

AGRONOMIE

Pourquoi choisir la méthode Olsen pour estimer le phosphore « assimilable » des sols ?

Jean-Claude FARDEAU, Christian MOREL (*) et Raymonde BONIFACE (**)

*DB/SRA, CEN Cadarache, F 13108 Saint-Paul-Lez-Durance.**(*) Service Agronomique, COFAZ, BP 133, F 92202 Neuilly-sur-Seine.**(**) I.N.R.A., Station d'Agronomie, Route de Saint-Cyr, F 78000 Versailles.*

RÉSUMÉ

Différentes extractions chimiques utilisées couramment en analyse de routine pour la détermination du phosphore assimilable ont été effectuées après marquage au $^{32}\text{PO}_4$ des ions phosphate isotopiquement échangeables de 4 terres. Les extractifs étaient les suivants : acide citrique 2 p. 100 (Dyer), oxalate d'ammonium 0,2 N (Joret-Hébert), bicarbonate de sodium 0,5 M à pH 8,5 (Olsen) et une solution de CaCl_2 0,01 M. Les quantités de $^{32}\text{PO}_4$ extraites et les radioactivités spécifiques du phosphore extrait ont été mesurées. La méthode permettant d'extraire de la terre du phosphore dont la composition isotopique est la plus voisine de celle des ions de la solution est jugée la plus intéressante. Sur la base de ce critère, la méthode OLSEN est apparue la meilleure en sol calcaire et en sol acide sans toutefois être dans ce dernier cas vraiment satisfaisante. Des essais du même type entrepris avec une solution dérivée de celle de Olsen ont confirmé que chercher une solution universelle d'extraction est voué à l'échec en raison des interactions entre les particules de sol et les extractants, quels qu'ils soient.

Mots-clés additionnels : *Dyer, Joret-Hébert, dilution isotopique.*

SUMMARY

Why the Olsen method should be used to estimate « available soil phosphorus »

After $^{32}\text{PO}_4$ labelling of the isotopically exchangeable phosphate ions of soils, « available soil phosphorus » was extracted by different chemical reagents used for soil routine analysis, i.e. sodium bicarbonate for the OLSEN method, ammonium oxalate for the JORET-HEBERT method, citric acid for the DYER method and CaCl_2 solution. Phosphate ions and $^{32}\text{PO}_4$ ions were determined in the various extracts. They were compared to those obtained in the soil-solution where isotopic dilution kinetics were performed. The specific radioactivities (RAS) were calculated and compared. Because crops, even with mycorrhizae, take up their phosphorus from soils only as phosphate ions in the soil solution, we have considered that the better methods were not those where a maximum of $^{32}\text{PO}_4$ was extracted but the methods where the RAS of the extracted P was close to the RAS of the soil-solution phosphate. With this condition the best method was the OLSEN method, not only for calcareous soils but also for acid soils. From these experiments it can be also deduced that, due to the interactions between soils and extractants, it is not possible to find a universal method for extraction in all soil types. For a better understanding of available soil phosphorus and for better agricultural practice of P fertilization it seems necessary to take into account the three following parameters : quantity, capacity and intensity.

Additional key words : *Citric acid, ammonium oxalate, isotopic dilution kinetics.*

I. INTRODUCTION

L'estimation du phosphore assimilable des sols, c'est-à-dire du phosphore du sol susceptible d'être prélevé par les végétaux, est une recherche qui mobilise l'attention des agronomes depuis plus de 100 ans (DAUBENY, 1845 ; DEHERAIN, 1881).

En analyse de routine, pour extraire du phosphore que l'on nommera « phosphore assimilable », on fait

appel à des substances chimiques (GACHON, 1969a et b ; GACHON, 1983) dont l'agressivité et/ou la force ionique sont souvent sans commune mesure avec celles rencontrées dans la rhizosphère. Dans ce domaine de méthodes, la méthode OLSEN gagne mondialement du terrain aux dépens des autres. On constate que les quantités extraites par le réactif bicarbonique sont corrélées tant à la réponse culturale (BINGHAM, 1962 ; WALMSLEY & CORNFORTH, 1973) qu'à des indices déduits de mesures

isotopiques (BONIFACE & TROCME, 1988) qui sont eux-mêmes corrélés aux prélèvements de phosphore par les cultures (GACHON, 1969a et b ; GACHON, 1979). L'hypothèse retenue pour expliquer le niveau plus élevé des corrélations obtenues en faisant appel à l'extractant bicarbonique a été que le phosphore prélevé par les cultures est d'une nature physico-chimique plus voisine de celle du phosphore extrait par OLSEN que de celle du phosphore extrait par les autres méthodes. Pour tester cette hypothèse nous avons utilisé l'identité physico-chimique qui existe entre le phosphore assimilable et le pool des ions phosphate isotopiquement échangeable du sol. La justification de cette démarche est présentée dans le cadre de la discussion. Pour ce faire, après marquage des ions isotopiquement échangeables du sol avec des ions $^{32}\text{PO}_4$, nous avons comparé la composition isotopique du phosphore extrait par divers réactifs chimiques utilisés pour les déterminations de « phosphore assimilable » au niveau des laboratoires d'analyses de routine.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

A. Phosphore isotopiquement échangeable du sol

Parmi les différentes méthodes qui permettent de le décrire nous avons choisi de faire appel à la technique des cinétiques de dilution isotopique. Le protocole expérimental standard permet d'obtenir, à partir de mesures effectuées dans les 100 premières mn de l'échange isotopique se déroulant dans un système sol-solution du sol en état stationnaire, 4 paramètres indépendants caractérisant le phosphore isotopiquement échangeable (FARDEAU & JAPPE, 1988).

— c , la concentration en ions phosphate de la solution, qui permet le calcul de la quantité M_1 d'ions phosphate dans la solution pour les conditions expérimentales retenues au cours de l'estimation des échanges isotopiques.

— M_2 , la quantité d'ions phosphate de mêmes propriétés physico-chimiques que ceux présents dans la solution, mais présents sur la phase solide du sol. Cette quantité M_2 n'est actuellement mesurable que par le biais d'une analyse isotopique réalisée en double dilution.

L'ensemble ($M_1 + M_2$) constitue la quantité totale des ions phosphate libres, c'est-à-dire directement assimilables par les plantes :

— r_1/R , la fraction de la radioactivité restant en solution 1 mn après l'injection des ions phosphate $^{32}\text{PO}_4$ dans le système sol-solution. Cette détermination est obtenue soit par mesure directe de la fraction de la radioactivité restant dans la solution après 1 mn d'échange soit par extrapolation de valeurs obtenues pour des durées d'échange plus importantes.

— n , l'exposant du facteur temps, t , de l'équation empirique décrivant la cinétique d'échange des ions phosphate entre la phase liquide et la phase solide du système sol-solution, à savoir :

$$r_t = r_1 \cdot t^n, \quad (1)$$

r_t étant la radioactivité restant en solution à l'instant t et r_1 étant celle restant en solution 1 mn après l'injection de $^{32}\text{PO}_4$.

Le calcul de la quantité de phosphore isotopiquement échangée à l'instant t , E_t , repose sur l'hypothèse que la radioactivité spécifique des ions phosphate isotopiquement échangés présents en phase solide est égale à celle des ions présents dans le compartiment où est réalisée la mesure, c'est-à-dire ici dans la solution du sol. Cette relation est de la forme :

$$(r_t/M_1) = (R/E_t), \quad (2)$$

soit

$$E_t = M_1 \cdot (R/r_t), \quad (3)$$

L'association des relations (1) et (3) donne :

$$E_t = M_1 \cdot (R/r_1) \cdot t^n, \quad (4)$$

L'intérêt de cette formule est de faire apparaître que :

— Moyennant quelques réserves imposées par des situations particulières (FARDEAU *et al.*, 1985), il est toujours possible de calculer pour la durée de 3 semaines d'échanges retenue par GACHON (1969a), les quantités $E_{3 \text{ semaines}}$, par extrapolation des mesures réalisées dans un intervalle expérimental limité à 100 mn comme l'ont prouvé des déterminations directes (FARDEAU & JAPPE, 1976).

— La quantité E_t est une fonction du temps. En conséquence le phosphore isotopiquement échangeable, donc le phosphore assimilable, d'une part ne peut pas être identifié à une quantité finie sans une référence à un temps d'échange et d'autre part doit être défini au moyen des paramètres représentatifs de la cinétique, à savoir : c , $M_1 + M_2$, r_1/R et n .

B. Extractions chimiques du phosphore dit « assimilable »

Ont été utilisées au cours de cette étude les principales méthodes employées en France pour les analyses de sol en routine.

— Le bicarbonate de sodium 0,5 M à pH = 8,5 (OLSEN *et al.*, 1954).

— L'oxalate d'ammonium 0,2 M qui représente l'extraction la plus fréquemment utilisée en France (JORET & HEBERT, 1955).

— L'acide citrique à 2 p. 100 (DYER, 1894).

— Le CaCl_2 0,01 M durant 30 mn en utilisant un rapport sol-solution de 1/4. L'emploi du CaCl_2 ne correspond pas à une méthode standardisée d'extraction du phosphore du sol et les conditions expérimentales choisies ici diffèrent légèrement de celles proposées ailleurs (BLANCHET *et al.*, 1963). L'emploi de cette solution, qui permet la floculation des argiles et facilite le dosage des phosphates en solution, a été proposée par SCHOFFIELD (1955) et donne accès à un compartiment représentatif du phosphore du sol (ASLYNG, 1954) dans un milieu de force ionique constante, supposée égale à celle de la solution du sol en place.

C. Couplages échanges isotopiques et extractions chimiques

Dans un système complexe pluricompartimental, la recherche de l'identité physico-chimique de 2 compartiments peut être entreprise, après injection de traceur

dans le système, en comparant la composition isotopique de ces 2 compartiments. Ainsi l'égalité de 2 compositions isotopiques traduit l'identité de 2 compartiments alors que la différence de composition traduit la non-identité des 2 compartiments. Transposée au cas du phosphore du sol, cette démarche consiste par exemple, à comparer la composition isotopique, c'est-à-dire la radioactivité spécifique du compartiment des ions phosphates libres $M_1 + M_2$, directement assimilables, à celle du phosphore extrait par les divers réactifs chimiques. Du fait de l'existence même de la cinétique de dilution isotopique des ions phosphate, la radioactivité spécifique du compartiment des ions libres diminue au cours du temps d'expérimentation ; cette situation a imposé d'effectuer à la fois des extractions séquentielles (eau puis réactif d'extraction) et des extractions en parallèle (eau et réactif).

1. Extractions séquentielles

Des techniques anciennement utilisées (BARBIER & ARPADNE, 1961 ; GACHON, 1972) ont été adaptées. On effectue dans des tubes à centrifuger de 250 ml, sur des mélanges de 13,2 g de terre additionnés de 131 ml d'eau distillée et de 1 ml de solution de $^{32}\text{PO}_4$ sans entraîneur, une cinétique de dilution isotopique en prélevant 4 fois 8 ml de mélange aux temps 1,6, 34 et 200 mn. A l'issue du dernier prélèvement le mélange contient 10 g de terre et 100 ml de solution. Il est alors centrifugé à 40 000 g

durant 10 mn. Le surnageant est retiré et, c, la concentration en ions phosphate, est dosée. L'extractant chimique est alors versé sur le culot et agité avec la terre. A la fin de la durée normalisée on dose la radioactivité r_E et la quantité de phosphore q_E présents dans l'extrait.

2. Extractions parallèles

Elles consistent à conduire en dilution isotopique « ordinaire » des échantillons de sol durant les périodes correspondant aux durées d'extraction avec chaque réactif.

3. Composition isotopique du phosphore extrait

Cette composition isotopique est exprimée au moyen de la radioactivité spécifique (RAS) du phosphore de chaque extrait c'est-à-dire :

$$\text{RAS}_{\text{PE}} = r_E/q_E \quad (5)$$

D. Les échantillons

Quatre terres couvrant une large gamme de pH et de teneur en CaCO_3 ont été utilisées. Il s'agit dans tous les cas de la couche labourée de parcelles entretenues par des agriculteurs. Leurs principales caractéristiques sont présentées au tableau 1. Sur la base des normes stan-

TABLEAU 1
Principales caractéristiques physicochimiques.
Main chemical characteristics of the soils.

Échantillons	Lande de Bretagne (1)	Limon du Santerre (2)	Limon du Boulonnais (3)	Calcaire du Boulonnais (4)	
pH eau initial	4,9	7,4	7,4	7,5	
C organique ‰	37,7	4,4	12,5	13,8	
C/N	10,1	7,6	8,9	9,5	
K éch. p.p.m.	314	270	493	334	
Ca CO ₃ ‰	0	1,4	8,6	830	
P assimilable Extractions Chimiques	P. Olsen p.p.m. P	56	84	63	36
	P. Dyer p.p.m. P	146	272	283	/
	P. Joret-Hébert p.p.m. P	182	192	184	138
P assimilable Caractéristiques isotopiques	$r_{1/R}$	0,25	0,43	0,16	0,44
	n	0,42	0,16	0,19	0,17
	M_1 (p.p.m. P)	1,3	18,5	7,2	8,2
	$(M_1 + M_2)$ p.p.m. P	4	46,2	12,3	13,7

dard d'interprétation, ces terres peuvent être considérées comme correctement pourvues en phosphore assimilable (ANSIAUX, 1977).

E. Les engrais

Les terres précédentes ont également été mélangées à des engrais phosphatés qui sont : 2 phosphates solubles eau et/ou citrate d'ammonium neutre, à savoir le superphosphate triple (S 45) et le phosphate diammonique (DAP) dont les teneurs en P sont respectivement de 19,4 p. 100 et 20 p. 100, ainsi que 4 phosphates naturels broyés passant au tamis à maille de 63 μm , à savoir un phosphate tunisien (TU), un phosphate de Floride (FLO), un phosphate de Caroline (C) et le même calciné (CC). Leur teneur en P sont respectivement de 12,3 p. 100, 14,0 p. 100, 13,1 p. 100 et 13,7 p. 100. Les doses choisies ont été de 0 et 150 p.p.m. P ; l'objectif était d'apprécier le devenir d'une fumure dite de redressement dans un sol.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. Justification du choix du phosphore isotopiquement échangeable pour caractériser le phosphore assimilable

Les végétaux ne prélèvent le phosphore qu'ils consomment que dans l'ensemble des ions isotopiquement diluables du sol. Telle est la conclusion que l'on peut déduire des recherches successives basées initialement sur l'existence de relations statistiques hautement significatives (LARSEN, 1952 ; BARBIER & TYSKIEWICZ, 1952 ; GORING, 1955 ; RUSSEL, 1958 ; GACHON, 1966) entre les quantités E obtenues après des durées d'échanges isotopiques importantes et les quantités L, correspondant aux valeurs de phosphore isotopiquement échangeable déterminées au moyen d'une plante test ayant effectivement et par définition utilisé du phosphore assimilable. L'égalité de la radioactivité spécifique du phosphore de la solution du sol et de celle du phosphore prélevé par les cultures a apporté une preuve matérielle directe à la correspondance physico-chimique entre le phosphore assimilable et le phosphore isotopiquement échangeable (FARDEAU & JAPPE, 1976). De plus il n'existe pas, à notre connaissance, de situations où le phosphore prélevé n'aurait pas été sous une forme isotopiquement échangeable. Une telle hypothèse est effectivement retenue par un auteur (TRIBOI, 1988) pour expliquer des accroissements de valeurs L de 200 p. 100 ou 300 p. 100 entre la première coupe de ray-gras et la quatrième coupe. Cette interprétation n'est cependant pas justifiée pour les raisons qui suivent : Le calcul de la valeur L selon LARSEN repose sur l'emploi de la formule de dilution isotopique. Or celle-ci ne peut être utilisée que si les prélèvements réalisés pour faire les mesures ne perturbent pas l'état stationnaire du système (SHIPLEY & CLARK, 1972). Si le prélèvement perturbe le système on doit obligatoirement faire appel aux modèles mathématiques relatifs aux systèmes ouverts et non stationnaires. Lorsqu'une telle démarche est entreprise pour traiter les cas où les valeurs L augmentent de 200 p. 100 en même temps que le prélèvement de ^{32}P atteint 40 p. 100 du ^{32}P

introduit, on aboutit à la conclusion que les plantes ne prélèvent leur phosphore que dans le pool des ions isotopiquement échangeables.

De même de nombreux chercheurs ont constaté qu'en présence de microorganismes, bactéries ou mycorhizes, des végétaux prélevaient plus de phosphore qu'en leur absence (TINKER, 1980 ; TINKER, 1983). Certains ont cru déceler ici une action particulière prouvant la consommation de formes de phosphore non isotopiquement échangeables ; des expériences de traçage isotopique ont démontré que le phosphore supplémentaire prélevé par les végétaux était strictement de même nature que celui des plantes croissant sur milieu stérile (AZCON-AGUILAR *et al.*, 1986).

Ainsi, dans la mesure où il ne semble pas exister de situations où le phosphore prélevé par la végétation ne serait pas du phosphore isotopiquement échangeable, l'ensemble assimilable peut être décrit au moyen des mêmes paramètres que le phosphore isotopiquement échangeable, c'est-à-dire c, $M_1 + M_2$, r_1/R et n.

B. Composition isotopique des différents extraits

La comparaison des compositions isotopiques du phosphore des différents extraits a été réalisée en calculant, en pourcentage, le rapport de la RAS du P de chaque extrait à celle du P de la solution du sol pour une durée d'échange isotopique égale dans les 2 cas, c'est-à-dire 200 + 30 mn pour OLSEN et le CaCl_2 , 320 mn pour le JORET-HEBERT, 440 et 1 640 mn pour le DYER (tabl. 2). Un tel rapport permet de porter un jugement sur chaque agent d'extraction par rapport à son aptitude à extraire la fraction assimilable du phosphore du sol. En effet lorsque, par exemple, la RAS du P d'un extrait vaut 30 p. 100 de celle des ions de la solution cela signifie que la fraction extraite contient 30 p. 100 de phosphore possédant les mêmes propriétés, en particulier celle d'assimilabilité, que les ions en solution et qu'il contient en même temps 70 p. 100 de phosphore immobile donc inassimilable par les végétaux dans les conditions actuelles. Ainsi plus le rapport est faible, plus le phosphore extrait est pollué par des formes de phosphore peu ou non assimilable.

Quel que soit l'échantillon, le phosphore contenu dans l'extrait CaCl_2 possède une RAS égale à celle du P de la solution, les valeurs 101 p. 100 pour le sol 1 et 98 p. 100 pour le sol 2 résultant uniquement des erreurs expérimentales. Parmi les agents classiques d'extraction utilisés ici c'est le réactif de OLSEN qui extrait un phosphore dont la RAS est la plus voisine de celle des ions phosphate de la solution du sol. Ce résultat est parfaitement net pour l'échantillon 4, calcaire, qui représente le cas le plus favorable pour l'emploi de la méthode OLSEN ; mais il l'est également pour l'échantillon 1, le plus acide. Certes dans ce dernier cas le rapport, en p. cent, des RAS ne dépasse pas 30, mais il est supérieur à celui obtenu avec la méthode DYER conseillée et utilisée en sol acide. La méthode JORET-HEBERT procure, dans les 3 échantillons présentés, des résultats intermédiaires entre la méthode OLSEN et la méthode DYER.

Les données expérimentales obtenues au cours de ces expériences permettent également d'illustrer la complexité des mécanismes mis en jeu au cours d'une extraction de longue durée telle que celle de DYER. Durant l'intervalle de temps 440-1 640 mn on

TABLEAU 2
Composition isotopique des différents extraits.
Isotopic labelling of the various extracts.

Sol (1)	Extrait		P extrait ugP · g ⁻¹ sol (4)	³² P extrait % R initial (5)	RAS P (5)/(4) (6)	RAS P extrait RAS P solution · 100 (7)
	Méthode (2)	Durée (3)				
1	Olsen	230	56	32	0,57	30
	Joret-H.	320	182	43	0,24	14
	Dyer	440	115	32	0,28	18,6
		1 640	146	20	0,14	16,6
	CaCl ₂	230	0,25	0,48	1,92	101
3	Olsen	230	63	15	0,24	30,8
	Joret-H.	320	184	33	0,18	25,6
	Dyer	440	250	19	0,076	11
		1 640	283	15,4	0,054	10
4	CaCl ₂	230	0,76	0,58	0,76	98
	Olsen	230	36	27	0,75	68
	Joret-H.	320	138	47	0,34	34
	CaCl _{2NO}	230	0,68	0,75	1,1	100

assiste pour le sol 1 à une dissolution nette de $146 - 115 = 31$ p.p.m. P. Durant ce même intervalle une partie du ³²P extrait quitte l'extrait (tabl. 2, col. 5), indiquant qu'une fraction égale, soit $(32-20)/32 = 0,37$, de phosphates préalablement dissous a été réadsorbée, échangée ou précipitée. Ce transfert correspond à $115 \times 0,37 = 43$ p.p.m. P qui doit être compensé par une dissolution égale. Ainsi pendant l'intervalle 440-1 640 mn la dissolution réelle brute a été de $31 + 43 = 74$ p.p.m. P. C'est dire que de telles analyses isotopiques permettent de faire la distinction entre une dissolution brute (74 p.p.m. P) et une dissolution nette (31 p.p.m. P) et d'imaginer que l'existence de tels transferts en cours d'extraction ne peuvent guère contribuer à n'extraire qu'une unique forme de phosphore du sol.

Ces données sont aussi l'occasion de schématiser l'action des agents d'extraction chimique sur le phosphore assimilable du sol. La méthode des cinétiques de dilution isotopique a permis de démontrer que l'ensemble des ions phosphate du sol est composé d'un pool d'ions libres représenté par l'ensemble $M_1 + M_2$ directement assimilable, d'un ensemble d'ions mobiles mais liés à la phase solide du sol. La méthode des cinétiques de dilution isotopique a permis de montrer qu'il existe une quantité E_1 d'ions isotopiquement échangeables fonction du temps de mesure. Mais elle a surtout permis de montrer que cette quantité E_1 est un ensemble hétérogène constitué d'une part d'un pool d'ions libres présents en quantité $M_1 + M_2$ directement assimilables (FARDEAU & JAPPE, 1988) et d'autre part d'un ensemble d'ions mobiles mais liés à la phase solide du sol dont la libération ne peut être assurée qu'après un certain temps t d'échange et présents en quantité $E_1 - (M_1 + M_2)$; enfin à côté de ces ions mobiles en un temps t_1 ou t_2 il existe des ions strictement immobiles à la même échelle de temps. Ce schéma est en accord avec celui développé à partir d'autres techniques par BARROW (1983, 1984). Un extractant chimique extrait :

— seulement une fraction du phosphore mobile puisque tout le ³²P n'est pas extrait (tabl. 2, col. 5) ;

— du phosphore immobile puisque la RAS du P extrait est très inférieure à celle de la solution du sol (tabl. 2, col. 7). L'action d'un réactif chimique peut donc être modélisée par un segment de droite traversant les diverses fractions du phosphore du sol (fig. 1). La position de cette droite dans le système varie avec les sols et les divers réactifs d'extraction.

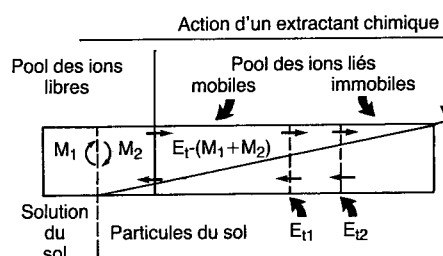


Figure 1

Schématisme du rôle d'un extractant chimique.

Schematic effect of a chemical extractant on labile soil phosphorus.

C. Conséquence en matière de choix d'une méthode d'appréciation en analyse de routine du « phosphore assimilable »

Du fait de la correspondance entre le phosphore isotopiquement échangeable et le phosphore assimilable on peut estimer qu'un réactif serait parfait s'il possédait simultanément les 2 propriétés suivantes :

— Extraire tout le phosphore assimilable, c'est-à-dire la totalité des ions ³²PO₄ transférés dans la phase solide du sol par autodiffusion.

— N'extraire que le phosphore assimilable, c'est-à-dire du phosphore du sol dont la RAS sera égale à celle des ions phosphate de la solution du sol.

Le premier critère apparaît utopique dans la mesure où, même en condition de culture très intensive, les plantes n'extraient pas plus de 35 à 40 p. 100 du phos-

TABLEAU 3

Pool des ions libres et P extrait selon Olsen.
Free phosphate ion pool and available P according to Olsen.

	(M ₁ + M ₂) p.p.m. P	P Olsen p.p.m. P	Δ (M ₁ + M ₂) (engrais-témoin) p.p.m. μ	Δ P Olsen (engrais-témoin) p.p.m. P	
Échantillon 1	Témoin	4	/	/	
	Flo	6	+ 2	+ 17	
	CC	7	75	+ 3	+ 19
	CNC	8	72	+ 4	+ 16
	Tu	6	68	+ 2	+ 12
	DAP	10	101	+ 6	+ 45
	S45	10	92	+ 6	+ 36
Échantillon 4	Témoin	13,7	/	/	
	Flo	11,8	43	- 2,5	+ 7
	CC	11,6	41	2,7	+ 5
	CNC	12,8	37	- 0,9	+ 1
	Tu	14,6	38	+ 0,9	+ 2
	DAP	90,9	115	+ 77,2	+ 79
	S45	92	138	+ 77,8	+ 102

phore introduit (CRISANTO & SUTTON, 1973 ; TRIBOI, 1988). C'est pourquoi il nous semble que le second critère doit primer le premier.

Sous cet angle le phosphore extrait dans la solution de CaCl₂ possède bien la composition isotopique du phosphore de la solution du sol (tabl. 2, col. 4). Cependant l'eau apparaît comme un extractant plus intéressant puisque la quantité de phosphore présente dans l'eau est toujours supérieure à celle présente dans le CaCl₂. Un tel résultat contribue à justifier la proposition de VAN DER PAAUW (1971) d'utiliser la concentration des extraits aqueux comme indice de fertilité, ce que confirmeraient les données de KHASAWNEH & SAMPLE (1978).

Cependant la faiblesse des teneurs en phosphore des solutions de sol oblige à conserver en analyse de routine, au moins pour un certain temps, un agent d'extraction plus « efficace » que l'eau. A ce titre, et parmi les extractants utilisés, la solution de OLSEN est le meilleur des composés puisqu'il est celui qui extrait le moins de formes non mobiles (tabl. 2, col. 4). Le réactif JORET-HEBERT est un peu moins satisfaisant que celui de OLSEN. Enfin celui de DYER se classe dernier.

D. Amélioration et limites des méthodes d'extraction chimiques pour estimer le « phosphore assimilable »

Nous avons cherché à savoir si, pour un type de sol donné, des ajouts d'engrais phosphatés ne provoqueraient pas des variations égales du pool des ions libres

(M₁ + M₂) et des quantités de phosphore extraites par OLSEN. Les données (tabl. 3) montrent que les accroissements sont toujours plus importants avec la méthode OLSEN, ce qui traduit l'existence d'un « trop extrait » systématique par rapport aux quantités présentes dans le pool (M₁ + M₂).

Nous avons recherché sur un échantillon une solution d'extraction qui n'extraierait que la quantité (M₁ + M₂). Il est apparu, sur le sol 4, qu'une solution 0,05 M à pH = 8,5 y parvenait. Les autres échantillons ont subi le même traitement. Les valeurs présentées (tabl. 4) sont la différence entre la quantité (M₁ + M₂) et celle extraite par le bicarbonate 0,05 M. Pour l'échantillon 1 ces différences sont toutes négatives et pour l'échantillon 2 elles sont toutes positives.

Ce groupe de résultats traduit d'une part l'illusion qu'il peut y avoir à rechercher un réactif parfait et d'autre part l'interaction entre les divers échantillons et un réactif d'extraction donné, fait déjà signalé au cours d'autres approches expérimentales (PARTON, 1963 ; GACHON, 1972 ; BARROW & SHAW, 1976 a, b, c SORN-SRIVICHAI *et al.*, 1984). L'utilisation d'une solution, en apparence aussi anodine que le CaCl₂ 0,01 M, confirme cette observation (tabl. 5). La concentration initiale de la solution de CaCl₂ est de 400 mg.l⁻¹ Ca. La « consommation » de Ca⁺⁺ liée à l'éventuelle précipitation de phosphates calciques est minime par rapport à la quantité d'ions Ca⁺⁺ retenus par la phase solide. Une telle observation oblige à s'interroger sur la validité de l'estimation du phosphore du sol en terme de potentiel phosphate (ASLYNG, 1954).

TABLEAU 4

Différence entre la quantité ($M_1 + M_2$) p.p.m. P et celle extraite par NaCO_3H 0,05 M (pH = 8,5).
Difference between the quantity ($M_1 + M_2$) p.p.m. P and P extracted with 0.05 M NaHCO_3 (pH = 8.5).

Échantillon Traitement	Échantillon		
	(1)	(2)	(4)
Témoïn	- 8,3	+ 5,5	0
TU	- 9,3	+ 4,3	+ 1,5
CNC	- 8,8	+ 8,5	- 2,6
CC	- 6,4	+ 6,2	+ 6,6
Flo	9,5	+ 0,3	- 1,3
S45	- 11,9	+ 30,3	+ 22,6
DAP	- 11,2	+ 31,3	+ 13,6

IV. CONCLUSION

La comparaison, après marquage du phosphore isotopiquement échangeable du sol, de la composition isotopique du phosphore extrait par diverses méthodes chimiques d'analyse de routine, a révélé que le phosphore extrait par OLSEN était d'une nature plus voisine du phosphore isotopiquement échangeable que le phosphore contenu dans tout autre extrait. Ce résultat permet d'expliquer que la méthode OLSEN donne des informations qui sont les plus en accord avec les résultats biologiques (BINGHAM, 1962 ; ADMONT *et al.*, 1986). Il a par ailleurs été montré que les réactifs oxalique de JORET-HEBERT et citrique de DYER, couramment utilisés en France, extraient en plus grande quantité des formes de phosphore du sol, ou des engrais fraîchement introduits, peu ou non mobiles.

Cet ensemble de résultats conduit à considérer que l'emploi de la méthode OLSEN en analyse de routine,

TABLEAU 5

Concentration des différents éléments dans les solutions d'extraction (eau et CaCl_2 , 0,01 M).
Concentration of the various components in the different extracts (water and CaCl_2 , 0.01 M).

Échantillon	Solution d'extraction	Eléments ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)			
		K	Mg	Ca	P
1	Eau	7,6	2,2	8,8	0,13
	CaCl_2	13,6	20,8	268	0,06
2	Eau	7,6	1,9	34	0,72
	CaCl_2	11,6	16	326	0,19
3	Eau	6,0	1,6	28	0,82
	CaCl_2	6,8	9,6	307	0,17

pour apprécier le niveau de fertilité phosphorique des terres, représenterait un léger progrès par rapport aux méthodes actuellement utilisées, malgré les limites aperçues dans le cas des sols acides. L'existence d'interactions variables entre les sols et les agents d'extraction oblige à conclure à l'impossibilité de trouver un réactif qui extraierait tout le phosphore assimilable et rien que le phosphore assimilable. C'est pourquoi l'avenir devrait être tourné vers des techniques qui permettraient d'approcher les paramètres de mobilité des ions phosphate pour pouvoir rendre compte des potentialités de transfert dans les systèmes sol-solution-engrais-plante. C'est une des voies nécessaires au progrès du raisonnement de la fertilisation phosphatée basé sur les analyses de sol.

Reçu le 8 septembre 1987.
Accepté le 16 mai 1988.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Admont P. H., Boniface R., Fardeau J. C., Jahiel M., Morel C., 1986. Quelques observations sur les méthodes actuelles du dosage du phosphore assimilable des sols. Applications à l'étude de la valeur fertilisante des phosphates naturels. *C.R. Acad. Agri. Fr.*, 72, 1, 69-79.
- Ansiaux J. R., 1977. Le niveau de fertilité phosphorique des sols. *Phosphore Agri.*, 70, 1-11.
- Aslyng H. C., 1954. The lime and phosphate potentials of soils; the solubility and availability of phosphates. *Yearb. Royal Vet. and Agric. Coll. Copenhagen*, 1-50.
- Azcon-Aguilar C., Gianinazzi-Pearson V., Fardeau J. C., Gianinazzi 1986. Effect of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi and phosphate solubilizing bacteria on growth and nutrition of soybean in a neutral-calcareous soil amended with ^{32}P - ^{45}Ca tricalcium phosphate. *Plant Soil*, 96, 3-15.
- Barbier G., Arpadne H., 1961. Contribution à l'étude de l'acide phosphorique des terres calcaires. *Ann. agron.*, 12, 4, 425-433.
- Barbier G., Tyskiewicz E., 1952. Mobilité des ions phosphoriques fixés dans le sol, étudiée au moyen de ^{32}P . *Assoc. intern. Sci. Sol. Commission II et IV. Dublin.*, 79-81.
- Barrow N. J., 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 23, 733-750.
- Barrow N. J., 1984. Understanding phosphate reaction in the soil. *Proceeding of the Third International Congress on Phosphorus Compounds*. Institut Mondial du Phosphate Éditeur. 37-52.
- Barrow N. J., Shaw T. C., 1976a. Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate. I. Separation of the factors affecting the amount of phosphate displaced from soil from those affecting secondary adsorption. *Geoderma*, 16, 109-123.
- Barrow N. J., Shaw T. C., 1976b. Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate. II. Effect of varying the conditions of extraction on the amount of phosphate initially displaced and on secondary adsorption. *Geoderma*, 16, 109-123.
- Barrow N. J., Shaw T. C., 1976c. Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate. III. Effects of the buffering capacity of a soil for phosphate. *Geoderma*, 16, 273-283.
- Bingham F. T., 1962. Chemical tests for available phosphorus. *Soil Sci.* 94, 87-95.
- Blanchet R., Studer R., Chaumont C., 1963. Appréciation détaillée du niveau phosphorique des sols par des techniques chimiques simples. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 5, 348-356.
- Boniface R., Trocme S., 1988. Essais sur la fumure phosphatée. *In*

- Phosphore et Potassium dans les relations sol-plante : conséquences sur la fertilisation.* INRA Editeur, 279-402.
- Crisanto T., Sutton C. D.,** 1973. Measurements of available phosphate content of some Spanish soils. *Plant Soil*, 39, 399-412.
- Daubeny D.,** 1845. On the distinction between dormant and active ingredients of the soil. *J. r. agric. Soc.*, 7, 1, 237 à 245.
- Deherain P. P.,** 1881. L'acide phosphorique du sol. *Ann. agron.*, 6, 445-454.
- Dyer B.,** 1894. On the analytical determination of probably available « mineral » plant-food in soil. *J. chem. Soc. London*, 65, 115-129.
- Fardeau J. C., Jappe J.,** 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes : extrapolation des cinétiques de dilution isotopique ; *C.R. Acad. Sci. Série D : Sci. Nat.*, 282, 1137-1140.
- Fardeau J. C., Morel C., Jappe J.,** 1985. Cinétique d'échange des ions phosphate dans les systèmes sol-solution. Vérification de l'équation théorique. *C.R. Acad. Sci. Série III*, 371-376.
- Fardeau J. C., Jappe J.,** 1988. Valeurs caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique dans les systèmes sol-solution. In *Phosphore et Potassium dans les relations sol-plante : conséquences sur la fertilisation.* INRA Editeur, 79-99.
- Gachon L.,** 1966. Observations sur la mesure du phosphore isotopiquement diluable des sols. *C.R. Acad. Agri. Fr.*, 52, 1103-1115.
- Gachon L.,** 1969a. Les méthodes d'appréciation de la fertilité phosphorique des sols. *Bull. Assoc. fr. Etude Sol, Sci. Sol*, 4, 17-31.
- Gachon L.,** 1969b. La fertilisation phosphatée : panorama des recherches récentes effectuées en France. *Phosphore Agric.*, 53, 17-26.
- Gachon L.,** 1972. Fractionnement du phosphore labile en relation avec le type de sol. *Ann. agron.*, 23, 4, 429-444.
- Gachon L.,** 1979. Diagnostic de la fertilité phosphatée au moyen du phosphore isotopiquement échangeable et du pouvoir fixateur des sols. Proceedings of a Symposium held in Colombo. *Isotopes and Radiations in Research on Soil Plant Relationships*. 11-15 déc. 1978. SM 235/20A., 439-446.
- Gachon L.,** 1983. L'alimentation phosphatée des cultures. *Bull. tech. Inf.*, 376, 45-53.
- Goring C. A. I.,** 1955. Biological transformations of phosphorus in soil. I. Theory and methods. *Plant Soil*, 6, 1, 17-25.
- Joret G., Hebert J.,** 1955. Contribution à la détermination du besoin des sols en acide phosphorique. *Ann. agron.*, 2, 233-299.
- Khasawneh F. E., Sample E. C.,** 1978. Phosphorus concentration in soil solution as a factor affecting phosphate rock effectiveness. Seminar on rock phosphate for direct application. *IFDC Editor*, 130-146.
- Larsen S.,** 1952. The use of ³²P in studies on the uptake of phosphorus by plants. *Plant Soil*, 4, 1-10.
- Olsen S. R., Cole C. V., Watanabe F. S., Dean L. A.,** 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *U.S.D.A. Circular 939*, 8 p.
- Parton D. J.,** 1963. Direct determination of inorganic soil phosphate. *J. Soil Sci.*, 14, 1, 167-177.
- Russel R. S.,** 1958. The value of measurements of isotopic dilution in the study of soil-plant relationships. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 84*, 63-75.
- Schoffield R.,** 1955. Can a precise meaning be given to « available soil phosphorus »?. *Soils Fert.* 18, 373-375.
- Shipley A. R., Clark R. E.,** 1972. *Tracers for in vivo kinetics.* Academic Press. New-York. 212 p.
- Sorn-Srivichai P., Tillman R. W., Syers J. K., Cornforth I. S.,** 1984. The effect of soil pH on Olsen Bicarbonate Phosphate Values. *J. Sci. Food Agric.*, 35, 257-264.
- Tinker P. B.,** 1980. Role of rhizosphere microorganisms in phosphorus uptake by plants. In *The Role of Phosphorus in Agriculture.* American Society of Agronomy Editor. 617-656.
- Tinker P. B.,** 1984. Rhizosphere microorganisms and plant nutrition with special reference to phosphorus. *Third International Congress on Phosphorus Compounds.* Institut Mondial du Phosphore Editor. 105-126.
- Triboi E.,** 1988. Evolution à long terme de la fertilité phosphatée d'un sol calcaire soumis à l'influence de fumures minérales ou organiques. In *Phosphore et Potassium dans les relations sol-plante : conséquences sur la fertilisation.* INRA Editeur, 241-253.
- Van der Paauf F.,** 1971. An improved method of water extraction for the assessment of availability of soil phosphate : Pw value. *Verst. Landbouwk. Onderz.*, 49-64.
- Walmsley D., Cornforth I. S.,** 1973. Methods of measuring available nutrients in West Indian soils. *Plant Soil*, 39, 93-101.