ici ne permet d'identifier purement et simplement. Le mécanisme exact du prélèvement des éléments nutritifs par les racines faisant encore l'objet de nombreuses controverses.

Dans l'optique agronomique cette valeur devrait être envisagée en fait comme un indice dont la signification et la portée exacte comme critère représentatif du pouvoir alimentaire des sols ne pourra être précisée que dans le cadre de tests de corrélation avec les résultats fournis par des réseaux d'essai ou d'autres techniques utilisant les traceurs mais faisant intervenir le végétal.

De telles études contribueraient par ailleurs à préciser les notions de pouvoir alimentaire pendant la période courte et la période longue.

La détermination de  $Q_{ie}$  repose sur l'application de la relation suivante :

$$\boxed{\frac{R}{Q_{ie}} = \frac{r}{P_{sol.}}}$$

- où :
- R représente la radioactivité totale présente dans le système
  - r la radioactivité restante } dans la phase liquide dans
  - $P_{sol.}$  la concentration en P } les conditions expérimentales envisagées
  - $Q_{ie}$  la quantité totale d'ions  $PO_4^{--}$  qui se sont isotopiquement dilués dans le système dans ces conditions.

Elle implique donc dans tous les cas une détermination de la concentration en phosphates de la phase liquide du système. Or, cette dernière est en général très faible. Afin de tourner cette

N° échan-tillo	Quantités de P ap- portées en mgP/100g sol	Apport par échan. en µgP/50cc de solut.	Concentra- tion du P en sol. après échan. en µgP/ml	Quantité de P fixé en µgP/1g sol	Radioacti- vité R en ipm/ml	Radioacti- vité en solut. échange en ipm/ml	en % de soit r/R	32P fixé exprimé en ipm/1g sol	R/r	Qie en mgP/100g sol
A	8,73	436,6	1,75	69,8	45 545	8 672	19,04	368 730	5,25	9,19
B	13,97	698,6	3,94	100,3	72 872	19 590	26,88	532 820	3,71	14,65
C	17,46	873,2	5,69	117,7	91 090	28 507	31,02	625 830	3,19	18,18
D	19,21	960,6	6,50	127,1	100 199	32 661	32,59	675 380	3,06	19,93
E	20,96	1047,9	7,50	134,6	109,308	38 926	35,61	703 820	2,80	21,06
F	22,70	1135,2	8,48	142,2	118 417	44 352	37,45	740 650	2,66	22,63
G	24,45	1222,5	9,37	150,8	127 526	48 734	38,21	787 920	2,61	24,52
H	26,20	1309,9	10,50	157,0	136 635	55 359	40,51	812 760	2,46	25,91
I	27,94	1397,2	11,35	165,9	145 744	60 562	41,55	851 820	2,40	27,31
J	29,69	1484,5	12,35	173,4	154 853	65 804	42,49	890 490	2,35	29,06
K	31,43	1571,8	13,50	179,3	163 962	73 144	44,61	908 180	2,24	30,25
L	33,18	1569,1	14,50	186,8	173 071	78 455	45,50	943 160	2,20	31,99
N	34,93	1746,5	15,25	196,8	182 180	80 874	45,59	1013 060	2,25	34,34
O	43,66	2183,1	20,25	234,1	227 725	104 949	46,08	1227 760	2,16	43,94

difficulté, on a envisagé d'introduire au départ dans le système une quantité connue de phosphate monopotassique qui jouera en même temps le rôle d'entraîneur pour le  $^{32}\text{P}$ . La teneur en P de la solution du sol se trouve ainsi ramenée vers des limites plus facilement dosables. La quantité initialement présente pourra être déterminée par différence.

Pour limiter le risque d'erreur toujours important qu'implique un tel calcul, on peut songer à multiplier les points. C'est l'objet de la technique qui a été mise en oeuvre.

Nous rapporterons ici les résultats auxquels a conduit son application à un sol calcaire de Cadarache.

- l'entraîneur est une solution de phosphate monopotassique à 100 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /ml

- la durée de contact agitation avec le  $^{32}\text{P}$  était de 22 heures.

Les différentes données et résultats sont regroupés sur les tableaux et graphiques en annexe. (Tableau page 6, fig 2, 3 et 4)

Lorsqu'on porte, en ordonnée les valeurs des quantités isotopiquement échangées  $Q_{ie}$ , en abscisse les quantités de  $\text{P}_2\text{O}_5$  apportées dans chaque cas, les points obtenus semblent s'ajuster autour d'une droite. (fig 2)

L'intersection de cette dernière avec l'axe des ordonnées devrait permettre théoriquement de connaître par extrapolation graphique la valeur de la quantité d'ions  $\text{PO}_4^{--}$  isotopiquement échangeable dans les conditions envisagées en absence d'entraîneur.

Dans ce cas précis, elle est de l'ordre de 3 mg P/100 g de sol

Cette technique n'est pas sans soulever des problèmes.

Le fait d'introduire dans le système des quantités d'entraîneur considérables en regard des teneurs en P préexistant dans la phase liquide risque de modifier de façon difficilement prévisible les équilibres en jeu. En conséquence, la valeur ainsi déterminée risque d'être peu exploitable surtout qu'indépendamment de ce fait elle reste essentiellement fonction des conditions expérimentales.



Signalons par ailleurs que si dans une zone moyenne de la gamme des quantités d'entraîneur apportées les points obtenus semblent en général s'aligner assez facilement, ils s'écartent souvent de façon notable de la droite extrapolée aux extrémités de cette gamme. Le calcul de la droite de régression risquera de conduire à des valeurs très différentes de  $Q_{ie}$  selon que l'on tiendra ou non compte de ces points. Il est possible notamment d'observer des valeurs négatives (il s'agit bien entendu de la  $Q_{ie}$  extrapolée relative au système sans entraîneur).

Les études cinétiques devraient permettre d'aborder de façon plus systématique l'étude de ces problèmes et en particulier de définir mieux les conditions expérimentales à mettre en oeuvre. Nous songeons notamment aux possibilités qu'offrirait la conduite de cinétiques d'autodiffusion courtes au cours desquelles, on ferait varier un certain nombre de facteurs, en particulier la concentration en entraîneur et le temps de contact.

## 2) Cinétique d'autodiffusion courte en présence d'entraîneur

L'étude a porté sur un système sol-solution de phosphate monopotassique à 9,92 ug P/ml (dans le rapport 1 à 10 des deux phases). Le  $^{32}P$  est ajouté dès le départ lors de la mise en suspension avec la solution de phosphate. Les dosages et comptages sont effectués sur des aliquotes prélevées directement dans la suspension en cours d'agitation au bout de temps déterminés. Les prélèvements ne représentant chaque fois qu'une faible proportion du volume total (10 ml pour 2l de suspension), ils ne risquent pas de perturber notablement les équilibres en cours.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Temps de contact agit.	Radioact. en solution r en ipm/ ml	R / r	Concentrat. en P de la solution en ug P/ ml	Activité spécifique en ipm/ug P
15	625	1,80	6,62	94,41
30	566	1,99	6,62	87,31
32	565	1,99	6,50	86,92
1	528	2,13	6,20	85,16
1 h 30	549	2,05	5,50	99,81
2 h 15	563	2,00	5,30	106,22
témoin	1.128	1,00	9,92	113,99

Les courbes correspondantes de la fig. 5 représentent les variations en fonction du temps:

- I) - de l'activité spécifique } dans la phase dispersante  
 II) - de la concentration en P }

La courbe III qui représente l'évolution du rapport r/R traduit les mouvements du  $^{32}\text{P}$  entre les deux phases en présence.

Quoique cette expérience n'ait pas été poursuivie suffisamment longtemps et ne représente en fait qu'une première ébauche d'une étude à reprendre de façon plus systématique elle révèle une anomalie importante par rapport aux théories classiquement admises. En effet, l'activité spécifique dans la phase dispersante diminue d'abord pour augmenter à nouveau au bout d'une heure. Ceci signifierait qu'une partie des ions  $\text{PO}_4^{--}$  rapidement fixés au départ repasseraient en solution. Un tel phénomène reste, pour le moment difficilement explicable. Peut-être avons-nous là un indice qui permettrait de trouver progressivement la solution des difficultés rencontrées lors de la mise en oeuvre des techniques précédentes. En particulier, comme nous l'avons déjà signalé l'influence de la variation des concentrations en entraineur ainsi que celle du facteur temps gagneraient à être étudiés plus en détail.



Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux et sur les graphiques en annexe. (Tableaux p. 12, 13 et 14; fig 6 et 7)

Les anomalies relevées sur ces courbes, en particulier les importantes ruptures de pente, nous avaient fait penser à l'origine à des insuffisances dans la qualité d'exécution, en particulier à des erreurs provenant d'un manque de contrôle des vitesses de centrifugation. Cependant les quatre courbes ont un tracé analogue. Ce fait joint aux résultats obtenus par la suite dans des conditions expérimentales plus rigoureusement définies (courbes de la fig. 7) et qui confirment en gros les premières observations nous a conduit à envisager un certain nombre d'hypothèses de travail susceptibles d'expliquer, du moins en partie, ces anomalies. En particulier, nous avons songé qu'il pouvait exister dans la phase liquide un composé organique susceptible de participer aux échanges intéressant les ions  $PO_4^{---}$  et, partant, de perturber les phénomènes d'autodiffusion du  $^{32}P$  dans le système. Dans cette optique, nous avons été amenés à étudier de façon plus précise l'évolution du traceur dans la solution du sol elle-même.

#### Protocole expérimental

Après introduction du  $^{32}P$  des aliquotes y sont prélevées au bout de temps successifs définis et acidifiées jusqu'aux environs de pH 2. Il apparaît alors un précipité floconneux blanchâtre dont le développement peut être accéléré par concentration et chauffage ménagé (une demi-heure sur plaque maintenue à 60°). Précipité et fraction acido soluble sont ensuite séparés par centrifugation. On ramène cette dernière au même volume que l'aliquote de départ par addition d'une solution d'entraîneur et on mesure alors son activité par unité de volume.

Le but est de vérifier si cette activité varie en fonction du temps et de préciser, dans la mesure du possible, la loi de cette variation. (Il s'agit du temps séparant le moment de l'addition du traceur de celui de la centrifugation qui permet de séparer les fractions).

N° de l'échan.	Radioact. en sol. r en ip3mm/ml	Moyenne en ipm/ml	R/r	N° de l'échan.	Radioact. en sol. r en ip3mm/ml	Moyenne en ipm/ml	R/r
T <sub>1</sub>	11001 11083 11138	3691	14,37	A <sub>1</sub>	13569 13338 13185	4455	14,04
T <sub>2</sub>	12575 12603 12236	4157	13,07	A <sub>2</sub>	14653 14704 14688	4894	13,69
T <sub>3</sub>	15516 15303 15330	5128	10,34	A <sub>3</sub>	16628 16407 16575	5512	12,16
T <sub>4</sub>	15383 15773	5193	10,21	A <sub>4</sub>	16690 16724	5569	12,03
T <sub>5</sub>	20687 20729 20563	6886	7,70	A <sub>5</sub>	21557 21803 21854	7246	9,25
T <sub>6</sub>	20964 21375 20804	7016	7,56	A <sub>6</sub>	20944 20680 20517	6904	9,70
T <sub>7</sub>	20161 20406 20408	6775	7,83	A <sub>7</sub>	21779 22324 21997	7344	9,12
T <sub>8</sub>	25506 25655	8527	6,22	A <sub>8</sub>	25449 25471 25786	8523	7,86
Témoin	15913 15814 15997	5303		Témoin	20102 20064 20142	6701	

Radioactivité introduite R  
 pour T 53 027 ipm/ml  
 A 67 009    "-  
 B 64 047    "-  
 Q 75 575    "-

N° de l'échan.	Radioact. en solut. r en ip3mm/ml	Moyenne en ipm/ml	R/r	N° de l'échan.	Radioact. en solu. r en ip3mm/ml	Moyenne en ipm/ml	R/r
B <sub>1</sub>	11204 11221 11219	3738	17,13	Q <sub>1</sub>	9699 9773 9597	3230	32,40
B <sub>2</sub>	12420 12519 12470	4156	15,41	Q <sub>2</sub>	10191 10336 10399	3436	21,99
B <sub>3</sub>	12829 12604 13156	4288	14,94	Q <sub>3</sub>	11158 11133 11248	3726	20,28
B <sub>4</sub>	12803 13244 13074	4347	14,73	Q <sub>4</sub>	10804 10947 10934	3632	20,80
B <sub>5</sub>	16301 16313	5436	11,78	Q <sub>5</sub>	12875 12747 12914	4282	17,65
B <sub>6</sub>	16007 16435 16358	5422	11,81	Q <sub>6</sub>	12961 12591 12558	4234	17,85
B <sub>7</sub>	18062 18197 18248	6056	10,57	Q <sub>7</sub>	14036 13832	4645	16,27
B <sub>8</sub>	22235 22232 22190	7406	8,65	Q <sub>8</sub>	17198 17128 17441	5751	13,14
Témoin	19113 19315	6405		Témoin	22497 22743 22778	7557	

...

N° échantillon	Radioacti. en solution en ip3mm/ml	en ipm/ml	R/r	N° échantillon	Radioacti. en solution en ip3mm	en ipm/ml	R/r
T <sub>1</sub>	3691	1230	11,15	Q <sub>1</sub>	7499	2499	6,92
T <sub>2</sub>	3276	1092	12,56	Q <sub>2</sub>	6444	2148	8,06
T <sub>3</sub>	3234	1078	12,72	Q <sub>3</sub>	5971	1990	8,70
T <sub>4</sub>	2819	939	14,61	Q <sub>4</sub>	5467	1822	9,50
T <sub>5</sub>	2704	901	15,32	Q <sub>5</sub>	5091	1677	10,20
T <sub>6</sub>	2580	860	15,95	Q <sub>6</sub>	4777	1592	10,87
T <sub>7</sub>	2358	786	17,46	Q <sub>7</sub>	4585	1528	11,33
T <sub>8</sub>	2320	773	17,75	Q <sub>8</sub>	4526	1508	11,48
T <sub>9</sub>	2280	760	18,05	Q <sub>9</sub>	4118	1372	12,62
T <sub>10</sub>	2241	747	18,37	Q <sub>10</sub>	3978	1326	13,05
T <sub>11</sub>	2205	735	18,67	Q <sub>11</sub>	3693	1231	14,06
témoin	10294	857750			12983	4328	
Radioact. introd. R 34 310/2,5				43 288/2,5			
A <sub>1</sub>	6366	2122	7,70	B <sub>1</sub>	3890	1297	9,68
A <sub>2</sub>	5637	1879	8,70	B <sub>2</sub>	3805	1268	9,90
A <sub>3</sub>				B <sub>3</sub>	3556	1185	10,60
A <sub>4</sub>	5005	1668	9,80	B <sub>4</sub>	3525	1175	10,69
A <sub>5</sub>	4531	1510	10,82	B <sub>5</sub>	3035	1011	12,42
A <sub>6</sub>	4084	1361	12,01	B <sub>6</sub>	2720	907	13,85
A <sub>7</sub>	3849	1283	12,34	B <sub>7</sub>	2710	903	13,91
A <sub>8</sub>	3753	1251	13,07	B <sub>8</sub>	2282	761	16,91
Témoin	12265	4088			94240	3141	
R 40 883/2,5				31 413/2,5			

Afin de contrôler si les différences relevées ne sont pas liées à de simples pertes le précipité est chaque fois remis en solution par addition de soude diluée et d'entraîneur et l'activité par unité de volume de la solution ainsi obtenue déterminée.

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats obtenus :

$\theta_1$	$\theta_2$	A	A %	B	B %	$\Sigma$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	Témoin
15'	45	14 334	83,3	2 811	16,7	17 201	73	8 804	16 757
40'	1H10	13 410	78,7	3 631	21,3	17 041	87	7 910	
3H	3H30	12 040	70,0	5 149	30,0	17 189	61	6 540	
4H40	5H10	10 761	57,7	6 339	42,3	17 100	28	5 261	
6H	6H30	9 710	51,3	7 200	48,7	16 922	206	4 210	
7H30	8H00	9 044	52,3	8 250	47,7	17 290	162	3 544	
4jours		5 196	28,9	12 758	71,1	17 954			
5jours		5 518	30,3	12 591	69,7	18 109			

: Total moyen limité aux 6 premiers points : 17 128 (ipm/ml)

$\theta_1$  : Temps séparant l'addition du  $^{32}\text{P}$  au système du début de la précipitation

$\theta_2$  : -"- -"- -"- -"- -"- de la centrifugation

A : Radioactivité en ipm/ml restée dans la fraction acido soluble

B : -"- -"- -"- passée dans le précipité

$\Sigma$  : Sommes de ces deux fractions

$\Delta_1$  : Différences au total moyen (pour les six premiers points)

$\Delta_2$  : Différences de A à la valeur d'équilibre correspondante

N.B. Le fait que la somme des radioactivités récupérées dans les deux fractions est supérieure à la valeur du témoin déterminée directement doit être attribué à une erreur systématique provenant de la verrerie jaugée.



Si a représente l'activité par unité de volume de la fraction acido soluble, b celle de la fraction précipitant à bas pH et remise en solution en milieu alcalin, en tenant compte du fait que chacune de ces fractions a été ramenée au volume de la prise initiale.

$$A = 2a \quad ; \quad B = 2b$$

Au bout de 4 à 5 jours, la variation de a devient pratiquement négligeable et la valeur obtenue dans ces conditions peut être considérée comme une valeur d'équilibre pour les phénomènes d'autodiffusion du  $^{32}\text{P}$  dans le système que constitue la solution du sol (ou du moins en sera elle très proche).

Si l'on reporte dans un système semi logarithmique, les différences successives  $A - A_{\text{équilibre}}$ , les points obtenus semblent s'ajuster assez bien à une droite.

Ceci implique que la loi de variation de la radioactivité résiduelle dans la fraction acido-soluble obéit à une relation du type.

$$\frac{dr}{dt} = -k.r \quad r \text{ représentant l'activité au temps } t$$

Deux hypothèses étaient alors possibles pour expliquer ces phénomènes.

- Il n'intervient en fait qu'une simple absorption du P sur le précipité qui se développe en milieu acide et les mouvements du traceur ne font que traduire l'évolution de la réaction de précipitation en fonction du temps de vieillissement de la solution (entrée en jeu par exemple d'une évolution de type biologique qui modifierait les proportions respectives des deux fractions).

- Les composés organiques précipitant en milieu acide présentent des sites actifs au niveau desquels pourront être fixés des ions  $\text{PO}_4^{--}$ . Lors des processus d'autodiffusion des ions  $^{32}\text{PO}_4^{--}$  dans le système sol-solution ils se comporteront donc comme un compartiment supplémentaire. Ce compartiment accompagnant la phase liquide lors des séparations par centrifugation.

Les résultats de l'analyse graphique sembleraient indiquer que l'autodiffusion des  $^{32}\text{P}_0$  dans le système (fraction acido soluble - fraction précipitant à bas pH) obéit à une loi cinétique du premier ordre.

Des références à des processus de ce type n'abondent pas jusqu'à présent dans la littérature.

Nous avons retenu la seconde interprétation. En effet, s'il intervenait une évolution des composés organiques dans la solution du sol au cours du vieillissement et que les phénomènes observés soient liés uniquement à celle-ci, on s'expliquerait mal que les résultats 6s et 7s diffèrent à ce point. La solution de départ avait été scindée en deux fractions. L'une recevait le traceur immédiatement, l'autre quatre jours plus tard seulement. Les prélèvements 7s et 8s proviennent de la première tous les autres de la seconde. Au moment des mesures, la solution était donc au même degré de vieillissement dans 6s et 7s par contre le temps de contact du  $^{32}\text{P}$  avec la première était seulement de 7H30 contre 4 jours pour la seconde.

La nature exacte de ces composés ainsi que celle de leur liaison avec les ions phosphates resterait à préciser. Essais de fractionnement selon la technique de Tiurin, électrophorèse sur papier et thermogravimétrie ainsi que des études en spectroscopie infra rouge pourraient y contribuer efficacement. Ces dernières permettraient éventuellement de déterminer la nature des groupements fonctionnels susceptibles d'intervenir dans la fixation des ions phosphates. Il est probable qu'il s'agisse de complexes organo métalliques du type Fe - acides humiques, Mn - acides humiques, Al - acides humiques. Les acides humiques non complexés n'étant pas susceptibles de passer en solution aqueuse à pH 6, qui est celui de la solution du sol dans le cas envisagé.

...

Les valeurs d'équilibre obtenues indiquent que dans la solution de sol, du moins dans les conditions actuelles, 70 % du P échangeable semble lié à ces composés dont la période de demi mar- quage est d'environ 8 heures.

Ces résultats quoique fragmentaires et incomplets ne sem- blent pas sans intérêt. En effet, ils nous mettent en garde contre les difficultés que peut soulever l'interprétation des résultats obtenus par la mise en oeuvre des techniques de dilution isotopique à des systèmes aussi complexes que les suspensions de sol quand on ne s'assure pas au préalable que les compartiments qu'on sépare sont ou non homogènes. En effet, s'il est bien connu que le compar- timent que constitue la phase solide dans de tels systèmes est es- sentinellement complexe, peu d'auteurs semblent avoir signalé que celui que forme la phase liquide peut l'être également dans cer- tains cas (dont celui étudié nous fournit un exemple typique).

L'existence de ces composés dans la solution du sol amène à prévoir que dans le cas des cinétiques courtes, qui est celui envisagé ici, les courbes obtenues traduisent en fait non seule- ment l'évolution de la résultante des échanges isotopiques inter- venant entre les ions  $\text{PO}_4^{--}$  libres en solution et le compartiment complexe que constitue la phase solide mais celle d'au moins trois phénomènes. Il s'agira en l'occurrence des échanges que nous venons d'envisager, des échanges entre les ions  $\text{PO}_4^{--}$  libres et ceux liés aux complexes organiques, enfin des échanges entre le compartiment que représentent ces derniers et la phase solide.

C'est en faisant intervenir ces processus qu'il faudra cher- cher, en partie, une explication aux anomalies observées et une dé- finition plus précise des facteurs expérimentaux à mettre en oeuvre lors de telles cinétiques. En particulier, des études plus systé- matiques devraient permettre de préciser et d'expliquer l'influen- ce de la durée et de la température d'agitation dont ce travail préliminaire nous a fait soupçonner l'importance.

Fig 1

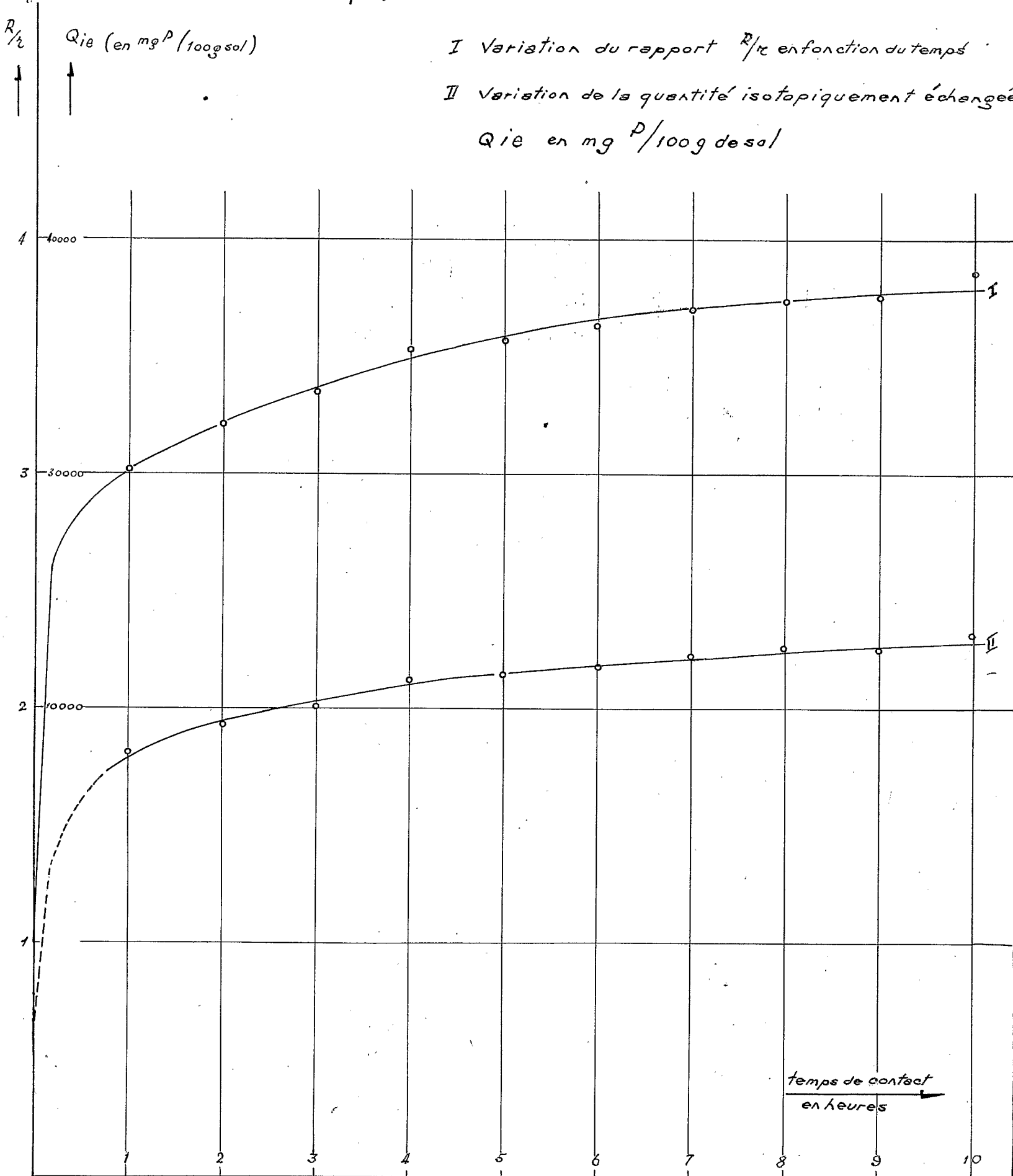


fig 2

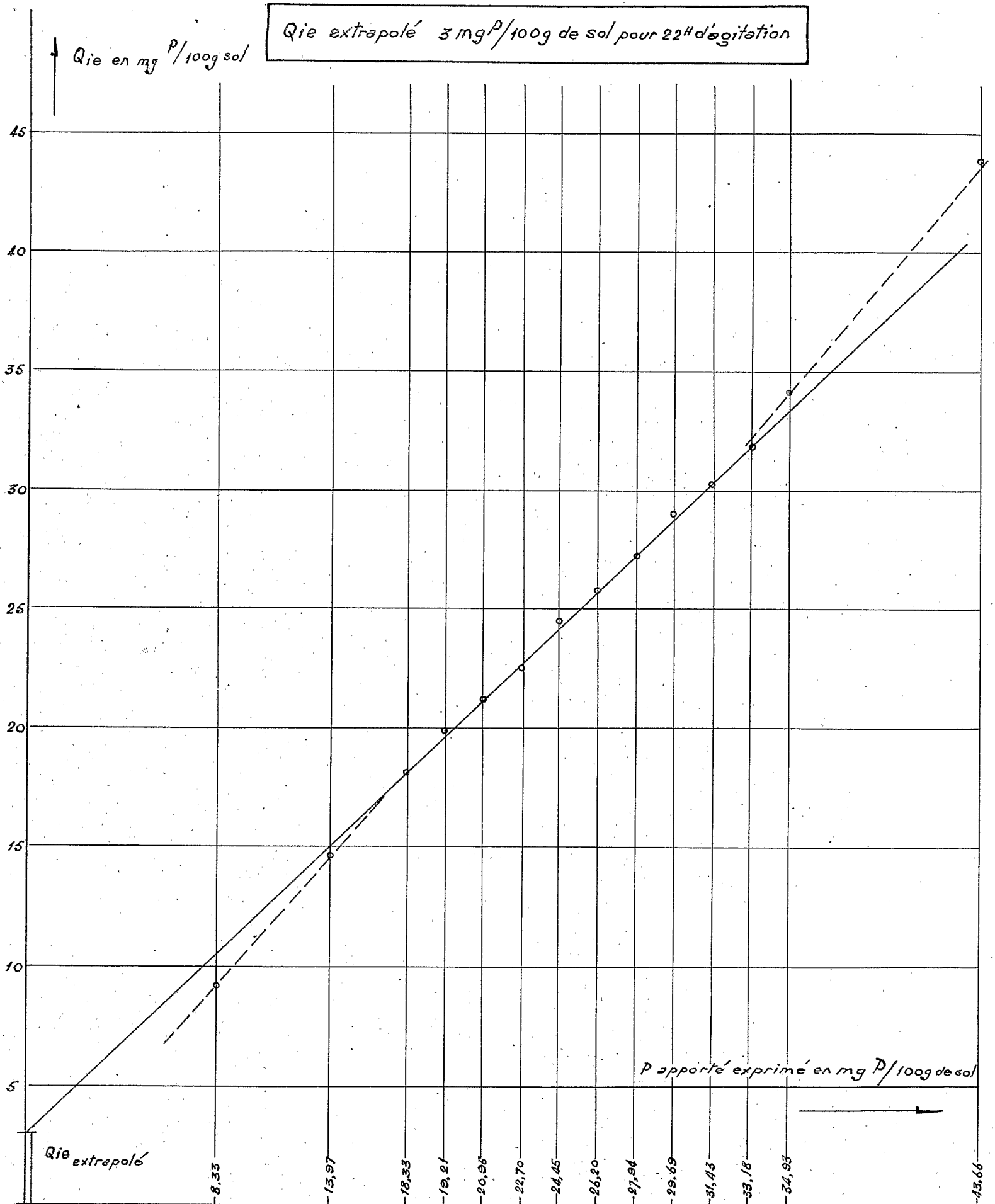
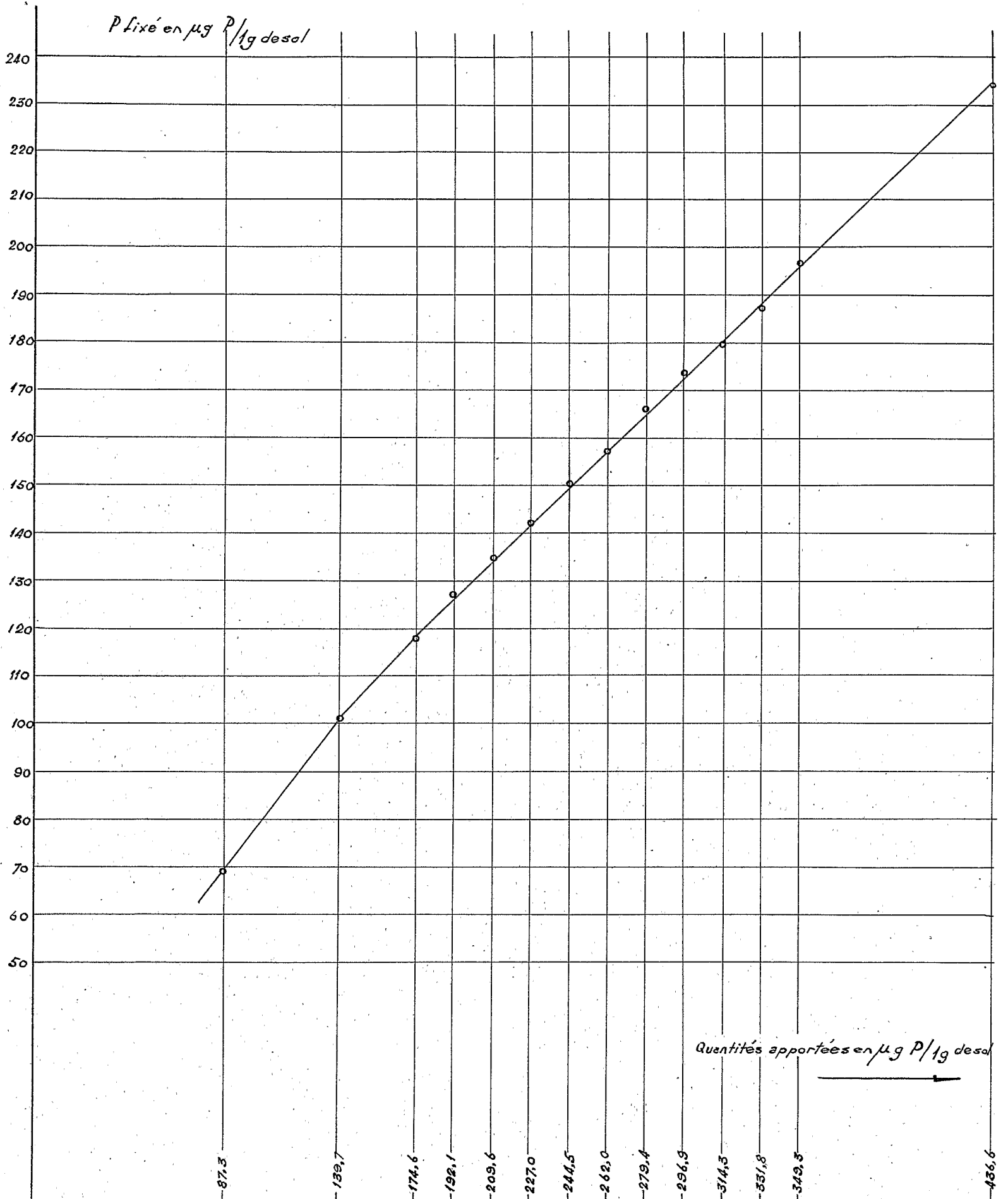


fig 3

P libéré en  $\mu\text{g P/1g desol}$



Quantités apportées en  $\mu\text{g P/1g desol}$

fig 4

Radioactivité en solution,  
en % de la radioactivité  
introduite [ $\%R$ ]  
courbe I

$32p$  fixé en fonction de la quantité  
apportée au bout de 22<sup>h</sup> en  $\mu\text{m/g sol}$   
Courbe II

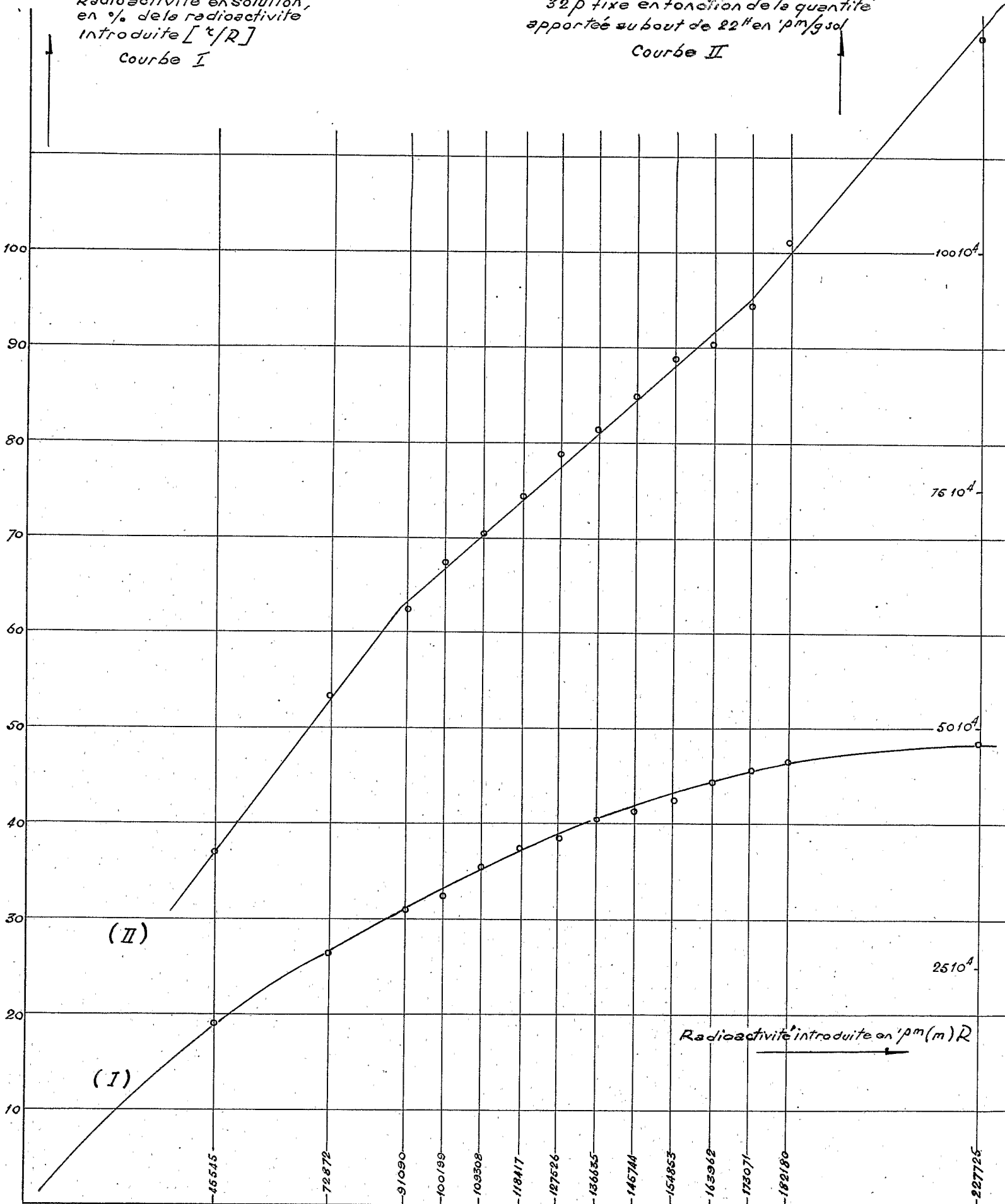


fig. 5

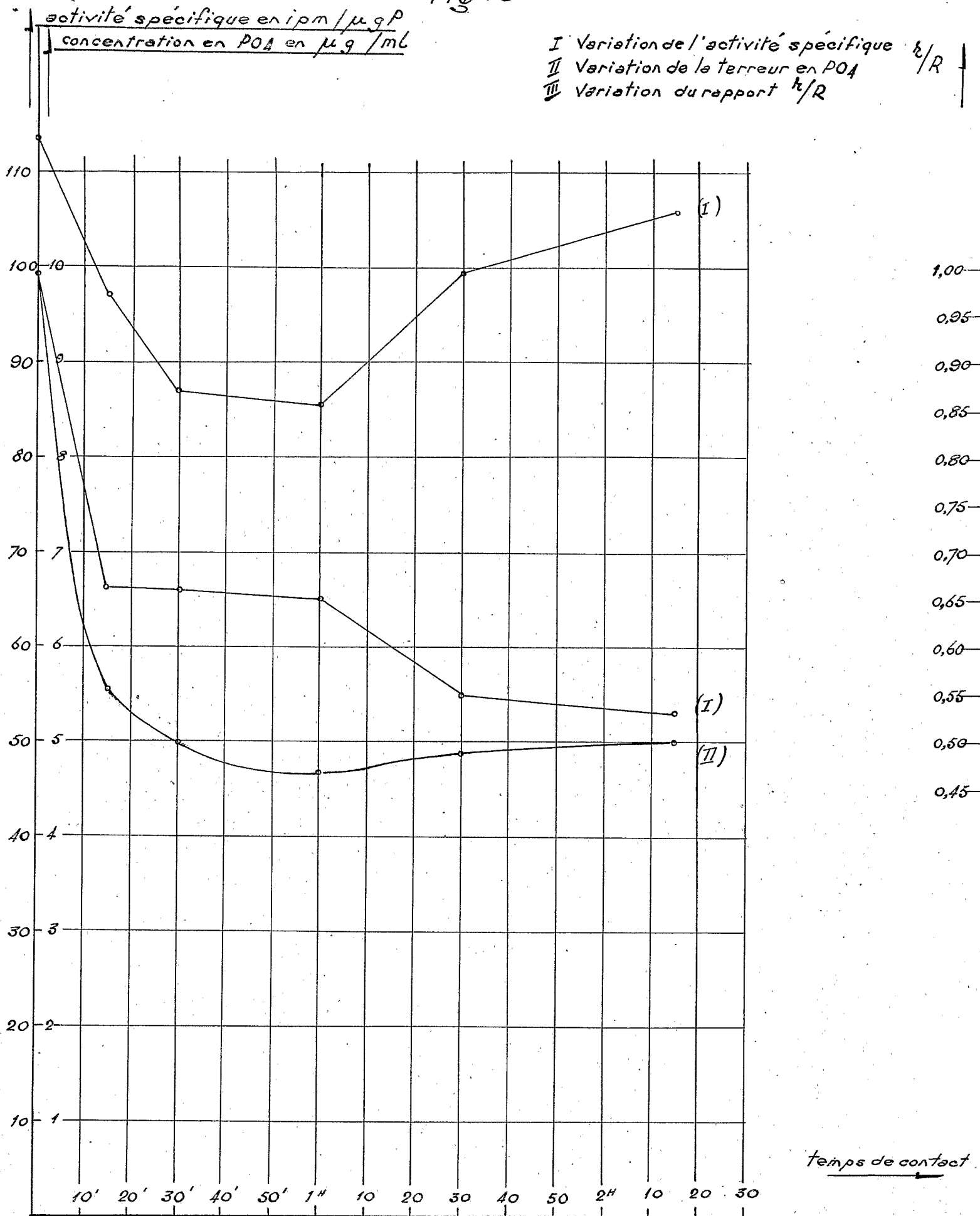




fig 6.

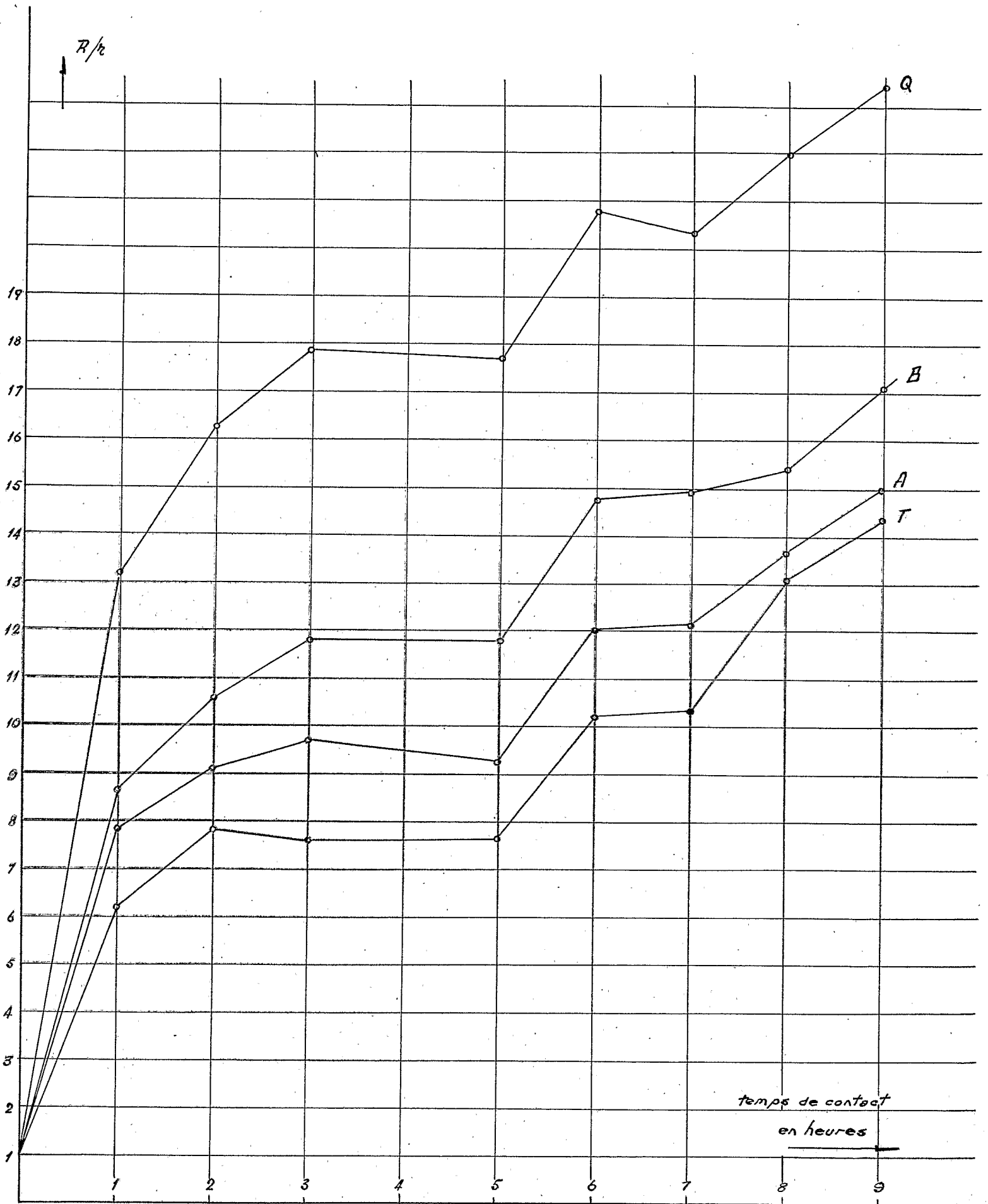
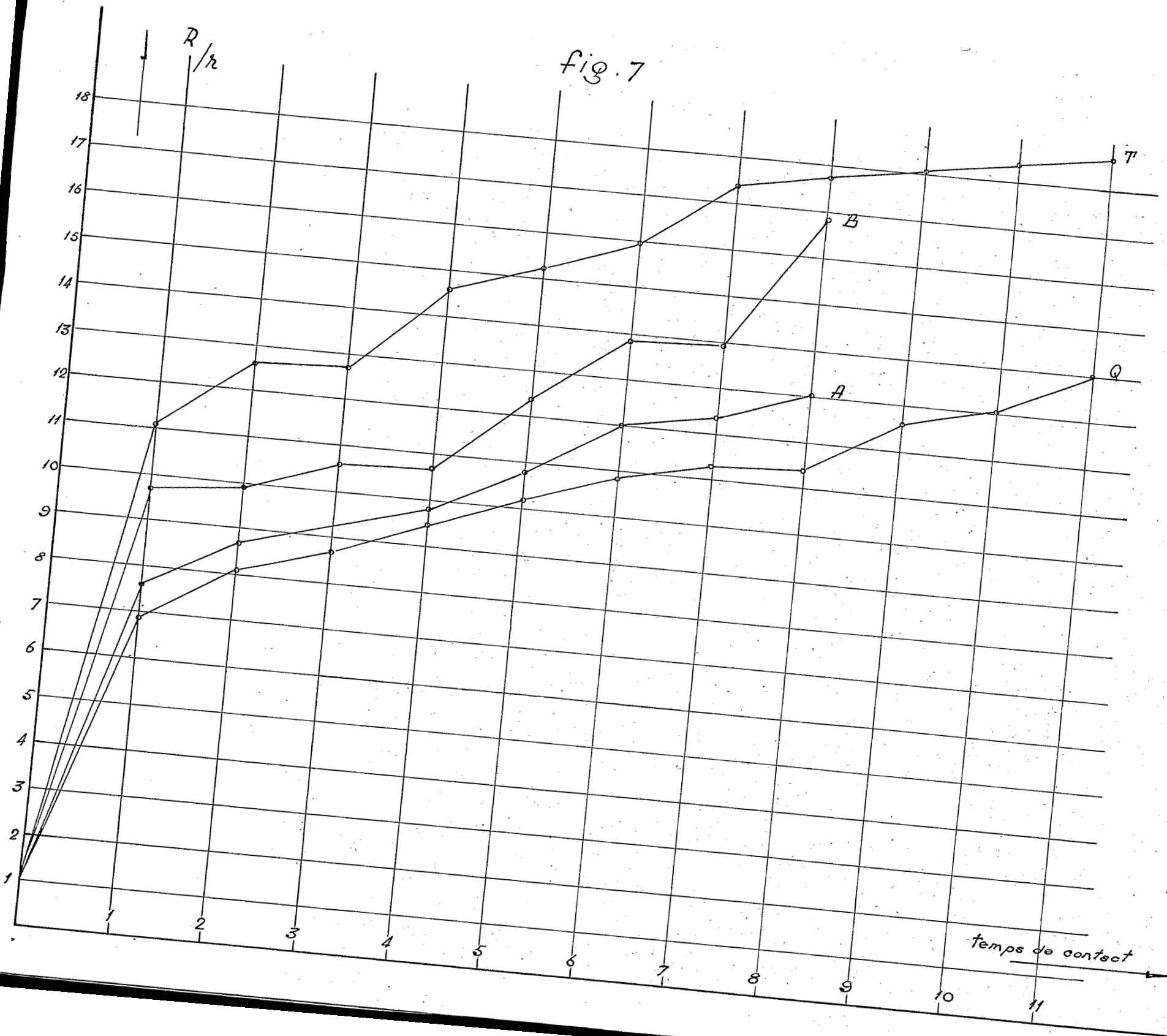


fig. 7

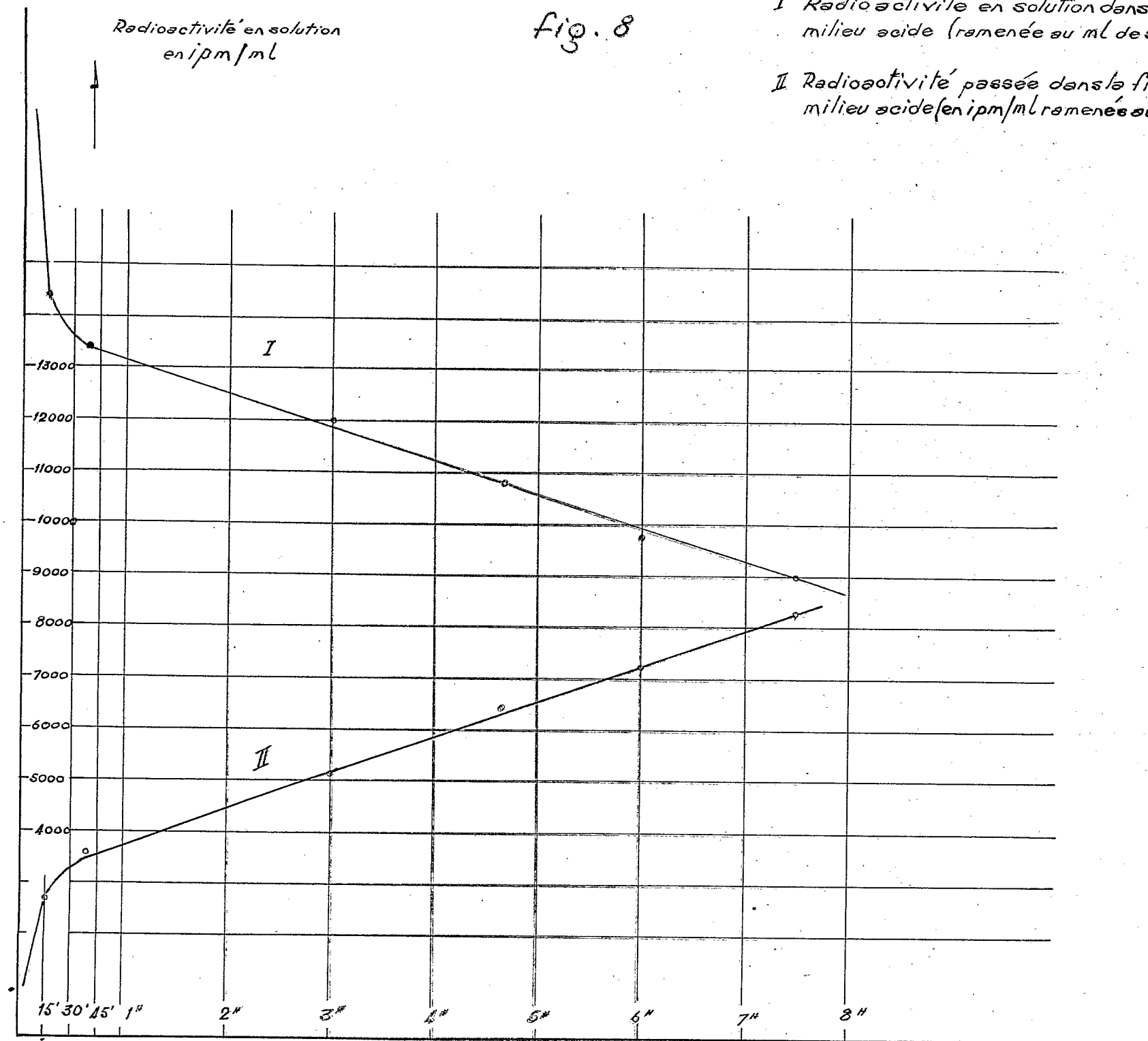


Radioactivité en solution  
en ipm/ml

fig. 8

I Radioactivité en solution dans la fraction soluble en milieu acide (ramenée au ml de solution de départ)

II Radioactivité passée dans la fraction précipitant en milieu acide (en ipm/ml ramenés au ml de solution de départ)



radioactivité dans la fraction acide soluble  
différences à la valeur d'équilibre  
en ipm/cc.

