

TH-CEP

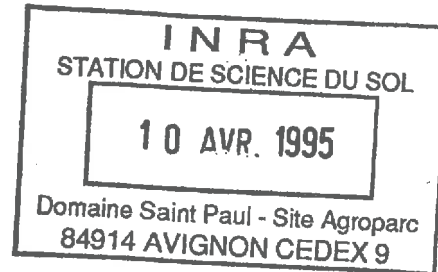


SOL
ET
FERTILISANTS

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ÈS SCIENCES

présentée



à l'Université Pierre et Marie Curie
- PARIS 6 -

par Jean-Claude FARDEAU

pour obtenir le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

"CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE ET
PHOSPHORE ASSIMILABLE DES SOLS"

soutenue le 4 juin 1981

devant le jury composé de :

| | |
|---|-------------|
| André JAUZEIN | Président |
| Stéphane HENIN René LETOLLE Eugène ROUX | Rapporteurs |
| Gérard BOCQUIER | Examinateur |

AVANT-PROPOS

Voici environ trois lustres qu'a débuté cette recherche au Service de Radioagronomie du Centre d'Etudes Nucléaires de CADARACHE. Ce temps de latence explique que de très nombreuses personnes m'aient apporté, selon les cas et chacun s'y retrouvera bien évidemment, une aide morale, matérielle ou technique. Je veux citer :

Christian ABRAMOVICI, Jean-Pierre AGNEL, Jocelyne AMIEL, Alice ANDRIANJAKA, Annie ANTIQ, Roger ARBAUD, Pierre BAGARRI, Georges BARBIER, Yves BERLIER, Suzanne BLOCH, Gérard BOCQUIER, Raymonde BONIFACE, Georges BREBEC, Louis-Alphonse BUSCARLET, Catherine CHABOUTS, Daniel CHANU, Edmonde CHEVALLIER, Jean COURSAGET, Jean-Marie Vianney COURTOT de CISSEY, Elisabeth CREACH, Daniel DELLILE, Sitapha DIATTA, Pierrette FARDEAU, Farouk FARES, Geneviève FAURIE, Micheline GARNAUD, Vivienne et Silvio GIANINAZZI, Camille GIRARD, Agricol GJERMANI, Pierre GUERIN de MONTGAREUIL, Gérard GUIRAUD, Stéphane HENIN, Jean-Marie HETIER, Danielle ITIER, Pierre JADIN, André JAUZEIN, Jocelyne JAPPE, Mohamed KOUIDER, Robert LAMY, Marie-Madeleine LEGUEN, René LETOLLE, Gisèle LLIMOUS, Skender MALJA, Paul MARINI, Christine MAROL, Reynalde de MAROLLES, Alain MICHEL, Jean-Pierre MICHEL, Christian NANSE, NGO-CHAN-BANG, Pierre PELEGRIN, Juan-Antonio PEREZ-MENDEZ, Eugène ROUX, Pierre SEILLAC, Michèle SERREAU, Bernard SOUCHIER, Abdelatif SQUALLI, Eugène TRIBOT, Serge TROCME, Binh TRUONG.

Paradoxalement seul mon nom apparaîtra sur ce document qui n'est en réalité que le résultat matérialisé de l'effort collectif.

Puisque la coutume n'est pas d'aborder ici "les choses qui fâchent" je me limiterai à l'évocation des actions positives.

La participation de certains a été suffisamment décisive pour contribuer à l'aboutissement de ce travail qu'il m'est agréable de la présenter plus précisément.

Reynalde de MAROLLES a assuré la totalité de la frappe du texte final et, quoique intérimaire, grâce à son goût des choses bien faites elle a transformé un manuscrit informe à l'orthographe hésitante en un texte agréable à l'oeil et facile à lire.

Je suis heureux de pouvoir compter dans ce jury Monsieur Gérard BOCQUIER professeur de pédologie et je souhaite que ce premier contact soit l'amorce d'une coopération fructueuse entre les deux laboratoires.

Monsieur André JANZEIN, professeur à l'ENS de la rue d'Ulm, a bien voulu distraire une partie de son temps précieux pour participer à ce jury et je lui en exprime ma très sincère reconnaissance.

Monsieur René LETOLLE a tout d'abord aplani les difficultés administratives avec une efficacité digne d'éloges mais c'est en fait, avant tout, son goût et son enthousiasme pour la conception des expériences avec isotopes que j'admire et que j'envie.

Monsieur Stéphane HENIN est de mes anciens professeurs. Il a eu le courage de lire les trois versions successives et chaque fois la concision de ses remarques et son aptitude à mettre en évidence les points faibles de mes raisonnements m'ont impressionné.

C'est à Eugène ROUX que je dois d'être entré au Commissariat à l'Energie Atomique après un bref passage à l'Institut National de la Recherche Agronomique. Il est de ceux qui m'ont, dès le départ et sans relâche, encouragé à approfondir le mécanisme de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution afin que les données obtenues soient non pas un test supplémentaire mais un maillon primordial de la connaissance du devenir des phosphates dans le sol.

A ces membres du jury j'en associe d'autres dont la présence au banc des juges le jour de la soutenance me paraissait également justifiée.

Georges BARBIER a été, comme pour beaucoup en France il y a 15 ans, mon initiateur en matière d'utilisation du ^{32}P pour aborder les problèmes agronomiques du phosphore. Les discussions avec lui ont toujours été passionnées, pour ne pas dire violentes, mais toujours empreintes d'une amitié si sincère que nous en gardons l'un et l'autre des souvenirs émus que nous évoquons encore aux cours de nos brèves et rares rencontres.

Raymonde BONIFACE de la Station Centrale d'Agronomie de l'INRA à VERSAILLES est, pour moi, un guide, depuis plus de 10 ans, dans les dédales des problèmes agronomiques du phosphore. Il est dommage que cet exemple de coopération sans nuage, parce qu'établi avec franchise, ne puisse exister plus fréquemment.

Monsieur Pierre GUERIN de MONTGAREUIL, Chef du Service de Radioagronomie m'a tout d'abord fait entrer dans son Service en Novembre 1964. Il m'a permis de réaliser une reconversion de la génétique vers l'utilisation des isotopes en science du sol. Il a suivi ce travail de près et a veillé sans cesse au contenu et à la présentation des publications issues du laboratoire. On peut regretter qu'après avoir sacrifié beaucoup de son temps à ce travail et avoir envisagé sa participation au jury il ait, malgré mon insistance, tenu à conserver la plus grande discrétion au moment de la soutenance publique.

Monsieur Bernard SOUCHIER, Directeur du Centre de Pédologie Biologique de NANCY a, sous ma pression peut-être un peu forte, accepté de critiquer la seconde version. Son intervention a transformé le texte initial, proche de l'histoire du laboratoire, en un document logique et conforme à l'organisation d'une thèse.

Je parlerai ensuite de mes compagnons du travail quotidien. Autour de la table ronde, ils assurent depuis longtemps cette cohésion de l'équipe indispensable à la continuité de la recherche.

C'est Jocelyne JAPPE qui depuis 12 ans réalise mais surtout répète, avec tout ce que cela comporte de fastidieux, les expériences jusqu'à ce que j'estime les résultats satisfaisants. Les années passant, elle-même devenue souvent plus exigeante que moi-même à cet égard. Je suis conscient qu'il s'agit pour elle d'une vie difficile, voire déroutante, dans la mesure où elle a parfois interprété mon désintéressement passager pour des données expérimentales comme le résultat d'un travail de mauvaise qualité alors qu'il n'était dû qu'à mon incompréhension personnelle devant les données ; cette situation l'amène à changer sans cesse de protocole, de support, de méthodes au gré de mes idées du moment présentes lesquelles n'ont pas toujours une justification a priori.

Cette dépendance, pour ne pas dire aliénation, vis-à-vis du responsable d'une recherche a fait souvent dire, et ce fort justement, à Gisèle LLIMOUS, notre féministe d'une époque, que dans un laboratoire même "sympa" l'égalité était un leurre : le technicien travaille pour l'ingénieur. A défaut d'avoir su résoudre ce problème, je n'ai oublié ni sa remarque, ni sa gentillesse parfois mêlée d'agressivité.

Pour aborder, par les techniques isotopiques, quelques problèmes de fertilisation je me suis associé avec Gérard GUIRAUD en 1972. Ses compétences en matière d'azote 15 sont aussi grandes qu'en matière d'opéra classique ou non : sa voie de stentor n'a jamais cessé de résonner haut (et clair) au laboratoire, même dans les moments difficiles.

Jean-Marie HETIER, notre collègue du CNRS, nous rappelle sans cesse que les solutions à la recherche appliquée passent le plus souvent par la zigzagante recherche fondamentale.

Christine MAROL, la dernière arrivée dans ce groupe déjà formé, et quoique apparemment fragile, a su imposer sa jeunesse et son enthousiasme à cette équipe déjà vieillissante.

Je joindrai enfin à cette liste mes camarades de la C.G.T. En me confiant la responsabilité d'un mandat de représentant du personnel en Hygiène et Sécurité sur le Centre d'Etudes Nucléaires de CADARACHE, ils m'ont du même coup, convié à travailler et à faire travailler en milieu "chaud" avec, en toutes circonstances, le respect absolu de la vie des individus.

Février 1981.

INTRODUCTION

La définition et la mesure de la fraction des éléments du sol assimilable par les plantes ont posé et posent encore des problèmes théoriques et pratiques : le phosphore, élément indispensable par excellence à la végétation, n'échappe pas à cette règle. Il est peut-être même celui qui, des trois éléments majeurs, azote, phosphore et potassium, restera le plus longtemps "mystérieux".

A partir des mesures de concentrations en ions phosphate de la solution du sol on a déduit depuis cent ans environ que 95 % du phosphore présent dans un végétal avait pour origine une réserve d'ions phosphate liée à la phase solide que de très nombreux agronomes ont tenté de découvrir. Ils ont alors fait appel à des réactifs chimiques qui désorbent, dissolvent ou complexent les ions phosphate à partir des constituants minéraux des sols. On a ainsi vu naître en moyenne une technique de détermination du phosphore assimilable par pays (ANSIAUX, 1978). Cette large diversité suffit certainement à prouver que cette direction de recherches est erronée (SCHOFFIELD, 1955).

Un des reproches majeurs qu'il est possible de faire à ces réactifs chimiques est qu'ils modifient et perturbent le milieu analysé (LARSEN, 1974). Or un des objets de la méthode de dilution isotopique est la détermination sans perturbation d'ensembles homogènes nommés *pools* ou *compartiments* qu'il est impossible d'atteindre directement. C'est pourquoi le phosphore 32, isotope radioactif du phosphore, a été utilisé dès les débuts de sa production industrielle en 1948 dans l'espoir de pouvoir enfin définir et mesurer les quantités de phosphore mobile et assimilable des sols. Les principes de base des quatre méthodes utilisées actuellement pour cet objectif ont été publiés quasi simultanément entre 1950 et 1952 (WIKLANDER, 1950 ; GUNNARSON et FREDERIKSON, 1951 ; LARSEN, 1952 ; FRIED et DEAN, 1952). Depuis, la majorité des chercheurs ont employé le phosphore 32, sans généralement s'assurer au préalable de la validité de ses conditions d'utilisation, rendant ainsi les conclusions obtenues discutables. C'est ainsi qu'ils ont préféré ignorer l'existence des cinétiques de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution mise en évidence par WIKLANDER (1950) et ont cru pouvoir s'en affranchir en cherchant à atteindre une valeur

d'équilibre dont l'appréciation n'est liée qu'à la précision des instruments de mesure. En concluant à l'homogénéité du pool isotopiquement diluable, voire assimilable, ils ont créé une situation telle que 30 ans d'utilisation du phosphore ^{32}P n'ont pas permis d'améliorer sensiblement notre connaissance du phosphore mobile des sols. Ce n'est pas le lieu ici de discuter de l'origine et de la pérennité d'une telle erreur mais on peut quand-même la regretter. Une des conséquences directes est certainement que l'intérêt de la méthode de dilution isotopique n'est jamais clairement apparu évident à la majorité des agronomes. Ainsi FRIED (1952), qui pourtant fait appel au ^{32}P , affirme que la plante est le seul agent capable de déterminer la quantité d'éléments assimilables d'un sol ; GACHON (1969) et plus récemment TRIBOI et GACHON (1980) estiment que, quoique "performante", la méthode de dilution isotopique est "conventionnelle", c'est-à-dire dépendant des conditions opératoires, ce qui évidemment justifierait l'opinion de FRIED, mais LARSEN (1974) affirme également qu'il s'agit de la seule méthode susceptible de renseigner correctement sur le phosphore assimilable. Cette diversité de jugements contradictoires imposait deux choses :

- . d'une part de montrer que l'échange isotopique, bien que fonction des conditions expérimentales, n'est nullement "conventionnel". La diversité des mécanismes invoqués pour expliquer ce processus de dilution isotopique (réactions chimiques d'ordre élevé, dissolution-cristallisation simultanées, diffusion) compliquait d'ailleurs ce problème. L'étude, après des échanges isotopiques de durée variable, de la distribution du phosphore 32 dans des composés chimiquement définis, plus ou moins cristallisés, a semblé un moyen direct pour élucider la nature du mécanisme en cause.
- . d'autre part de mettre en évidence l'absence ou l'existence de relations entre les ions phosphate mobiles du sol définis par dilution isotopique et la nature du phosphore prélevé par les plantes. Il s'agit ici de compléter les observations de SCOTT RUSSEL et al. (1959) et de GACHON (1979) qui portaient sur des relations statistiques entre les valeurs E et les valeurs L, E étant la quantité calculée de phosphore isotopiquement dilué dans un système sol-solution et L celle calculée en présence et par le biais d'une plante test. Des échantillons de sol prélevés dans des dispositifs expérimentaux dont la fertilisation phosphorique et l'exportation par les plantes sont suivis de longue date nous ont paru un matériel de choix pour analyser les relations entre phosphore mobile et phosphore prélevé.

Malgré toutes les difficultés mentionnées, certains, comme BLANCHET (1957), TALIBUDEEN (1958), ULRICH (1962), ABEDI et TALIBUDEEN (1974), ont tenté d'exploiter les cinétiques de transferts permanents d'ions phosphate entre le sol et sa solution ; tous étant impré-

gnés des conclusions erronées signalées précédemment, aucun d'eux n'a osé en déduire autre chose que des quantités de phosphore disponible. Ainsi les conclusions de SCHOFFIELD (1955) reprises par BARBIER en 1971, selon lesquelles "*chaque ion phosphate labile ne passe qu'un temps très limité en solution*" n'ont pas encore été chiffrées. Cet objectif nous a semblé un de ceux qu'il était possible d'atteindre puisque, en toute théorie, l'existence d'une cinétique de dilution isotopique permet de mesurer des temps de séjour dans des compartiments (SHEPPARD, 1962). Il existe deux voies d'approche :

- . La première, la plus connue, repose sur la technique d'analyse compartimentale. utilisée par TALIBUDEEN (1958), ULRICH (1962) puis par PROBERT (1972) et LI (1972), elle a été peu féconde dans l'étude du phosphore du sol puisqu'aucune caractéristique cinétique générale n'a été dégagée et que les compartiments ainsi définis sont restés hypothétiques, aucune preuve physique n'étant venue ultérieurement étayer les calculs.
- . La seconde qui est la méthode stochastique présente, pour l'utilisateur, l'avantage de ne pas avoir à faire d'hypothèse sur le nombre de compartiments et l'organisation interne du système dans lequel se distribue le traceur. Elle permet cependant, si les données expérimentales sont précises, de mesurer un *temps moyen de séjour* dans le pool où est injecté l'isotope. Elle n'avait jusqu'à maintenant fait l'objet d'aucune application dans le domaine de la science du sol. Mais la multiplicité de la nature des liaisons chimiques (CHANG et JAKSON, 1957 ; GASTUCHE et al., 1963 ; ARVIEUX, 1972 ; TAYLOR et al. 1963) entre les ions phosphates et les constituants du sol ne peut qu'inciter à suivre une telle démarche.

Cette approche qui peut aboutir à la définition et la mesure d'au moins *une caractéristique cinétique* est un moyen d'exploiter l'idée selon laquelle, en matière de phosphore assimilable, la quantité disponible compte beaucoup moins que sa possibilité effective de transfert vers la plante (SCHOFFIELD, 1955).

Il existe déjà quelques recherches dans cette direction et l'on peut citer par exemple celles de :

- . ASLYNG (1964) qui propose d'utiliser comme critère de disponibilité pour la plante une valeur, nommée potentiel phosphate, déduite de la concentration en ions phosphate de la solution .

- . OLSEN et al. (1965) qui déterminent des coefficients de diffusion des ions phosphate ou bien celles de BHAT et NYE (1973) qui étudient par autoradiographie ces transferts ou encore celles de BARBER (1962) qui tente d'associer ces deux démarches sans toutefois proposer une méthode d'appréciation de la mobilité.
- . WHITE et BECKETT (1964) qui, à partir du potentiel phosphate de ASLYNG définissent un facteur capacité du sol.
- . GACHON (1966) qui associe le pouvoir fixateur du sol en ions phosphate, en montrant ainsi toute l'importance, à une donnée isotopique mais ne tire pas partie des cinétiques.

Il existait donc dans ce domaine une possibilité de relier ces différentes informations par l'intermédiaire des mesures isotopiques. L'objectif choisi a été de trouver une méthodologie logique susceptible d'aboutir en phase finale à une possibilité de prévision de fumure phosphatée. Ce problème est particulièrement délicat en sol pauvre : en effet, on a souvent préconisé dans ces cas des apports très nettement supérieurs aux exportations des récoltes dans l'espoir d'enrichir les sols. Nous avons pensé que la méthode des cinétiques de dilution isotopique était un des moyens surs d'apprécier la validité d'une telle politique.

PREMIERE PARTIE

METHODOLOGIE ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

EXPOSE SUR LA METHODE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET APPLICATION AUX SOLIDES PHOSPHATES Y COMPRIS LE SOL

Le principe de l'analyse par dilution isotopique a, bien avant la découverte des isotopes, été utilisé par les zoologistes pour dénombrer des populations animales vivant dans des espaces limités, mais inaccessibles dans leur majeure partie, tels que des îles ou des lacs.

Le travail consiste à :

- 1°) capturer quelques individus de la population que l'on souhaite connaître ;
- 2°) "marquer" ces individus par des signes distinctifs tels que de la peinture ou des bagues ;
- 3°) lâcher ces individus puis attendre qu'ils se distribuent au hasard dans la population ;

4°) capturer un lot d'animaux puis à mesurer le nombre des individus marqués.

De cette valeur et de la quantité initialement marquée, on déduit par la règle des proportions, la taille de la population globale : les marqués se sont "dilués" au hasard dans les non marqués.

Lorsque le marquage résulte de l'emploi d'un isotope stable ou radioactif, la méthode devient celle de dilution isotopique où les isotopes vont se diluer les uns par rapport aux autres.

On utilisera alors indistinctement les termes de *marqueur*, de *traceur* ou d'*indicateur* pour qualifier l'isotope.

I - BUT DE CETTE METHODE

Décrite et utilisée pour la première fois au cours d'une expérience de physiologie végétale par HEVESY (1923) qui étudiait l'absorption du plomb par les fèves (*Vicia faba*), cette méthode doit son développement à la recherche médicale. Son objectif essentiel est d'analyser, par marquage, les mécanismes biologiques ou physico-chimiques qui contrôlent le devenir de populations d'entités bien définies telles que des molécules, des ions ou des particules.

Tous les systèmes complexes sont constitués de compartiments imbriqués et interdépendants. Pendant longtemps les flux de substances qui interviennent entre ces compartiments n'ont pu être appréciés que par la détermination de leur contenu et des modifications qu'ils subissent du fait de traitements imposés, contrôlés mais perturbateurs. Il existe une situation d'une importance particulière que cette approche ne permet pas de décrire : celle des *systèmes fermés en état stationnaire*. Ici les concentrations et les quantités présentes restent constantes, pendant de longues périodes, dans les différents compartiments bien qu'il existe entre eux de multiples transferts. Dans ce cas, seul l'emploi des isotopes permet d'aborder la résolution du problème parce qu'il est parfois possible d'en ajouter en quantité très faible par rapport à celle présente. C'est de surcroît le système le plus simple à analyser (SHEPPARD, 1962 ; SHIPLEY, 1972).

II - HYPOTHESE DE BASE

On connaît depuis longtemps un très grand nombre de mécanismes physiques dans lesquels existe une différence de comportement entre isotopes ; il s'agit par exemple de ceux qui permettent la détermination des teneurs isotopiques par spectrométrie de masse, par spectrométrie d'émission après excitation haute fréquence (GUIRAUD et BUSCARLET, 1975), ou par radioactivation (CROUZEL, 1979) et de ceux qui industriellement ou non autorisent l'enrichissement isotopique tels que la diffusion ou la gravitation. La variation de masse entre isotopes entraînant également des différences au niveau des vitesses des réactions chimiques, on a mis en évidence de très nombreux cas de discrimination isotopique au cours de processus biochimiques. Les transformations métaboliques de l'azote en sont un excellent exemple (AMARGER et al., 1979 ; MARIOTTI et al., 1980) puisque dans ce cas les différences de comportement sont devenues un moyen d'étude du cycle de l'azote dans le sol (HAUCK et al. 1972). Pour l'azote où la variation de masse entre les 2 isotopes est de 1/14, ce qui entraîne un $\frac{\Delta M}{M}$ de 1/18 pour un ion tel que NH_4^+ la discrimination isotopique ne dépasse pas 20 %. (PIERRE D., 1978 ; BARDIN et al., 1977 ; MARIOTTI et al., 1980). Elle n'est mesurable qu'en raison de l'extrême précision des mesures par spectrométrie de masse associée au fait qu'avec cet instrument les 2 isotopes sont déterminés simultanément.

Dans les recherches conduites avec du ^{31}P , du ^{32}P ou du ^{33}P ces phénomènes sont trop limités pour être perçus et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord la différence relative de masse de 1/31 n'entraîne sur l'ion PO_4 qu'un $\frac{\Delta M}{M}$ de 1/95 ; mais le problème majeur se situe essentiellement au niveau des mesures. En effet dans les comparaisons éventuelles ^{32}P - ^{33}P on sait que la précision des comptages radioactifs ne peut guère dépasser le 1 % avec les dispositifs de mesure actuels (PANNETIER, 1966) et dans celles intervenant entre ^{31}P et ^{32}P ou ^{33}P il faut faire appel à 2 dispositifs d'analyse dont la précision est toujours du même ordre de grandeur.

C'est pourquoi nous allons étudier des phénomènes en supposant que les différents isotopes du phosphore ont des comportements strictement identiques.

III - NOTION DE RADIOACTIVITÉ SPECIFIQUE (R.A.S.)

A. Définition

Soit R_0 une quantité de radioactivité pour un élément X, M_r sa masse et M_e la masse de l'élément stable qui lui est parfois associé. Si le mélange est homogène, la grandeur S,

$$S = \frac{R_0}{M_r + M_e} \quad (1)$$

définit la *radioactivité spécifique* ou R.A.S. de l'élément X et M_e est l'*entraîneur* de R_0 .

B. Unités de mesure

Les unités utiles de R_0 , M_r et M_e dépendent largement du problème traité. Dans tous les cas R a la dimension d'une radioactivité absolue (Ci, mCi, μ Ci, Bq) ou relative (cpm*), M_r et M_e celle d'une masse (μ g, mg, etc ...).

C. Formule usuelle simplifiée de la R.A.S.

Dans le cas des isotopes à période limitée ($T < 1$ an), M_r est généralement négligeable devant M_e . Par exemple dans les expériences avec ^{32}P , R est de l'ordre de 0,3 MBq. Or une activité de 1 Bq pour un élément de masse atomique M et de période T_m jours est supportée par une masse m en g donnée par la relation :

$$m = \frac{T_m}{1620 \times 365} \times \frac{M}{226} \times \frac{1}{37 \times 10^9}$$

A la radioactivité de 0,3 MBq correspond une masse de $2,7 \times 10^{-11}$ g, très inférieure à M_e , qui en raison des limites de dosage est au minimum de 10^{-7} g et une RAS de phosphore s'exprimera par le rapport simplifié

$$S = \frac{R_0}{M_e} \quad (2)$$

* Voir annexe 1 pour les unités de radioactivité.

D. Mesure d'une R.A.S. - Caractéristique particulière

La détermination d'une RAS ne requiert pas la connaissance des quantités totales de R_0 et de M_e . Il s'agit en effet d'un rapport dont la valeur peut être obtenue à partir de mesures de radioactivité et de masse sur une fraction limitée du mélange isotopique, si les isotopes sont correctement mélangés.

C'est cette propriété qui confère à la technique isotopique tout son intérêt et toute sa fécondité puisqu'elle permet l'analyse de systèmes complexes sans que ceux-ci soient perturbés par des ajouts ou des prélèvements trop importants.

IV - MESURE D'UN ENSEMBLE HOMOGÈNE OU POOL

L'objectif est de mesurer une quantité inconnue M_x d'un élément X lorsque celui-ci est présent dans un mélange où son extraction quantitative n'est pas réalisable, c'est-à-dire que l'on se place dans la situation simple du dénombrement évoquée dans l'introduction.

A. Dilution isotopique directe

1. Présence d'entraîneur

Soit R_0 et M_e une radioactivité et une masse connues d'un élément X. La RAS est alors de :

$$S_a = \frac{R_0}{M_e} \quad (3)$$

On effectue le mélange de M_x , M_e et R_0 . La RAS de l'élément X devient :

$$S_b = \frac{R_0}{M_e + M_x} \quad (4)$$

et elle est déterminée au moyen de méthodes appropriées sur des parties aliquotes du système.

La combinaison des équations (3) et (4) donne :

$$M_x = M_e \left(\frac{S_a}{S_b} - 1 \right) \quad (5)$$

et permet le calcul de M_x puisque M_e et S_a sont connues au départ et S_b mesurée en fin d'expérience.

Aucune hypothèse n'est faite sur les valeurs de R_0 et de M_e , ce qui signifie qu'en toute théorie il est possible d'utiliser n'importe quelles quantités pour R_0 et pour M_e . En particulier il paraît séduisant de choisir M_e pour que le dosage de X, après mélange, soit aisé. Cependant cette façon de voir n'est pas sans poser quelques problèmes : d'une part, comme l'a démontré COULTER (1969), la précision sur M_x qui dépend du rapport S_a/S_b , c'est -à-dire en fin de compte de M_x/M_e , est maximale pour $M_x = M_e$ et d'autre part l'ajout ne doit pas perturber le milieu en provoquant par exemple des précipitations. C'est en fait cette dernière contrainte qui est généralement la plus difficile à respecter.

2. Isotope sans entraîneur (Carrier-free)

Soit R_0 la quantité connue de radioactivité de l'élément X. Après addition de R_0 dans M_x , la RAS de X prend pour valeur :

$$S_b = \frac{R_0}{M_x} \quad (6)$$

elle est déterminée sur des échantillons du mélange et permet le calcul de M_x :

$$M_x = \frac{R_0}{S_b} \quad (7)$$

B. Double dilution isotopique

Plusieurs protocoles dérivés des précédents ont été mis au point (ROSENBLUM, 1957 ; ROTH, 1968) : signalons en particulier la méthode de double dilution isotopique utilisée dans ce travail et qui est inspirée de la méthode des ajouts dosés. Son objet est la détermination de la quantité M_x inconnue même si la quantité R_0 mise en jeu n'est pas connue. Elle consiste à diluer dans deux opérations distinctes la quantité R_0 , à laquelle est associée la quantité M_x également inconnue d'élément stable, par deux quantités différentes M_{e1} et M_{e2} connues d'entraîneur. Soient S_1 et S_2 les RAS mesurées après dilution. Les équations

de bilan permettent d'écrire :

$$S_1 = \frac{R_0}{M_{e1} + M_x} \quad \text{et} \quad S_2 = \frac{R_0}{M_{e2} + M_x}$$

d'où

$$R_0 = \frac{S_1 S_2 (M_{e1} - M_{e2})}{S_1 - S_2} \quad (8)$$

et

$$M_x = \frac{S_1 M_{e1} - S_2 M_{e2}}{S_2 - S_1} \quad (9)$$

Ici la précision croît avec la différence $S_2 - S_1$ qu'il n'est possible d'augmenter que dans des limites restreintes puisque les ajouts ne doivent pas modifier le système.

C. Discussion

La connaissance de la quantité M_x , à partir de l'une des formules 5, 7, 8 ou 9, repose sur la détermination d'une ou plusieurs RAS.

Dans la pratique expérimentale deux cas se rencontrent :

1°) L'homogénéité isotopique du mélange est obtenue avant que soit effectuée la première détermination de RAS. Le calcul de M_x ne pose aucun problème particulier et le système étudié peut être considéré comme homogène c'est-à-dire qu'il ne comporte qu'un seul pool ou compartiment de la substance étudiée.

Un pool peut donc être défini comme un ensemble dans lequel la RAS est identique en tout point.

2°) La RAS de l'élément dans le milieu où a été injecté le marqueur décroît au cours des mesures successives et tend vers une valeur limite S_e . Cette évolution, qui révèle que la diffusion du traceur dans le système est freinée par un ou plusieurs obstacles, représente la cinétique de dilution isotopique. La connaissance de la fonction $S = f(t)$ permet théoriquement de connaître le nombre d'obstacles que doit franchir le radioélément, c'est-à-dire le nombre de compartiments homogènes dans lequel il se distribue pour atteindre une teneur isotopique constante dans l'ensemble du système.

En conclusion, l'existence d'une cinétique de dilution isotopique démontre que le système comporte au moins deux compartiments distincts.

V - CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE

On aborde l'étude de la distribution d'un traceur dans les systèmes à plusieurs pools ou compartiments.

Ces deux termes peuvent, à notre avis, être utilisés indistinctement. Cependant on rappelle la distinction qui est quelquefois faite.

Un *compartiment* est généralement un ensemble homogène auquel il sera possible de fixer un contour physique alors qu'un *pool* sera également un ensemble homogène dont le comportement en cours de dilution isotopique sera celui du compartiment, mais auquel il ne sera pas possible de préciser des limites physiques. Le problème posé ne peut être commodément résolu que si certaines conditions expérimentales sont remplies :

- le système doit être fermé et en *état stationnaire* c'est-à-dire que les volumes des compartiments et leurs échanges réciproques sont constants pendant toute la durée de l'expérimentation ;
- la durée de passage du traceur au travers de l'obstacle doit être négligeable par rapport au temps de présence dans l'un ou l'autre des compartiments ; s'il n'en est pas ainsi la barrière est par elle-même un compartiment.

On a déjà noté dans l'introduction qu'il existe deux types d'approche analytique des systèmes complexes. La méthode compartimentale, la plus ancienne, a pour objectif la connaissance de tous les compartiments mis en jeu dans le processus de dilution isotopique. Elle nécessite de très nombreuses déterminations analytiques dans chaque pool mais l'outil mathématique reste simple. La méthode stochastique s'est développée pour les cas où les seules mesures possibles sont celles faites dans le compartiment où a été injecté le traceur. L'objectif apparaît moins ambitieux mais il présente l'avantage de permettre l'analyse de systèmes pour lesquels aucune hypothèse sur l'organisation des compartiments n'est nécessaire.

A. Analyse compartimentale

1. Système à 2 compartiments

a) Cinétique de distribution du traceur dans un système fermé en état stationnaire.

Soit un système fermé comportant les 2 compartiments A et B séparés par une membrane autorisant les échanges de l'élément X (figure 1.).

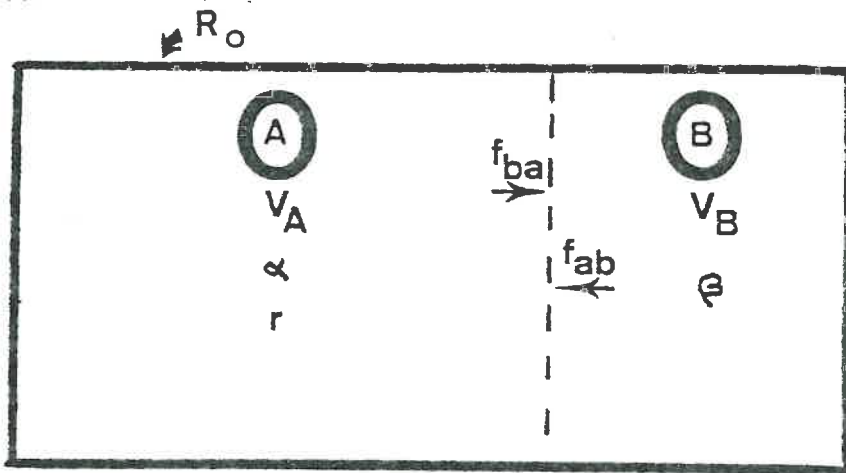


Figure 1 - Modèle à deux compartiments.

On désigne par :

V_A le volume du compartiment A (ml)

V_B celui de B (ml)

f_{ba} le flux de la substance X de A vers B ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)

f_{ab} celui de B vers A ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)

R_0 la quantité totale de traceur sans entraîneur injectée dans A au temps $t = 0$ exprimée par exemple en ipm

r sa concentration dans A au temps t exprimée en $\text{ipm} \cdot \text{ml}^{-1}$

α la concentration de l'élément stable dans A exprimée en $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

β celle dans B.

L'état stationnaire nous assure que pendant la durée de l'expérience α , β , f_{ba} , f_{ab} , V_A et V_B sont des constantes ce qui impose $f_{ba} = f_{ab} = f$.

La quantité totale M de l'élément stable dans le système a pour expression :

$$M = \alpha V_A + \beta V_B$$

A l'instant t la concentration en traceur est r dans A et $\frac{R_0 - rV_A}{V_B}$ dans B.

A ce stade on fait l'hypothèse que conformément à la première loi de diffusion de Fick la quantité de traceur ($V_A \cdot dr$) qui traverse la paroi pendant le temps dt , de A vers B, est proportionnelle au gradient de concentration, ce qui permet de poser l'équation différentielle :

$$V_A \cdot dr = \left(\frac{R_0 - rV_A}{V_B \beta} - \frac{r}{\alpha} \right) \cdot f \cdot dt$$

dont la résolution, en tenant compte des conditions aux limites, donne la solution :

$$r - r_\infty = (r_0 - r_\infty) \cdot e^{-\left(\frac{1}{\alpha V_A} + \frac{1}{\beta V_B}\right) \cdot f \cdot t} \quad (10)$$

En effet pour $t = 0$:

$$r_0 = \frac{R_0}{V_A}$$

et pour $t = \infty$, la RAS est la même dans tout le système et a pour valeur :

$$S_\infty = \frac{R_0}{\alpha V_A + \beta V_B}$$

d'où :

$$r_\infty = \alpha \cdot S_\infty = \frac{\alpha R_0}{\alpha V_A + \beta V_B}$$

L'équation (10) peut également s'écrire :

$$\text{Log } (r - r_{\infty}) = \text{Log } (r_0 - r_{\infty}) - \left(\frac{1}{\alpha V_A} + \frac{1}{\beta V_B} \right) \cdot f \cdot t. \quad (11)$$

Dans une représentation graphique *semi-logarithmique*, où l'on porte $(r - r_{\infty})$ en ordonnées et t en abscisses, on obtient une droite dont les caractéristiques permettent de calculer le flux d'échange, f , entre les deux compartiments, V_A et βV_B si α est mesuré par voie chimique.

Il en résulte que si, à l'issue d'une expérience de dilution isotopique la représentation graphique en coordonnées *semi-logarithmiques* de $r - r_{\infty}$ en fonction de t est une droite, l'ensemble étudié peut être assimilé à un système à deux compartiments.

b) Constante de vitesse - temps de turn-over - temps de séjour dans un compartiment.

L'équation (10) de forme générale :

$$\frac{R}{R_0} = H e^{-gt} + \frac{r_{\infty}}{R_0} \quad (12)$$

est analogue à celle d'une cinétique chimique du 1er ordre dont la constante de vitesse a pour valeur g .

Elle permet de définir le *temps de turn-over* ou *temps de séjour* ou *temps moyen de résidence* (GUILLET, 1979) dans un compartiment, la quantité T

$$T = \frac{1}{g}$$

Il s'agit du temps nécessaire pour voir entrer et sortir une quantité d'élément égale à celle présente dans le compartiment étudié.

On constate que :

$$T = \frac{\alpha V_A \cdot \beta V_B}{\alpha V_A + \beta V_B} \cdot \frac{1}{f}$$

dépend non seulement du flux d'échange f , mais également, pour une quantité totale d'élément constante $(\alpha V_A + \beta V_B)$, de sa répartition entre les compartiments A et B puisque le produit $\alpha V_A \cdot \beta V_B$ varie.

2. Système fermé à trois compartiments en état stationnaire

a) Cinétique de distribution du traceur dans chacun des compartiments.

La théorie des échanges dans les systèmes fermés à trois compartiments (*figure 3*) a été largement explicitée par divers auteurs (SHIPLEY, 1972 ; SHEPPARD, 1962).

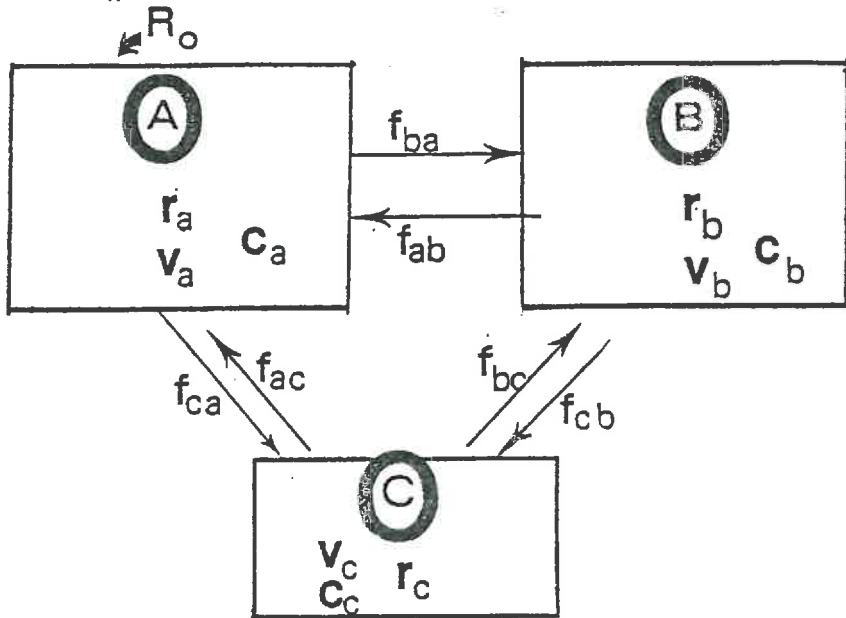


Figure 3 - Modèle à trois compartiments

On se contente ici de rappeler les résultats obtenus en conservant l'hypothèse utilisée dans le cas d'un système à 2 compartiments, à savoir que la quantité de traceur traversant les parois est proportionnelle au gradient de concentrations entre les compartiments.

En désignant par R_0 la quantité de radioactivité injectée sans entraîneur dans A au temps $t = 0$, par r_a, r_b, r_c , la concentration de la radioactivité dans A, B et C au temps t , on a pour chacun des compartiments les équations :

$$\frac{r_a}{R_0} = H_1 \cdot e^{-g_1 t} + H_2 \cdot e^{-g_2 t} + H_3 \quad (14)$$

$$\frac{r_b}{R_0} = K_1 \cdot e^{-g_1 t} + K_2 \cdot e^{-g_2 t} + K_3 \quad (15)$$

$$\frac{r_c}{R_0} = L_1 \cdot e^{-g_1 t} + L_2 \cdot e^{-g_2 t} + L_3 \quad (16)$$

Les coefficients H_i , K_i , L_i ($i = 1, 2, 3$) sont des expressions compliquées dans lesquelles on trouve les exposants g_i des exponentielles et les flux f_{ij} d'échange entre les compartiments, leur volume V_i et la concentration c_i de l'élément X dans chacun d'eux.

Le système étudié comporte 8 inconnues qui sont d'une part V_a , C_a , V_b , C_b , V_c , et C_c et d'autre part f_{ab} , f_{bc} ou f_{ac} puisque, le système étant stationnaire, les flux de retour sont égaux aux flux aller et leur somme algébrique est nulle. Pour atteindre ces 8 valeurs il est nécessaire d'obtenir pour 2 des 3 compartiments leur cinétique. En effet la connaissance de 2 d'entre elles suffit puisqu'elle fournit 8 équations contenant les 8 inconnues. Il s'agira par exemple de H_1 , H_2 , H_3 , K_1 , K_2 , K_3 , g_1 et g_2 .

Les équations (14), (15) et (16) qui sont la somme de deux exponentielles peuvent être représentées par deux droites dans un graphique en coordonnées semi-logarithmiques.

Et, inversement, la présence de deux droites en coordonnées semi-logarithmiques indique que le système étudié est composé de trois compartiments.

La *figure 3* représente un système dans lequel les trois compartiments sont reliés. Il existe bien d'autres configurations possibles pour des systèmes à trois compartiments et en particulier certaines dans lesquelles des termes $f_{(n+1),n}$ sont nuls. On démontre que les équations générales du type (14), (15) et (16) restent valables.

b) Temps de séjour.

Dans de tels systèmes bien que les atomes de traceur aient, d'un point à l'autre, des temps de séjour différents, on définit un *temps de séjour moyen* T_m qui a pour valeur :

$$T_m = \frac{1}{g_m} = \frac{1}{g_1} + \frac{1}{g_2} \quad (17)$$

g_m étant la constante moyenne de vitesse des fonctions exponentielles.

3. Système à n compartiments

Dans un système possédant n compartiments interconnectés l'équation d'évolution de la radioactivité dans chacun d'eux est toujours de la forme :

$$\frac{R_t}{R_0} = H_1 \cdot e^{-g_1 t} + H_2 \cdot e^{-g_2 t} + \dots + H_n \cdot e^{-g_n t} + R_\infty \quad (18)$$

où les coefficients H_i et g_i ($i = 1, \dots, n$) sont des fonctions des flux entre compartiments, de leurs volumes et de leurs concentrations. L'obtention, pour un seul d'entre eux des points expérimentaux donnant $\frac{R_t}{R_0} = f(t)$, permet le dénombrement des compartiments du système et le calcul des différents g_i selon la technique suivie pour 3 compartiments. Mais la mesure des volumes, des concentrations et des flux nécessite l'obtention de (n-1) cinétiques. Or il est très fréquent qu'une fraction plus ou moins importante du système échappe, faute de moyens expérimentaux et de mesures, à l'analyse. Dès lors, la méthode compartimentale devient inopérante.

B. Analyse stochastique

1. Présentation

Cet adjectif "barbare" a pour origine le nom grec de cible. Lorsque l'on réalise une série de tirs sur une cible la majeure partie des impacts n'est pas située au centre mais distribuée au hasard autour du point central. La répartition fait appel à la notion de probabilité. C'est pourquoi l'analyse stochastique est établie avec le vocabulaire de la théorie des probabilités et des statistiques.

Les recherches de STEWARD et HAMILTON, explicitées par BASSINGTHAWAIGHTE (1970), conduisent à considérer la quasi totalité du système comme une "boîte noire" insondable mais dont certaines zones acceptent, avec des probabilités plus ou moins grandes, le traceur injecté dans la seule partie du système accessible à l'expérimentation. Cette méthode pour être féconde, suppose que la courbe d'évolution de la concentration du traceur dans le compartiment d'injection soit très correctement définie et puisse être assimilée à une fonction mathématique intégrable. A l'inverse de la méthode d'analyse compartimentale il n'existe aucune technique générale de résolution (SHIPLEY, 1972) du problème et l'outil mathématique, fortement inspiré des calculs de probabilités, est lourd ; mais il est le seul utilisable dans la majorité des cas réels.

2. Temps de séjour moyen

L'objectif dans cette méthode d'analyse ne sera pas, à la différence de la méthode compartimentale, la description du système mais sera limité à la mesure du temps de séjour moyen dans le compartiment d'injection du traceur et à l'estimation du flux moyen d'échange entre cette zone et l'ensemble caché où s'effectue la dilution isotopique.

La valeur du temps moyen de séjour T_m peut être calculée à partir de la formule :

$$T_m = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot r(t) dt}{\int_0^{\infty} r(t) dt} \quad (19)$$

$r(t)dt$ étant la cinétique d'évolution du traceur dans le compartiment d'injection.

C. Exemples d'application de la méthode compartimentale aux cas des systèmes à 2 et 3 compartiments : cas des résines anioniques échangeuses d'ions en présence d'ions PO_4

1. Une résine

L'association d'une solution de phosphate et d'une résine anionique forte est une illustration d'un système à 2 compartiments. Deux grammes de résine AG 2 x 8, 20-50 mesh sous forme Cl^- , sont mis en contact avec 100 ml d'une solution contenant 500 μgP sous forme PO_4H_2K . L'ensemble est agité une nuit afin d'obtenir l'équilibre d'adsorption. On injecte alors 1 ml d'une solution radioactive de $^{32}PO_4$ et on réalise régulièrement des prélèvements de 1 ml dans la solution. Les comptages obtenus sont portés au *tableau I*. L'équilibre isotopique est pratiquement atteint au bout de 180 minutes.

| t(minutes) | r(ipm.ml ⁻¹) | r - r _∞ |
|------------|--------------------------|--------------------|
| 0 | 184 700 | 180 000 |
| 1 | 142 420 | 137 720 |
| 2 | 96 420 | 91 720 |
| 3 | 68 390 | 63 690 |
| 4 | 47 490 | 42 790 |
| 5 | 35 000 | 30 300 |
| 7 | 21 200 | 16 500 |
| 10 | 10 700 | 6 000 |
| 180 | 4 700 | 0 |

Tableau I - Cinétique de dilution isotopique dans un système solution de phosphate-résine anionique.

Les valeurs de $r - r_{\infty}$ portées en fonction de t sur un graphique en coordonnées semi-logarithmiques (Figure 2) sont alignées sur une droite de pente g ce qui montre que ce système est à deux compartiments, l'un étant la solution et l'autre l'ensemble des ions adsorbés sur la résine. La pente est, soit mesurée directement sur le graphique, soit calculée à partir de 2 couples $(r_n - t_n, r_{n+1} - t_{n+1})$ quelconques de points expérimentaux en utilisant la formule :

$$\text{Log} \left(\frac{r_n - r_{\infty}}{r_{n+1} - r_{\infty}} \right) = g (t_{n+1} - t_n)$$

déduite de l'équation (10).

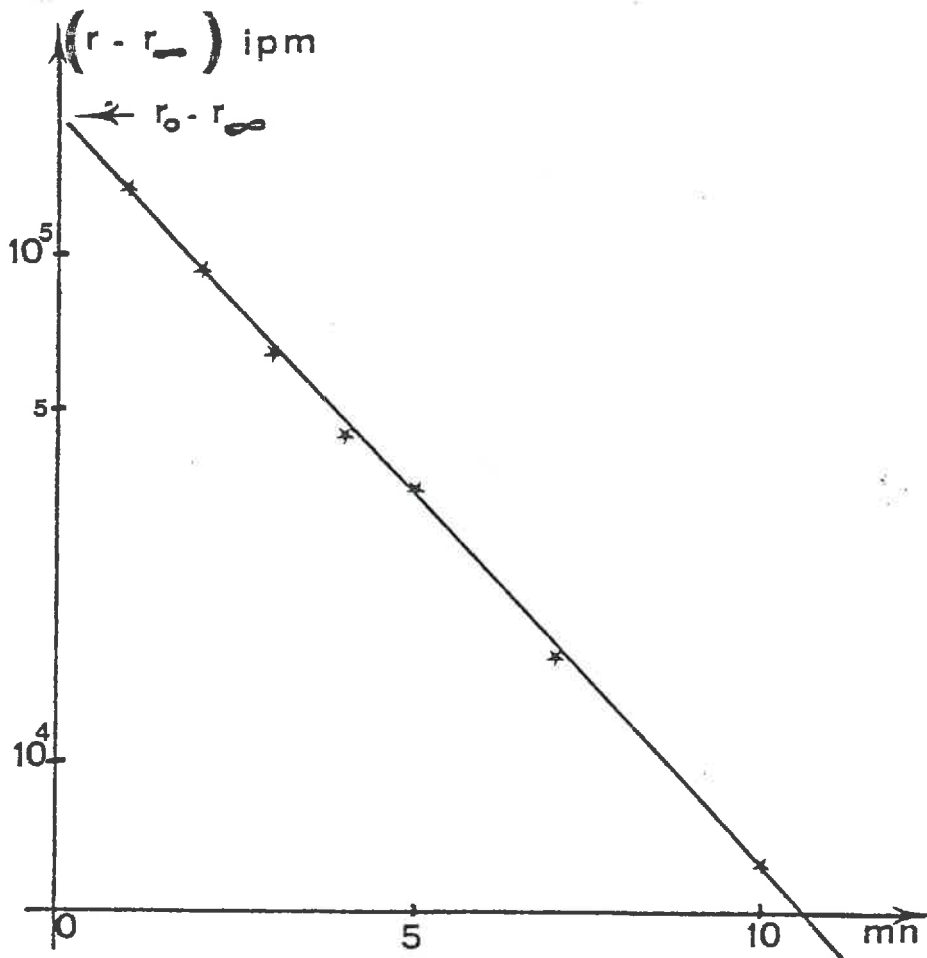


Figure 2 - Dilution isotopique d'ions $^{32}\text{PO}_4^{---}$ dans un système solution-résine 2 x 8.

Dans cet exemple on obtient $g = 0,15 \text{ mn}^{-1}$. Sachant que αV_A et βV_B , quantités de phosphore présentes dans l'un ou l'autre compartiment, peuvent être déterminées à partir du dosage du phosphore en solution et du rapport r_0/r_∞ , soit :

$$\alpha V_A = 12,7 \text{ } \mu\text{gP}$$

d'où $\beta V_B = 487,3 \text{ } \mu\text{gP}$

On en déduit :

$$f = 1,83 \text{ } \mu\text{gP} \cdot \text{mn}^{-1} \text{ qui caractérise la résine dans ce milieu, et}$$

$$T = \frac{1}{g} = \frac{1}{0,15} = 6,67 \text{ mn qui caractérise l'ensemble du système étudié.}$$

2. Deux résines

Deux grammes de résine 2 x 8, 20-50 mesh, sous forme Cl^- et deux grammes de résine Bio-Rad 5, 20-50 mesh sous forme Cl^- sont agités 24 heures dans 200 ml d'une solution contenant initialement 1 mgP sous forme PO_4^{---} . On injecte 1 ml de $^{32}\text{PO}_4$ et on suit, par prélèvements successifs, l'évolution de la radioactivité de la solution. L'équilibre isotopique est constaté au bout de 24 heures. Les résultats expérimentaux sont donnés au tableau II.

| temps (minute) (1) | r (2) | $r - r_\infty$ (3) | r_∞ calculée (4) | $r - r_\infty - r_\infty$ calculée (5) |
|--------------------------|----------|-----------------------|----------------------------|--|
| 0 | 186 000 | 181 300 | 94 000 | 87 300 |
| 1 | 159 750 | 155 050 | 88 000 | 67 050 |
| 2 | 133 720 | 129 020 | 84 000 | 45 020 |
| 3 | 115 200 | 110 500 | 79 000 | 31 500 |
| 4 | 100 920 | 96 220 | 74 000 | 22 220 |
| 5 | 91 250 | 86 550 | 70 000 | 16 550 |
| 7 | 75 200 | 70 500 | 62 000 | 8 500 |
| 10 | 59 800 | 55 100 | 52 000 | 3 100 |
| 15 | 44 620 | 39 920 | | |
| 20 | 34 800 | 30 100 | | |
| 25 | 27 000 | 22 300 | | |
| 30 | 21 100 | 16 400 | | |
| 1440 | 4 700 | | | |

Tableau II - Cinétique de dilution isotopique d'ions $^{32}\text{PO}_4^{---}$ en présence de deux résines anioniques.

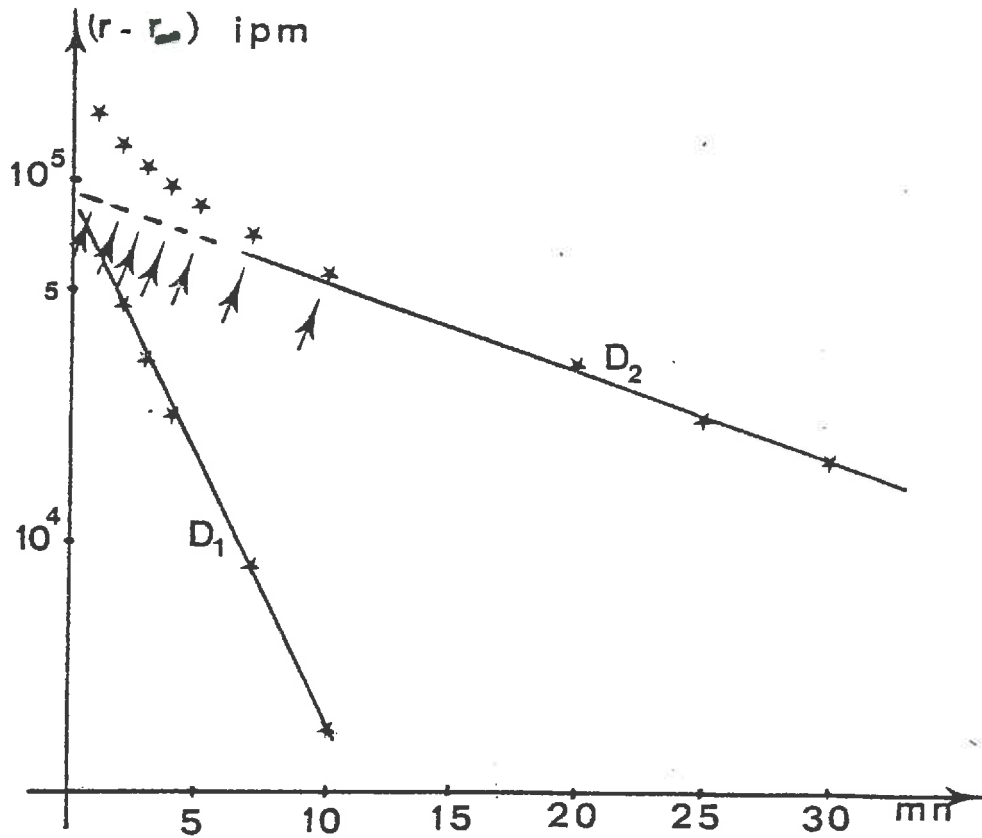


Figure 4 - Décomposition d'une cinétique de dilution isotopique en une somme d'exponentielles.

Les résultats expérimentaux sont traités comme suit :

On calcule pour chaque temps de mesure la valeur $r - r_{\infty}$ que l'on reporte sur un graphique en coordonnées semi-logarithmique (*figure 4*). En partant des durées d'échange les plus longues on aligne (à la main ou par calcul sur ordinateur) le maximum de points et en l'occurrence dans notre cas ceux correspondant aux temps 30, 25, 20, 15 minutes.

La pente de cette droite D_2 a pour valeur g_2 . On retranche alors aux valeurs des points non alignés celles obtenues par extrapolation de la droite D_2 aux temps considérés. Il s'agit des données " r_∞ calculée" du *tableau II*. Les points ainsi déduits s'alignent sur la droite D_1 de pente g_1 .

La justification de cette façon de procéder repose sur la remarque suivante :

Pour les derniers points expérimentaux, les échanges les plus lents seuls existent, les compartiments à échanges rapides étant en équilibre. C'est pourquoi on commence par mesurer les plus lents. Le fait qu'à partir d'une certaine valeur les points calculés colonne 3 ne s'alignent plus sur une droite signifie que l'effet des échanges plus rapides n'est plus négligeable. Leur détermination repose sur la prise en compte de la radioactivité transférée dans le pool le moins accessible même pour les durées d'échanges courtes ; c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de soustraire non r_∞ mais un r_∞ calculé qui aurait été celui observé en l'absence des échanges lents. On détermine ainsi de proche en proche les caractéristiques des divers compartiments.

L'ensemble des points expérimentaux se plaçant sur deux droites dans une représentation graphique semi-logarithmique, on en déduit que :

. l'équation de la cinétique de dilution isotopique est de la forme :

$$\frac{r}{r_0} = H_1 e^{-g_1 t} + H_2 e^{-g_2 t} + \frac{r_\infty}{r_0}$$

. le système est à trois compartiments.

Le calcul des flux d'échange entre les deux résines et la solution n'a pas pu être exécuté parce qu'il n'a pas été possible de connaître pour l'une quelconque des résines sa cinétique de prise du traceur, aucun moyen simple ne permettant dans cette expérience de séparer ces résines en cours de manipulations.

Cet exemple met en relief la difficulté d'utilisation de la méthode compartimentale dès que le nombre de compartiments est supérieur à 2 et à fortiori 3, 4 ou davantage.

VI - RAPPEL DE QUELQUES CONDITIONS D'UTILISATION DES TRACEURS

Ces conditions sont en réalité des contraintes importantes que les possibilités expérimentales ne permettent pas toujours de respecter et nombre de résultats relatifs au phosphore du sol, obtenus en faisant appel au $^{32}\text{PO}_4$, sont de ce fait discutables ; celles qui semblent les plus utiles pour notre étude sont rappelées ici.

A. Maintien de l'état stationnaire du système

La formule (5) $M_x = M_e \left(\frac{S_a}{S_b} - 1 \right)$

indique que la quantité M_x est connue quelle que soit M_e . Ce fait a trop souvent poussé, en raison de l'aptitude du sol et des composés phosphatés en général à absorber les ions phosphate, les agronomes utilisateurs de $^{32}\text{PO}_4$ à employer des quantités d'entraîneur massives, et en général supérieures à celles en solution, pour réaliser un dosage aisé de S_b . Ce faisant, l'état stationnaire peut être profondément perturbé et les données obtenues semblent en contradiction avec la théorie (MEKHAËL, 1965 ; FARDEAU, 1968 ; IPINMIDUM, 1973) puisque les quantités calculées M_x varient avec celles de l'entraîneur apporté.

Pour éviter ces difficultés il est nécessaire que :

- 1°) La quantité de traceur, avec parfois son inévitable entraîneur, reste négligeable par rapport à la quantité du même élément dans le pool qui le reçoit.
- 2°) Les fractions soustraites pour les mesures restent faibles par rapport au volume total du système.

B. Mesures des radioactivités spécifiques

- 1°) Le traceur doit être chimiquement et radiochimiquement pur.
- 2°) La mesure de la R.A.S. de l'élément dans les prélèvements doit parfois comporter des séparations physiques ou chimiques préalables qui permettront de rapporter les déterminations à un composé unique originaire d'un seul compartiment.

C. Rapidité d'intervention

Le principe général est que la variation de R.A.S. du milieu étudié doit rester faible durant l'intervention exécutée pour prélever l'échantillon où sera mesurée la R.A.S.. Il en résulte, par exemple, que le traceur doit être introduit très rapidement en un point précis de façon à "marquer" au temps zéro un seul compartiment.

Cette liste de recommandations n'est pas limitative, mais elle représente quelques unes des difficultés qu'il a fallu résoudre avant d'analyser les mécanismes de la dilution isotopique des ions PO_4 dans les systèmes solide-solution.

VII - APPLICATION A LA DETERMINATION DES CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE DANS UN SYSTEME HETEROGENE SOLIDE-SOLUTION

L'obtention de résultats facilement analysables repose sur le respect rigoureux du plus grand nombre possible des contraintes imposées par la théorie de l'emploi des traceurs.

A. Conditions générales

Trois points ont particulièrement retenu notre attention.

1. Apport d'entraîneur et maintien de l'état stationnaire

L'idée directrice consiste à effectuer l'injection de traceur dans des conditions qui ne perturberont absolument pas l'état du système. Chaque solution de sol et plus généralement d'un solide étant un cas particulier compte tenu du pH, de la force ionique, des cations, etc ..., la technique consiste à utiliser la solution elle-même comme entraîneur pour le traceur (FARDEAU et MARINI, 1968). Pour cela il suffit de préparer dans des conditions identiques à celles où seront réalisées les cinétiques de dilution isotopique, un mélange solide-solution et à en extraire, par centrifugation et/ou filtration sur membrane à pores calibrés, la solution en équilibre avec le solide. C'est à cette solution qu'est ajouté le $^{32}PO_4$ sans entraîneur. Il reste alors à injecter dans le système solide-solution un volume connu mais limité de cette solution radioactive.

Notons ici qu'un tel protocole ne peut être appliqué lorsque l'isotope est produit avec des quantités importantes d'entraîneur comme c'est le cas pour ^{59}Fe ou ^{65}Zn .

2. Rapidité des prélèvements dans les suspensions

Deux techniques ont été longtemps utilisées pour obtenir la solution du sol afin d'en mesurer la radioactivité spécifique : la centrifugation et/ou la filtration sur papier. Tant que l'objectif est la mesure d'une valeur d'équilibre, le problème de la rapidité ne se pose pas. Par contre toute étude cinétique impose que la vitesse du prélèvement soit très supérieure à celle de la variation de la R.A.S.. Une centrifugation efficace nécessite au moins 20 minutes. C'est pourquoi nous lui avons substitué la filtration sous pression (manuelle) sur filtres à pores calibrés. La prise d'une partie aliquote du mélange puis sa filtration ne demande au total que 10 secondes.

3. Mesure des R.A.S. des solutions

Cette détermination repose sur deux mesures qui concernent l'une l'élément radioactif, l'autre l'élément stable, les deux éléments devant se trouver sous la même forme chimique. Dans tous les cas étudiés ici la radioactivité est injectée sous forme de $^{32}\text{PO}_4^{---}$ dans la solution du solide. La détermination de la R.A.S. ayant lieu sur la solution, il résulte que l'on ne doit mesurer que des ions $^{32}\text{PO}_4^{---}$ et $^{31}\text{PO}_4^{---}$ en éliminant toute autre forme chimique. Il n'existe pas de technique générale, simple et rapide. Chaque problème doit faire l'objet d'un examen particulier. On propose ici plusieurs possibilités qui ont été adoptées à différentes phases du travail. Lorsque le solide est un phosphate de type $\text{PO}_4\text{-X}$ et que les particules sont grosses, on sépare le solide de sa solution par filtration sur membranes à pores de $0,2 \mu$ de diamètre ; lorsque les particules sont inférieures à cette dimension on fait appel à des membranes à pores de $0,025 \mu$ ou $0,01 \mu$.

Le problème est beaucoup plus complexe dans le cas des solutions de sol. C'est pourquoi il a paru nécessaire de le détailler ici en précisant les diverses techniques analytiques utilisées.

a) Techniques analytiques possibles

α) Mesure de radioactivité

Elles sont réalisées en routine :

. Par détection GEIGER-MULLER sur coupelles,

- . Par scintillation liquide avec contrôle du quenching,
- . Par effet Cerenkov (TORBEN CLAUSEN, 1968) mesuré dans un compteur à scintillation liquide mais sans solution scintillante.

β) Dosage des ions PO_4 en solution

Quatre méthodes, deux à froid et deux à chaud, ont été étudiées systématiquement :

- . Celle de PONS et GUTHRIE (1946), qui associe extraction et dosage, où le phosphomolybdate est extrait dans l'isobutanol puis réduit par le chlorure stanneux ;
- . Celle de MATT K. JOHN (1970) où le phosphomolybdate est réduit par l'acide ascorbique en présence de tartrate d'antimoine et de potassium.;
- . Celle de FOGG et WILKINSON (1957) où la réduction se passe à ébullition avec de l'acide ascorbique ;
- . Enfin, celle utilisée par MARINI (1965) dans laquelle le réducteur est du sulfate d'hydrazine à chaud.

Les protocoles précis se trouvent en *Annexe II*.

γ) Extraction des ions phosphate et séparation de la solution du sol

Dans notre protocole l'extraction est faite à l'eau. La séparation de la phase solide de la phase liquide appelée ici "solution du sol" est obtenue avec des membranes filtrantes calibrées à 0,2 ou 0,01 micron pour connaître les concentrations radioactives et par centrifugation plus ou moins énergique (30 000 à 120 000 g) pour les dosages. Il faut insister ici sur le fait que, sauf pour les sols riches pour lesquels il suffit d'un volume de solution très limité pour réussir le dosage des ions phosphate, il n'est pas possible d'utiliser une unique technique pour obtenir la solution ; la centrifugation, aux fortes accélérations, demande des durées d'échanges supérieures à 100 minutes ce qui fait perdre tout l'intérêt de cette technique rapide et la filtration sur membranes ne permet pas d'obtenir pour la très grande majorité des sols des quantités suffisantes pour les dosages. Il était donc important de comparer l'efficacité de ces divers modes d'approches vis-à-vis du problème posé.

b) Résultats et discussion sur les techniques analytiques

α) Radioactivité

Le rendement des comptages sur coupelles par dispositif GEIGER-MULLER ne dépasse pas 40 % mais surtout ne permet pas de réaliser facilement des corrections d'auto-absorption lorsque la charge en sel varie.

La méthode par scintillation liquide est actuellement la plus précise à la condition expresse de contrôler pour chaque échantillon le niveau de quenching. On présente *figure 5* une courbe Rendement-Quenching déterminée par étalonnage externe pour un mélange de 1 ml de solution aqueuse de ^{32}P et 10 ml de solution scintillante de type prêt à l'emploi tel que Lumagel ou Unisolve I.

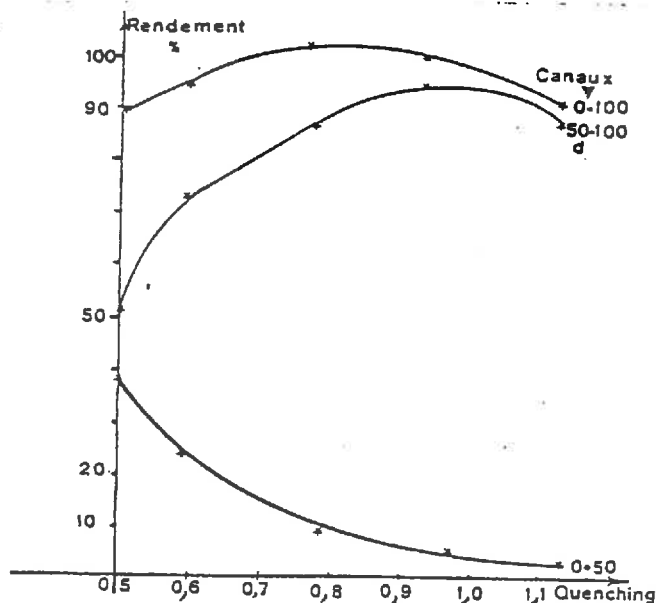


Figure 5 - Courbe de Rendement-Quenching : ^{32}P et solution scintillante prête à l'emploi.

Cette courbe qui diffère largement de celles généralement présentées dans la littérature (SIMONET et ORIA, 1980) montre que dans ces milieux les photons les plus énergétiques échappent à la détection.

Il est séduisant de réduire le coût financier des comptages en bénéficiant de l'effet Cerenkov ce qui, pour le ^{32}P , est obtenu en remplaçant la solution scintillante par un volume égal d'eau. Cependant cette possibilité analytique doit être réservée aux cas où l'on a la certitude de la constance du niveau de quenching des divers échantillons, les étalons externes, sur les dispositifs actuels, n'étant pas en mesure dans la zone d'énergie correspondant à l'effet Cerenkov d'apprécier de faibles variations du quenching provoquant de fortes variations du rendement.

β) Dosage des ions phosphate en solution

Cette phase analytique est le problème majeur dès que la quantité de phosphore à doser dans l'échantillon est inférieure à 5 μg . Le choix de la méthode doit tenir compte de deux facteurs : la sensibilité et l'existence d'interférences "positives" avec des constituants des extraits aqueux de sol. Il n'existe pas de référence bibliographique spécifique à ce second point pour lequel nous présentons les difficultés que nous avons rencontrées et analysées. Elles concernent la présence de composés organiques du phosphore tel que la phytine, de silice et de particules inférieures à 0,2 micron ne collant pas au culot de centrifugation à 30 000 g.

Phosphore organique

La phytine est dosée comme les ions phosphate par les techniques à chaud mais ne l'est pas par les méthodes à froid ; par contre on ne peut rien dire sur le comportement des formes non identifiées du phosphore organique qui représentent 30 % du phosphore organique total (FARES, 1976). Cependant en faisant l'hypothèse que la matière organique extraite à l'eau conserve les rapports C/N/P de la matière organique globale des sols et qui sont voisins de 100/10/1, on peut estimer, à partir du dosage du carbone hydrosoluble, que la quantité de P ainsi extraite ne dépasse par 1 ppm.

Silice

Des dosages par absorption atomique avec un four graphite utilisé dans les conditions suivantes : séchage 100° - 30 s, destruction de la matrice 1300° - 30 s, atomisation 2700° - 10 s, montrent que sur 400 échantillons les quantités de silice extraites dans l'eau varient de 80 à 2 000 μg par g de sol.

Pour les quatre méthodes citées, des courbes d'étalonnage du phosphore ont été établies en présence de 300, 500 et 1 000 µg de Si. La *figure 6* illustre les résultats pour la méthode MATT K. JOHN, le parcours optique des cuves étant de 10 cm et la longueur d'onde de 750 nm.

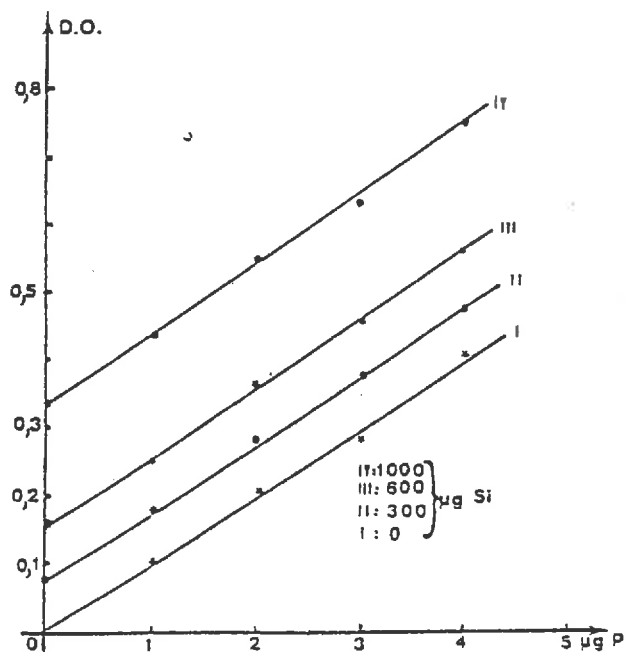


Figure 6 - Interférence Si - P.

Le même travail effectué avec les trois autres méthodes autorise à calculer dans chaque cas un équivalent P de la silice ; c'est ce qui est fait pour 500 µg Si à la longueur d'onde de 750 nm au *tableau III*.

| METHODE | MATT.K. J. | PONS et G. | FOGG et W. | MARINI |
|-----------------|------------|--|------------|--------|
| Equiva. µg.P | 1,25 | 0,60 à 1 (selon temps de réaction) | 0,5 | 0,22 |

Tableau III - Equivalent P de 500 µg Si.

Certes l'interférence silice paraît faible ce qui a fait écrire à de nombreux auteurs qu'elle n'avait pas à être prise en considération. En fait il est fréquent de trouver des sols pauvres en phosphore où l'effet silice sur les dosages sera supérieur à celui du phosphore ; il sera nécessaire d'en tenir compte.

. Particules en suspension

Dans le cas des sols pauvres on est amené à utiliser le volume maximal de solution de sol pour les dosages. Il arrive alors parfois qu'en présence de ces solutions séparées soit par centrifugation à 30 000 g soit par filtration à 0,2 micron et dont la densité optique par rapport à l'eau dans la zone 600-800 nm est pratiquement nulle, il se forme, après l'addition du réactif acide de dosage du phosphore, un léger précipité colloïdal. Sa présence est facilement détectée par spectrophotométrie puisqu'il absorbe de manière sensiblement constante entre 570 et 750 nm alors que le phosphomolybdate réduit de couleur bleue n'absorbe pas à 570 nm. Une recherche non exhaustive par absorption atomique sans flamme permet de constater dans le précipité la présence de silice, de fer et d'aluminium et l'absence de calcium, magnésium et potassium. L'erreur commise sur le résultat du dosage de phosphore *ne nous paraît pas quantifiable*. En effet, le flocculat :

- . accroît la densité optique du milieu,
- . favorise la réduction du molybdène dont la densité optique est loin d'être nulle à 750 nm,
- . absorbe une fraction du phosphomolybdate réduit.

Il s'agit selon nous de la cause majeure d'erreurs qui conduisent à une surestimation de la fertilité phosphorique des sols pauvres lorsque celle-ci est basée sur le calcul de la valeur E.

La seule solution correcte pour résoudre ce problème est d'utiliser des conditions expérimentales éliminant la formation du précipité.

. Conclusion sur les dosages d'ions PO_4 dans les solutions de sols

Il n'existe pas de technique de dosage colorimétrique des ions phosphate dans les solutions de sols utilisable sans précaution en toutes circonstances ; en effet s'il est relativement facile de tenir compte du rôle joué par le phosphore organique et la silice dont la contribution à l'erreur ne dépasse pas en général le niveau du μg P, il n'en n'est pas

de même de celui des précipités qui peuvent provoquer des erreurs atteignant 3 à 4 microgrammes. En conclusion les difficultés n'apparaissent réellement que dans le cas des sols *très pauvres* pour lesquels il est indispensable d'utiliser pour le dosage le volume de solution le plus grand possible ce qui entraîne les interférences maximales : toute mesure inférieure au microgramme doit être sérieusement vérifiée.

γ) Séparation de la solution du sol

Du fait de l'absence de technique très sélective d'extraction et/ou de dosage des ions PO_4 le mode de séparation de la solution de sol peut influencer sur :

- . sa concentration en ^{32}P puisque certains composés marqués au ^{32}P pourraient être autre chose que des ions $^{32}PO_4$,
- . sur le résultat du dosage colorimétrique en raison des interférences signalées précédemment,
- . sur la R.A.S. calculée des ions PO_4 , par voie de conséquence, cette dernière erreur pouvant conduire à observer sur les sols pauvres des valeurs E supérieures aux valeurs L selon LARSEN.

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

1°) Pour des durées d'échange inférieures à 200 minutes la quantité de ^{32}P en solution ne dépend pas de la technique choisie ce qui permet d'affirmer d'une part que les éventuels composés organiques en solution ne sont pas marqués par échange et que la R.A.S. exacte des ions PO_4 sera égale ou supérieure à celle calculée, seul étant en cause le dosage du $^{31}PO_4$.

2°) C'est avec la centrifugation à 120 000 g suivie d'une filtration à 0,2 ou 0,01 micron que la R.A.S. calculée est la plus élevée, c'est-à-dire la plus proche de sa valeur réelle. La différence avec celle obtenue par centrifugation à 30 000 g est de 5 à 10 % pour les sols riches mais atteint 300, 400, voire 500 % pour les sols pauvres si aucune correction d'interférences n'est faite.

3°) Une centrifugation à 120 000 g suivie d'une filtration à 0,2 ou 0,01 micron est plus efficace qu'une centrifugation à 30 000 g suivie d'une filtration à 0,01 micron. La différence peut atteindre 50 %. L'obtention de données correctes, qui passe par une séparation très énergique de la solution du sol que seule semble actuellement pouvoir résoudre la centrifugation au-dessus de 100 000 g, est donc tributaire des appareils disponibles au laboratoire dans le cas des sols pauvres.

s) Application et détection d'erreurs analytiques

On examine les résultats observés au cours d'une cinétique de dilution isotopique sur un échantillon témoin d'un sol à fort pouvoir fixateur et sur son homologue "enrichi" par un apport de 20 ppm P sous forme soluble.

| | r_1/R_0 | $M_1 \mu\text{g P. g}^{-1}\text{sol}$ | | |
|---------|-----------|---------------------------------------|-------------|-------------|
| | | 30 000 g sans cor. | 120 000 g | |
| | | | sans cor.Si | avec cor.Si |
| Témoin | 0,07 (T) | 0,26 (1) | 0,2 (2) | 0,15 (3) |
| Enrichi | 0,1 (E) | 0,35 | 0,35 | 0,3 (4) |

Tableau IV - Caractéristiques des cinétiques.

La représentation graphique 7 des données fait ressortir, plus clairement que le tableau IV, la présence d'erreurs liées au dosage des phosphates. Dans la partie A du graphe 7, en coordonnées logarithmiques, on a tracé $r/R_0 = f(t)$ et dans la partie B l'évolution de la R.A.S., c'est-à-dire de $\frac{r/R_0}{M_1} = f(t)$ pour les cas (1), (2), (3) et (4), M_1 étant le résultat calculé de la quantité de phosphore en solution.

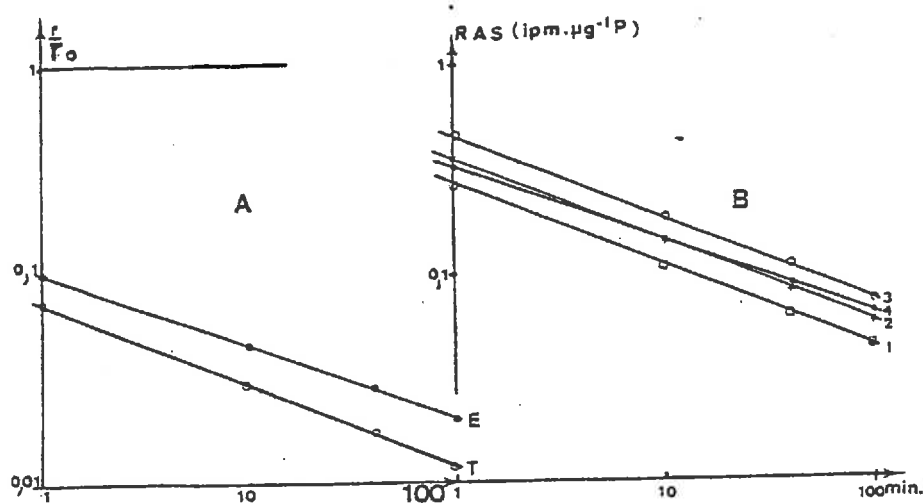


Figure 7 - Evolution des différentes R.A.S.

Des considérations théoriques sur la méthode de dilution isotopique prouvent que la position relative des courbes (1) et (2) par rapport à la droite (4) est incorrecte. En effet après ajout d'éléments échangeables dans le pool où est injecté le traceur, la R.A.S. ne peut être supérieure à ce qu'elle était avant ajout. Puisque les valeurs de r_1/R_0 et de n connues par le biais de la radioactivité ne sont pas en cause, seule la quantité M_1 dans les cas (1) et (2) doit être inexacte. Par contre les positions relatives de (3) et (4) sont compatibles, ce qui ne signifie pas pour autant que la valeur de $M_1 = 0,15 \mu\text{gP}$ soit correcte : elle est égale ou inférieure à cette valeur. Ce type d'erreurs analytiques, fréquentes pour les sols à fort pouvoir fixateur qui posent justement les problèmes de fertilisation les plus délicats, a conduit des auteurs à publier des résultats où les valeurs E des sols témoins sont supérieures à celles des échantillons enrichis (MEKHAEL et al., 1965 ; AMER et al., 1969). Une telle situation ne pouvait que faire douter de l'intérêt du ^{32}P pour définir la fertilité phosphorique des sols.

La méthode pratique, en cas de doutes, de détection d'erreurs importantes de dosage consiste donc, après avoir ajouté des phosphates en quantité suffisante pour obtenir un dosage correct, à comparer les R.A.S. des ions avant et après ajout.

B. Protocole actuel de détermination d'une cinétique de dilution isotopique dans un système solide-solution.

Dans un flacon plastique dont le volume total est de 200 ml environ, on mélange durant une nuit 13,2 g de terre tamisée à 2 mm ou moins avec 131 ml d'eau distillée. Dans cette suspension agitée à raison de 200 tours. mn^{-1} par un barreau aimanté on injecte, à un instant $t = 0$, 1 ml d'une solution de $^{32}\text{PO}_4$ sans entraîneur contenant une quantité de radioactivité R_0 comprise entre 0,1 et 1 MBq. Au moyen d'une seringue médicale plastique sans aiguille on prélève régulièrement 8 ml de suspension qui sont immédiatement filtrés sur membranes à pores de 0,2 ou 0,01 micron, le diamètre des supports étant de 25 mm pour les sols à filtration aisée et de 47 mm pour les autres. Dans les opérations de routine la filtration a lieu à 1, 10, 40 et 100 minutes. Du fait de l'extrême rapidité des échanges isotopiques dans les premiers instants le temps de filtration ne doit pas excéder 10 secondes. Il est désirable d'extraire un peu plus d'1 ml de solution mais au cas où le volume est, du fait du colmatage rapide par le sol, inférieur, il est préférable de s'en satisfaire plutôt que de poursuivre au-delà de 10 secondes. La mesure de la radioactivité r restant en solution doit toujours avoir lieu sur un volume parfaitement connu.

A l'issue du prélèvement effectué au temps $t = 100$ minutes, le mélange est centrifugé à $120\ 000\ g$ ($40\ 000\ \text{tours} \cdot \text{mn}^{-1}$ avec un rotor de $5,2\ \text{cm}$ de rayon moyen) pendant 20 minutes. Le surnageant ainsi obtenu est utilisé pour doser, par une des techniques décrites précédemment, les ions phosphate en solution.

CHAPITRE II

UTILISATION DU PHOSPHORE ³² DANS L'ETUDE DE LA FRACTION DU PHOSPHORE DU SOL ASSIMILABLE PAR LES PLANTES

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

On commence par rappeler certaines données relatives au phosphore du sol qui peuvent justifier l'utilisation du phosphore ³² en science du sol.

La teneur moyenne d'un sol en phosphore est de 1 g P.kg⁻¹ sol (COLLIER, 1945 ; TAYLOR, 1964), celle de la solution du sol en ions phosphate, seule forme du phosphore susceptible d'assurer l'alimentation des plantes (SUTTON et LARSEN, 1964), ne dépasse que rarement 0,1 mg P.kg⁻¹sol alors que celle des cendres végétales se situe vers 10 g.kg⁻¹. De ces données on déduit très simplement que le transport en masse par le courant d'eau de transpiration n'explique que 5 % environ du contenu en phosphore des récoltes. Ce constat met en évidence deux problèmes où les traceurs peuvent apporter des éléments de réponse : il existe dans le sol une réserve de phosphore assimilable qui n'est pas présente dans la solution du sol et cette réserve doit *diffuser* vers les racines afin d'y être prélevée. La méthode de dilution isotopique qui permet d'atteindre des compartiments inaccessibles par des voies directes peut aider à définir cette réserve et son marquage par du phosphore ³² est une des méthodes pour suivre sa diffusion.

Un sol de densité 1,4 dont la teneur en phosphore total est de 1 %, renferme 7 t P.ha⁻¹ dans les 50 premiers centimètres qui correspondent sensiblement à la zone procurant à la végétation herbacée 80 à 100 % de son phosphore. L'exportation annuelle par une récolte est de l'ordre de 25 kg P.ha⁻¹ (FRISSEL, 1978). Si la totalité du phosphore du sol était assimilable de manière homogène, elle permettrait de satisfaire, sans restitution et sans variation de rendement, les besoins des cultures durant plusieurs siècles. Or très rapidement, sans apport d'engrais phosphatés, les rendements et les prélèvements diminuent (MOREL, 1976 ; MATTINGLY, 1976). Cet argument met en évidence l'hétérogénéité au sein du phosphore

total. La technique développée par CHANG et JACKSON (1957), qui consiste à tenter d'extraire successivement les ions phosphate adsorbés, le phosphore lié à l'aluminium, puis au fer, puis au calcium et enfin à des constituants inclus dans des structures très stables est une des approches chimiques pour mettre en évidence l'hétérogénéité du phosphore total. L'analyse *des cinétiques de dilution isotopique* représente une seconde tentative de fractionnement supérieure en principe à la précédente dans la mesure où il était théoriquement possible de définir les relations entre les divers compartiments sans avoir besoin de les extraire du sol.

L'apport d'engrais phosphatés à un sol est la méthode la plus simple pour accroître les exportations de phosphore par les cultures. L'utilisation d'un engrais marqué peut conduire à trois types d'études. Il s'agit de :

- 1°) La mesure du coefficient d'utilisation du phosphore de l'engrais ; il ne s'agit pas dans ce cas d'une détermination par la méthode de dilution isotopique mais d'une utilisation où l'isotope joue seulement un rôle de traceur.
- 2°) L'appréciation d'une *réserve de phosphore du sol* aussi assimilable que celui de l'engrais utilisé.
- 3°) La détermination du *coefficient de diffusion* du phosphore de l'engrais vers le sol.

Ce tour d'horizon sur le phosphore du sol montre que le ^{32}P pouvait être utilisé, compte tenu des idées reçues, dans trois directions dont nous discuterons les résultats.

- 1°) Estimation d'une réserve de phosphore du sol.
- 2°) Définition de compartiments.
- 3°) Mesure de coefficients de diffusion.

I - UTILISATION DU PHOSPHORE 32 DANS LE CADRE DES CONCEPTS ADMIS

A. Estimation de la réserve du sol considérée comme un ensemble homogène

1. Valeur E

Proposée par GUNNARSON et FREDERICKSON (1951), la valeur E devait correspondre à la quantité d'ions phosphate isotopiquement diluables présents dans une suspension de sol. Elle est l'application directe de la méthode, déjà utilisée sur des systèmes plus simples par PANETH (1922) et Mc AULIFFE (1947) qui s'intéressaient aux échanges de surface, de mesure par dilution isotopique d'un compartiment supposé homogène mais inaccessible directement. Le travail expérimental consiste à injecter dans la solution d'un système sol-solution en état stationnaire une quantité R_0 de radioactivité accompagnée ou non d'une quantité M_e d'élément stable dont la R.A.S. sera $S_a = R_0/M_e$ et à mesurer ensuite dans la solution la R.A.S., S_b , des ions phosphate. La quantité E calculée par les formules :

$$E = M_e \left(\frac{S_a}{S_b} - 1 \right) \quad (20)$$

$$\text{ou} \quad E = \frac{R_0}{S_b} \quad (21)$$

selon que l'on est avec ou sans entraîneur, correspond à la quantité M_x des formules (5) et (7).

Il nous est agréable de rappeler ici le rôle de pionnier joué, tant en France qu'au niveau international, par Georges BARBIER dans l'utilisation des isotopes et plus particulièrement du phosphore 32 dans les domaines associés de la science du sol et de la nutrition minérale des plantes.

En effet dès 1952 il publiait un premier article (BARBIER G. et HUSSON C., 1952) où il faisait apparaître les difficultés d'interprétation des résultats avec isotopes liées à l'existence des échanges isotopiques entre sol, engrais et plantes : c'est-à-dire que pour lui les difficultés de la méthode sont apparues avant son intérêt. Mais rapidement il notait que ces échanges isotopiques "parasites" étaient également un moyen de définir des ions "réellement échangeables" par opposition aux ions jusqu'alors déplacés par des solutions acides, neutres ou basiques, plus ou moins concentrées.

Ses études ont d'abord porté sur le calcium en sol calcaire mais se sont très rapidement tournées vers le phosphore dans le sol (BARBIER G. et LESAIN M., 1954). C'est ainsi qu'il met en évidence le fait que la quantité d'ions mobiles définie par échange isotopique est très largement supérieure à celle prélevée au cours d'une culture annuelle.

La très faible mobilité du phosphore dans les sols lui permet d'aborder par le biais du ^{32}P les problèmes de nutrition en milieu hétérogène (BARBIER G. et LESAIN M., 1956) et il démontre, sans d'ailleurs l'avoir recherché, que l'hypothèse de FRIED et DEAN formulée en 1952 et dont il sera largement question plus loin est inexacte puisque les résultats de BARBIER montrent que le prélèvement de phosphore par les récoltes est bien plus fonction de l'activité des ions que de la quantité présente.

Mais c'est surtout dans le domaine des effets résiduels des engrais phosphatés qu'il semble avoir déployé les efforts les plus importants. Son souci était d'abord économique puisqu'il pensait avoir trouvé dans la technique de dilution isotopique une méthode pour démontrer que des apports d'engrais supérieurs aux exportations des récoltes permettraient d'accroître la quantité de réserves mobiles et que les phosphates ainsi investis n'étaient pas enterrés en pure perte. Et c'est dans cet objectif qu'il a tenté d'atteindre la limite de l'échange isotopique en utilisant des procédés physiques vigoureux tels que les dessiccations et humectations (BARBIER G. et TYSKIEWICZ E., 1954), l'ébullition (BARBIER G., FARDEAU J.C. et MARINI P., 1971) ou chimiques (BARBIER G. et HAAS ARPADNE, 1961). Nous montrerons que dans ce domaine sa vision des faits n'était pas totalement exacte.

La détermination de E continue d'être largement réalisée mais elle n'a de sens que si la valeur de S_b est indépendante de l'instant de la mesure. Or les bibliographies réalisées par JOSE (1972) et WHITE (1976) montrent que ce résultat n'est atteint qu'après des durées qui s'étalent selon les auteurs de 24 heures à 15 jours et même 3 semaines (GACHON, 1978). L'amplitude de ces variations non seulement laisse planer un doute sur le sens de la valeur E mais surtout révèle l'existence d'une cinétique de dilution isotopique c'est-à-dire l'hétérogénéité du système étudié.

2. Valeur L

La détermination de E repose sur la mesure d'une R.A.S. S_b . La difficulté, voire parfois l'impossibilité, d'effectuer un dosage précis du phosphore en solution rend parfois très douteux le calcul de S_b et par voie de conséquence celui de E. En 1952, LARSEN fait

L'hypothèse implicite, car il ne l'a jamais précisée, que dans un sol n'ayant pas reçu d'engrais depuis longtemps les plantes ne puisent leur phosphore que dans la zone où se déroule la dilution isotopique. Dès lors, le phosphore de la solution du sol ainsi que celui de la plante doivent avoir la même R.A.S.. Puisque le phosphore est beaucoup plus facile à doser dans un végétal que dans la solution du sol il devient simple de faire appel à une récolte poussant sur un sol dont on a marqué le phosphore diluable pour déterminer S_b . Ainsi, si l'on mélange de manière la plus homogène possible une quantité B de phosphore soluble de R.A.S., S_b , à un sol et que l'on analyse ensuite la récolte en déterminant la R.A.S. du phosphore des plantes, S_{p1} , la quantité de phosphore labile du sol, L, est définie par la relation :

$$L = B \left(\frac{S_b}{S_{p1}} - 1 \right) \quad (22)$$

Comme pour la mesure de E, et contrairement à l'hypothèse de l'existence d'un pool homogène unique, S_b décroît au cours des coupes successives. La relation $S_b = f(t)$ est complexe car elle est liée d'une part à la cinétique de dilution isotopique des ions phosphate dans le sol et d'autre part à la vitesse d'épuisement du pool assimilable qui conditionne la vitesse de son renouvellement (GACHON, 1980).

3. Valeur "A" selon FRIED et DEAN

Cette technique est trop fréquemment confondue avec la méthode LARSEN. Certes elles font toutes deux appel à du phosphore 32 enfoui dans le sol et à des plantes pour analyser la composition isotopique du phosphore, mais elles sont fondamentalement différentes. Chez LARSEN, du moins dans l'esprit, la dilution isotopique s'effectue dans le sol, la plante étant un simple révélateur. Chez FRIED, le mélange isotopique a lieu dans la plante et non dans le sol comme nous allons le montrer.

Explicitée pour la première fois en 1952 par FRIED et DEAN, cette méthode découle des recherches de DEAN (1947), NELSON (1947) et FRIED (1949) portant sur la mesure directe du coefficient d'utilisation du phosphore de divers engrais marqués au ^{32}P .

En présence d'un engrais la plante prélève le phosphore qui lui est nécessaire, d'une part dans la fraction la plus utilisable du sol, d'autre part dans l'engrais phosphaté. La détermination de la valeur A, quantité de phosphore *assimilable du sol selon FRIED*, repose sur l'hypothèse suivante : réserves phosphatées assimilables du sol et phosphore de l'engrais ont la même disponibilité pour les cultures et les plantes prélèvent dans ces deux sources, qui doivent rester distinctes, en fonction des quantités présentes dans l'une et dans l'autre.

Soit B la quantité de phosphore de l'engrais et B** sa radioactivité. Sa R.A.S. est $S_B = \frac{B^{**}}{B}$.

Soit A la réserve assimilable du sol. Une récolte va prélever une quantité q de phosphore dont la quantité a proviendra de A et la quantité b de B ; elle prélève également une radioactivité b** associée à b. Il en résulte que l'activité spécifique du phosphore de la plante aura pour valeur :

$$S_{pl} = \frac{b^{**}}{q} = \frac{b^{**}}{a + b} \quad (23)$$

Le phosphore présent dans la plante et originaire de l'engrais a la même R.A.S. que celui de l'engrais, ce qui s'écrit :

$$\frac{b^{**}}{b} = \frac{B^{**}}{B} \quad (24)$$

D'autre part le coefficient d'utilisation K du phosphore de l'engrais par la plante, a pour valeur :

$$K = \frac{b^{**}}{B^{**}}$$

La combinaison de (23), (24) et (25) donne :

$$a = q - \frac{b^{**}}{B^{**}} \cdot B$$

FRIED et DEAN faisant l'hypothèse que les coefficients d'utilisation par la récolte du phosphore de l'engrais et de la fraction assimilable du sol sont les mêmes, écrivent :

$$a = K A$$

On obtient alors :

$$A = B \left(\frac{\frac{B^{**}}{B}}{\frac{b^{**}}{a + b}} - 1 \right) = B \left(\frac{S_B}{S_{pl}} - 1 \right) \quad (26)$$

Certes on retrouve la formule générale de dilution isotopique, permettant la mesure de la quantité A inconnue en apportant une quantité B de R.A.S. S_b , identique à celle de LARSEN (22). Mais selon FRIED la source "phosphore engrais marqué" doit rester distincte, par localisation en particulier, de la source "phosphore sol" : c'est la plante qui, en puisant dans ces deux sources, réalise le mélange isotopique à la différence des méthodes de la valeur E ou de la valeur L où le mélange isotopique est réalisé avant le prélèvement. Nous n'étudierons donc pas dans le cadre de ce document les problèmes posés par la signification d'une valeur A selon FRIED et DEAN ; elle avait d'ailleurs été partiellement analysé antérieurement (FARDEAU et GUIRAUD, 1972).

4. En résumé :

On constate que la tentative de définir par la méthode de dilution isotopique la présence d'une réserve assimilable homogène conduit, du fait de l'existence des cinétiques de dilution isotopique, à conclure que la réserve est hétérogène.

B. Analyse compartimentale

Si au cours d'une détermination de valeur E d'un système sol-solution, au lieu d'effectuer une unique mesure de S_b après une durée fixée a priori, on en réalise plusieurs, on observe une évolution. Dès 1952, BARBIER notait l'intérêt de l'étude de cette cinétique mais son souci majeur demeurerait l'obtention de la valeur limite de S_b . SAETZ (1954), TALIBUDEEN (1958) et ARAMBARRI (1959) en observant les courbes, mais sans poser d'équation, ont conclu que le phosphore isotopiquement échangeable du sol était distribué dans trois compartiments de mobilité distincte.

ULRICH (1962) décrit le phénomène par une exponentielle unique et calcule les flux d'échanges entre les deux compartiments dont l'un est la solution du sol. Par la suite, des résultats expérimentaux plus nombreux, plus variés et plus précis ont permis de constater qu'une exponentielle unique ne suffisait pas à rendre compte des données expérimentales. On est alors passé à une somme de deux ou trois exponentielles (VAIDYANATHAN, 1968 ; LI, 1972 ; KUKURA, 1973 ; KOTZE, 1973 ; ABEDI et TALIBUDEEN, 1974 ; DE BUSSETI, 1977). On signale à cette occasion une utilisation erronée, mais assez généralisée, de la technique compartimentale. Ainsi pour ABEDI et TALIBUDEEN (1974) le phosphore mobile du sol serait constitué par trois pools : le premier est la solution du sol, le second qui correspondrait aux formes d'ions phosphate situées sur les faces externes (sans autre précision) des particules de sol, est défini par la quantité isotopiquement diluée en 24 heures et le troisième qui

représenterait des ions situés sur des surfaces internes, est la quantité isotopiquement diluée entre 24 heures et 6 jours. Cette modélisation inspirée de la théorie compartimentale est incorrecte puisqu'un pool n'est jamais défini comme une quantité d'éléments échangés entre deux instants précis.

A ce type d'étude il faut rapprocher celles où le fractionnement chimique selon CHANG et JACKSON (1957) est superposé aux déterminations par dilution isotopique (VOLK et al., 1963 ; TANDON et KURTZ, 1968). Les résultats obtenus montrent que des fractions que l'on avait considéré par le passé comme parfaitement fixées et stables se marquent en fait très rapidement au phosphore au cours des expériences d'échanges isotopiques.

En résumé, l'emploi de l'analyse compartimentale n'a pas permis de mettre en évidence des pools clairement localisés, l'accroissement de la précision des résultats ayant pour première conséquence d'accroître le nombre de pools ainsi calculés.

C. Etude de la diffusion des ions phosphate dans les sols

Indépendamment des chercheurs qui tentent de modéliser la distribution du phosphore dans le sol à partir des données expérimentales relatives au transfert de radioactivité entre le sol et la solution, certains utilisent ces mêmes données expérimentales pour calculer des coefficients de diffusion des ions PO_4^{--} dans la fraction solide du sol.

1. Equations générales de la diffusion

FICK (1855) a proposé d'admettre que le flux, J, d'une substance dans une direction x est proportionnel à son gradient dans cette direction, soit :

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (27)$$

Telle est la première loi de FICK. La constante D est le coefficient de diffusion ; il a les dimensions du carré d'une longueur divisé par un temps. Cette formule est en fait celle que FOURIER avait donnée en 1822 lorsqu'il étudiait les transferts de chaleur dans les solides homogènes. Il est important de signaler que la formule (27) n'est valable que si le milieu est *isotrope*. On voit déjà combien cette condition est contraignante et a priori difficile à imaginer dans le cas d'un sol constitué de particules extrêmement diverses tant au plan chimique qu'au plan physique.

De cette première relation on déduit la seconde loi de FICK :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (28)$$

$$\text{ou} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (29)$$

utilisable selon que D est indépendant (28) ou non (29) de la concentration C et qui montre que la solution de cette équation dépend des conditions initiales et des conditions aux limites qui sont créées par l'expérimentateur.

2. Equations particulières

On recherche généralement des conditions conduisant à des solutions simples. Néanmoins la diversité des protocoles de mesures conduit à l'existence d'un grand nombre de solutions mathématiques dont on peut trouver certains exemples dans ADDA et PHILIBERT (1966) et CRANK (1975), la majorité d'entre elles provenant en fait des études de la diffusion de la chaleur dans les *milieux homogènes* (CARSLAW et JAEGER, 1959).

On rappelle ici une des solutions les plus simples permettant des mesures de coefficients de diffusion dans les solides utilisée en métallurgie. On réalise sur un métal A un dépôt mince radioactif A²² en quantité M. Si les conditions initiales sont telles que pour t = 0, la concentration radioactive C_r en tout point x soit égale à zéro sauf en x = 0 où l'on a la quantité M, la solution de la 2ème équation de FICK est :

$$C_r = \frac{M}{2 (\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Au point x = 0, c'est-à-dire à la surface du solide, on a :

$$C_r = \frac{M}{2 (\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} = K (Dt)^{-\frac{1}{2}} \quad (30)$$

La formule (30) indique qu'à la surface du solide la quantité de radioactivité va varier en fonction de la racine carrée du temps de contact entre le solide et le radioélément. Mais cette formule n'est applicable que si la quantité totale d'élément dans le dépôt est négligeable devant la quantité d'élément dans le solide.

3. Applications à la détermination des coefficients de diffusion des phosphates dans les sols

SCHOFFIELD et GRAHAM-BRYCE (1960) semblent être les premiers à avoir abordé l'étude de l'évolution du phosphore sous l'angle de la diffusion. Ils accolent deux blocs de sol dont l'un est radioactif puis découpent en tranches minces les échantillons ainsi marqués. Alors que la formulation générale qu'ils présentent est bien celle valable pour les lames minces ils estiment que leurs résultats les conduisent à se satisfaire d'une formule simplifiée :

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = \frac{2}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} = Kt \cdot \frac{1}{L} \quad (31)$$

dans laquelle : Q est la quantité de traceur ayant diffusé au temps t à la distance L de la zone de départ,

Q_{∞} la quantité susceptible de diffuser dans un temps infini.

Cette formule a été reprise par NYE (1966), VAIDYANATHAN et al. (1966), LEWIS et QUIRK (1967), alors que GRAHAM-BRYCE signalait dès 1963 des distorsions importantes qu'il attribuait alors à l'activité microbienne.

Depuis cette époque peu de progrès ont été réalisés puisque malgré des présentations générales des processus de diffusion on ne trouve dans les articles que des utilisations faisant appel à des formules en $t^{\frac{1}{2}}$ (JURINAK et al., 1977 ; HIRA et SINGH, 1978).

Enfin il est curieux de remarquer que le très vaste article de synthèse de NYE (1979) sur la diffusion des ions dans les sols est entièrement muet sur le problème des ions PO_4 dont l'intérêt n'est pourtant pas négligeable.

II - OBSERVATIONS DES RESULTATS OBTENUS AVEC DU PHOSPHORE 32 DANS LES ETUDES SOL-SOLUTION

A côté des chercheurs qui, partant des modèles admis (pool unique, pools multiples, diffusion), tentent de définir les caractéristiques du phosphore des sols, d'autres se limitent à l'obtention des données analytiques à partir desquelles ils proposent éventuellement un mécanisme responsable du processus d'échange isotopique:

Fonctions mathématiques proposées et mécanismes associés

1. Fonction logarithmique

ATKINSON (1970) propose, sans explication du mécanisme physique, la relation :

$$\frac{x}{1-x} = \text{Log} (t + k) \quad (32)$$

dans laquelle x est la fraction de la radioactivité transférée dans le solide à l'instant t . En utilisant les symboles habituels où $R(t)$ est la radioactivité en solution à l'instant t , et R_0 celle introduite dans le système :

$$x = \frac{R_0 - R(t)}{R_0}$$

l'équation devient :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \text{Log} (k_1 t + k_2) \quad (33)$$

Dès 1972, PROBERT et LARSEN montraient sur différents sols et pour des durées suffisamment longues, qu'aucun résultat expérimental ne pouvait être représenté par une droite dans une représentation graphique semi-logarithmique, le temps étant en ordonnées logarithmiques.

2. Fonction puissance

Sa première apparition dans les études d'échange entre solide et solution semble être due à HAISSINSKY et al. (1948) qui observaient les transferts entre les métaux et leurs ions. Mais là encore l'originalité de ce type de recherche revient à HEVESY qui en 1915 a été le premier à montrer la réalité des échanges dans le système P_b/P_b (NO_3)₂.

a) Expression mathématique

En matière de composés phosphatés, EDINGTON (1965), qui analysait la stabilité des hydroxyapatites d'origine osseuse à l'aide de $^{45}\text{Ca}^{++}$ comme l'avait fait avant lui WEIKEL (1958), est probablement le premier à avoir fait appel à ce type de fonction.

Si x est la fraction de la radioactivité prélevée par la phase solide à l'instant t l'équation est de la forme générale :

$$1 - x = \left(\frac{t + \gamma}{\gamma}\right)^{-n} \quad (34)$$

où γ est une constante introduite pour que à l'instant $t = 0$, $1 - x$ soit égal à 1 et non l'infini, valeur qui conduirait à un non sens physique.

En utilisant les symboles $R(t)$ et R_0

$$\frac{R(t)}{R_0} = \left(\frac{t + \gamma}{\gamma}\right)^{-n} \quad \text{puisque } x = \frac{R_0 - R(t)}{R_0}$$

l'équation (34) devient :

$$\frac{R(t)}{R_0} = a \cdot t^{-n} \quad (35)$$

si γ est très petit devant t ce qu'EDINGTON avait toujours constaté.

C'est le même type de relation que nous avons publié sous la forme :

$$\text{Log } \frac{R(t)}{R_0} = n \text{ Log } t + \text{Log } a \quad (36)$$

pour la cinétique de dilution isotopique des ions $^{32}\text{PO}_4$ dans les systèmes sol-solution (FARDEAU et GUIRAUD, 1974 ; FARDEAU et JAPPE, 1975) puisque (36) se déduit de (35) en prenant le logarithme de chaque terme. Notons ici que dans un graphique en coordonnées logarithmiques $R(t)/R_0 = f(t)$ est une droite de pente $-n$.

Il semble intéressant de signaler ici qu'une telle équation simplifiée (35) avait été publiée dès 1950 par WIKLANDER pour l'échange des ions phosphate dans les systèmes sol-solution. Elle n'est réapparue qu'en 1972 (PROBERT et al.) sans référence à ce premier auteur ce qui montre combien un résultat scientifique risque de passer inaperçu s'il est publié hors des circuits traditionnels.

b) Examen de résultats publiés sans modélisation mathématique

Quelques publications comportent des données expérimentales montrant un accroissement de la valeur de E, quantité du phosphore isotopiquement dilué, en fonction du temps de mesure mais ne proposent aucune formulation mathématique. Pour pouvoir comparer ces résultats aux fonctions précédentes reliant $R(t)/R_0$ à t, il suffit de se souvenir, d'une part que :

$$E = \frac{R_0}{S_b}$$

et d'autre part que :

$$S_b = \frac{R(t)}{M_1}$$

d'où :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{M_1}{E}$$

M_1 désignant la quantité de phosphore en solution. L'évolution de $\frac{1}{E}$ représente donc, à un coefficient près, celle de $R(t)/R_0$.

On a représenté sur la *figure 8* en coordonnées logarithmiques des résultats cités par BLANCHET (1959), pour l'intervalle 2 minutes - 100 minutes ; BAERT (1967) pour l'intervalle 1 jour - 64 jours ; FARDEAU (1968) pour l'intervalle 30 minutes - 4 jours et ABD EL AAL (1978) pour l'intervalle 1 heure - 72 heures.

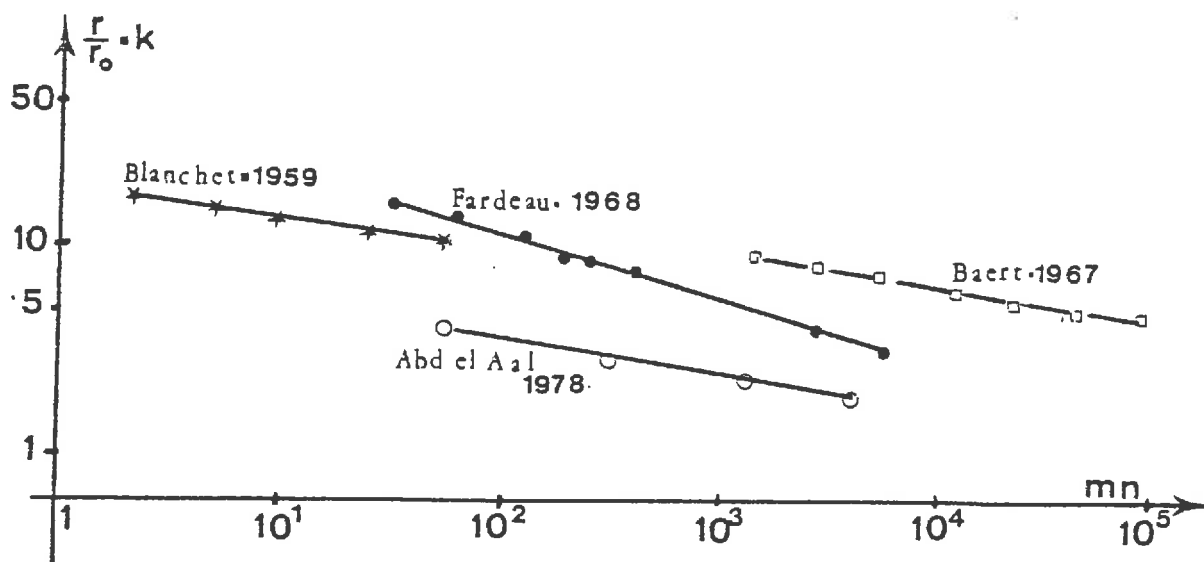


Figure 8 - Résultats extraits de la littérature.

L'observation du graphique 8 montre que tous ces résultats peuvent être correctement représentés par une équation du type :

$$\text{Log } \frac{R(t)}{R_0} = -n \text{ Log } t + \text{Log } a$$

c'est-à-dire :

$$\frac{R(t)}{R_0} = a t^{-n}$$

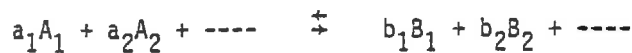
La valeur de n est de 0,16 pour BLANCHET, 0,16 pour BAERT, 0,30 pour FARDEAU et 0,19 pour ABD EL AAL.

L'intérêt de ces résultats est évident puisqu'ils montrent que les schémas traditionnels (analyse compartimentale en particulier) ne sont pas directement applicables au cas des ions phosphate du sol et que les formules de diffusion simplifiées ne sont en général pas utilisables. Les distorsions étaient suffisamment importantes pour que des chercheurs imaginent que les mécanismes en cause dans les échanges isotopiques entre solide et solution soient différents de ceux décrits et imaginés jusqu'alors.

c) Mécanismes physiques proposés

α) Réaction chimique équilibrée

La vitesse d'une réaction telle que :



peut être exprimée sous la forme :

$$-v = k \cdot (C_{A_1})^{p_1} (C_{A_2})^{p_2} \dots$$

les coefficients p_1, p_2, \dots, p_n n'ayant rien à voir avec les coefficients de l'équation stoechiométrique (EMSCHWILLER, 1951). On appelle ordre de la réaction, la somme :

$$p_1 + p_2 + \dots + p_n = m$$

La détermination de m est très simplifiée si une seule concentration varie dans le système. Ainsi, si l'on a pris la précaution de se placer en état stationnaire, seule va varier la concentration en radioactivité, $R(t)$, dans la solution ; la vitesse est de la forme :

$$-v = k \cdot R(t)^{Pi}$$

Dans le cas de la dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes solide-solution, la formulation :

$$\frac{R(t)}{R_0} = a \cdot t^{-n}$$

permet le calcul de la vitesse en fonction de $R(t)$

$$\frac{d\left(\frac{R(t)}{R_0}\right)}{dt} = -n a^{-\frac{1}{n}} \cdot R(t)^{\frac{1}{n}} + \frac{1}{n}$$

ce qui donne un ordre de réaction :

$$m = 1 + \frac{1}{n} \quad (37)$$

n étant déterminé expérimentalement et représentant la pente de la droite $\frac{R(t)}{R_0} = f(t)$ en coordonnées logarithmiques.

C'EST DONC L'EXISTENCE DE REACTIONS CHIMIQUES, DANS CE SCHEMA, QUI RENDRAIT COMPTE DU MECANISME DE DILUTION ISOTOPIQUE.

Cette explication utilisée par SHIM (1972) a été proposée par HOTZMAN (1965) qui, au cours de l'étude des apatites osseuses, a cru pouvoir identifier l'ordre de la réaction de dilution isotopique à la molécularité de la réaction chimique équilibrée puisqu'il avait trouvé $n = 10$ pour l'ion Ca^{++} et $n = 7,3$ pour l'ion PO_4^{---} alors que la formule de l'apatite est $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

β) Phénomènes de dissolution et cristallisation concomitants

Ce processus physique a été suggéré par PROBERT et LARSEN (1972). Analysant des cinétiques de dilution isotopique de PO_4 dans des apatites naturelles à destination agricole, ils ont conclu que la recristallisation était le seul mécanisme à prendre "raisonnablement" en considération. Cette conclusion n'était pas déduite directement de travaux sur la cristallisation de phosphates minéraux mais de considérations plus générales. En effet la formation de cristaux (nucléation) et la cristallisation qui lui succède généralement suivent des cinétiques dont les fonctions représentatives sont du type puissance.

L'étude de DAVIES et al. (1955) montre que la croissance des cristaux de chlorure d'argent, dans un domaine très limité de concentration ($1,3 \times 10^{-5}M$ à $1,7 \times 10^{-5}$) suit une loi d'ordre 2. O'ROURKE et al. (1955), complétant les travaux de JOHNSON et al. (1954) sur le sulfate de baryum, indiquent pour la nucléation et la croissance des cristaux des valeurs de l'exposant égales à 3. Dans une revue bibliographique importante, NANCOLLAS et PURDIE (1964) donnent les chiffres observés dans le cas de la nucléation de nombreux composés. L'important est de retenir que ce mécanisme ne se déroule que pendant un laps de temps limité et inférieur à 10^4 secondes. Par contre la croissance des cristaux autour des nucléons se poursuit sur des périodes bien plus longues. Mais dans toutes ces expériences les concentrations en éléments précipitants varient : les conditions d'état stationnaire ne sont pas respectées. C'est pourquoi EDINGTON (1955) estime qu'un processus de dissolution accompagne à tout instant celui de cristallisation pour maintenir l'état stationnaire qu'il constate dans son étude sur les hydroxyapatites naturelles biologiques.

DES DISSOLUTIONS ET CRISTALLISATIONS SIMULTANÉES DE CRISTAUX COMPLEXES
SERAIENT DANS CETTE HYPOTHESE A L'ORIGINE DE LA LOI EN t^{-n} .

γ) Déplacements au hasard

On joint aux hypothèses précédentes un modèle qui n'a que de lointains rapports avec les phosphates et les solides. Il s'agit de l'évolution de la R.A.S. du calcium dans le plasma sanguin après une injection de $^{47}Ca^{++}$, celui-ci se fixant plus ou moins rapidement dans les os et probablement dans les hydroxyapatites qu'ils contiennent. WISE et al. (1968) constatent l'existence d'une cinétique assimilable à une fonction puissance dans un intervalle compris entre 10 minutes et 150 heures. Pour ces auteurs un tel résultat ne peut être obtenu en utilisant la théorie des compartiments sensu-stricto mais résulte du passage cyclique de la radioactivité entre le plasma et une zone non-plasma pour laquelle ils précisent qu'ils ne peuvent fournir aucun contour physiologique. Ils en déduisent alors une loi de distribution des temps de cycles entre les deux zones. L'intérêt de cet exemple est qu'il illustre une des voies d'approche réalisée avec la méthode stochastique où toute évolution d'un système est traitée par une analyse de probabilité.

CERTAINS PROCESSUS DE DEPLACEMENT AU HASARD PEUVENT RENDRE COMPTE DE L'EXISTENCE D'UNE FONCTION PUISSANCE DANS LE COMPARTIMENT D'INJECTION DU TRACEUR.

δ) *Diffusion*

On se contente de rappeler ici que dans certains cas limites évoqués précédemment à propos du calcul des coefficients de diffusion, le mécanisme de diffusion peut engendrer des cinétiques en $t^{-\frac{1}{2}}$. On peut signaler ici que le seul auteur à avoir explicitement relié la détermination des coefficients de diffusion aux processus de dilution isotopique est KOTZE (1973) qui, au cours de l'analyse des résultats obtenus sur 3 phosphates naturels calciques, utilise également une formule simplifiée où apparaît encore cette fonction en $t^{\frac{1}{2}}$.

Il paraît utile de terminer cet exposé bibliographique en évoquant un travail récent, portant sur la dissolution du sulfate de strontium et de l'olivine, où se trouvent reliés dissolution, diffusion et fonction en t^{-n} (DELMAS, 1979). Cet auteur constate qu'en suivant l'évolution de la concentration en sulfate en cours de dissolution du sulfate de strontium dans l'eau pure on observe, non point une courbe en t^{-n} , mais deux courbes en t^{-n} ce qui lui permet de définir deux phases distinctes dans le processus : une serait liée à un "phénomène de surface", l'autre à la diffusion. L'intérêt de ce travail est évident dans la mesure où il prouve que différents mécanismes sont très liés et qu'à partir d'études cinétiques on est parfois capable de mettre en évidence des mécanismes différents.

III - CONCLUSIONS SUR LES UTILISATIONS DU $^{32}\text{PO}_4$ DANS L'ETUDE DES RELATIONS SOL-SOLUTION-PLANTE:

Le tour d'horizon bibliographique que nous avons effectué montre que :

1°) Le phosphore isotopiquement diluable du sol ne peut en aucun cas être considéré comme un pool homogène puisque la dilution isotopique s'y déroule selon une certaine cinétique. Il nous semble particulièrement important d'insister sur ce point, de très nombreuses publications continuant de faire référence à l'homogénéité du pool diluable des ions phosphate et tout au cours de ce document nous tenterons de présenter quelques exemples mettant directement en évidence l'hétérogénéité de distribution du phosphore 32 au sein de la fraction mobile.

2°) La cinétique, ou plus précisément son expression mathématique, n'est pas clairement définie puisque l'on trouve au moins trois formes différentes. Quoique nous n'ayons pas insisté sur ce point dans l'exposé, on peut penser que ces divergences ont principalement pour origine l'utilisation de conditions expérimentales inadaptées aux problèmes à résoudre.

3°) Une même fonction mathématique, en t^{-n} , a conduit des chercheurs à proposer au moins quatre mécanismes différents susceptibles de rendre compte du processus de dilution isotopique qui pourrait être :

- . une diffusion,
- . la présence de nombreux compartiments,
- . l'existence de réactions chimiques équilibrées,
- . un processus de dissolution et cristallisation simultanées permettant le maintien de l'état stationnaire.

On comprend aisément que devant une telle situation de nombreux agronomes aient douté et doutent encore de l'intérêt de l'emploi du phosphore 32 pour approfondir nos connaissances sur la mobilité de cet élément dans le sol.

DEUXIEME PARTIE

ECHANGE D'IONS PHOSPHATE ENTRE SOLIDE PHOSPHATÉ OU SOL ET SOLUTION

MECANISME PROBABLE ET MODELE MATHEMATIQUE PROPOSE

La connaissance du ou des mécanismes mis en jeu au cours du processus de dilution isotopique ne peut que rendre l'utilisation du ^{32}P , à des fins agronomiques, plus rationnelle et plus efficace. Les données bibliographiques précédentes montrent d'une part qu'observant ce processus les auteurs proposent des équations mathématiques différentes généralement incompatibles entre elles, et, d'autre part, qu'à partir de la fonction type puissance on envisage plusieurs mécanismes possibles. Le premier travail peut donc être de préciser dans diverses situations expérimentales quelle est la formulation mathématique la plus probable pour le compartiment solution, et ce pour des durées d'échanges assez longues.

Les rappels précédents ont montré que la connaissance de la cinétique dans un compartiment ne permet ni de décrire le système s'il est complexe, ni de préciser le mécanisme en cause.

Pour résoudre ces deux problèmes associés on pouvait envisager d'étudier soit les modifications des cinétiques provoquées par des transformations physiques ou chimiques du milieu analysé, soit l'incorporation du traceur dans la phase solide. A chaque étape expérimentale on analysera les résultats en fonction des équations et mécanismes proposés. Cette progression pouvait permettre d'éliminer de proche en proche divers équations et mécanismes pour n'en conserver qu'un seul. qu'il était alors nécessaire de vérifier directement pour aboutir à une correspondance directe entre mécanisme et équation retenue.

A ce stade de la démarche on connaît en principe l'équation régissant la cinétique de transfert entre solide et solution ; c'est-à-dire que l'on se trouve typiquement dans les circonstances d'utilisation de la méthode stochastique : en effet, on dispose d'une fonction expérimentale précise mais on ignore la constitution physique exacte de la fraction du solide où a pénétré le traceur. On peut alors définir et calculer une *constante de vitesse moyenne* du mécanisme et en déduire un *temps de séjour moyen* du traceur dans le pool d'injection, c'est-à-dire une caractéristique cinétique de l'échange isotopique *totalelement indépendante* de la période de mesure.

CHAPITRE I

EQUATION EMPIRIQUE : $\frac{R(t)}{R_0} = f(t)$ DANS LA SOLUTION

La présentation des modèles a mis en évidence la nécessité d'établir, le plus exactement possible pour toute zone concernée par un échange isotopique, la relation $R(t)/R_0/M_1 = f(t)$, R_0 étant la radioactivité totale introduite dans le système entier, $R(t)$ et M_1 étant respectivement la radioactivité et la quantité d'élément stable à l'instant t dans le compartiment étudié. Dans les mélanges en état stationnaire M_1 est constant et la relation se réduit à $R(t)/R_0 = f(t)$.

Dans l'étude des échanges entre solide et solution, le compartiment le plus accessible est celui de la solution du solide où le traceur est injecté. C'est pourquoi nous commencerons par établir cette relation pour la solution ce qui permettra de faire un choix entre les nombreuses équations trouvées dans la littérature. La multiplicité des formules proposées pouvait provenir de la diversité des matériaux utilisés. C'est pourquoi un éventail large s'imposait et les résultats présentés concernent des minéraux de complexité croissante tant au plan chimique que physique.

I - PHOSPHATES CHIMIQUEMENT DEFINIS

A. Phosphate monopotassique

1. Conditions expérimentales

On place 40 g de KH_2PO_4 cristallisé, soit 9,11 g de P, dans 100 ml d'eau. Le tout est agité 17 heures. On obtient ainsi une solution saturée contenant 3,99 g de P sous forme de cristaux de KH_2PO_4 . Après injection de $^{32}PO_4$ on détermine la radioactivité restant en solution après 1, 10, 30 et 100 minutes. Le phosphore est également dosé à chaque prélèvement.

2. Résultats et interprétations

Les résultats sont donnés au *tableau 5* et transcrits sur la *figure 9*.

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| Temps de la mesure après l'injection (minutes) | 1 | 10 | 30 | 100 |
| $\frac{R(t)}{R_0}$ | 0,92 | 0,91 | 0,92 | 0,91 |

Tableau 5 - Cinétique de dilution isotopique en présence de KH_2PO_4 en solution saturée.

Une fraction du $^{32}PO_4$ est transférée sur les cristaux de KH_2PO_4 . L'échange isotopique avec le solide est achevé avant le premier prélèvement qui est effectué après 1 minute. On est donc en droit de considérer que, puisque le transfert du $^{32}PO_4$ entre liquide et solide se déroule sans cinétique c'est-à-dire que dans la formule (7) S_b est indépendant de t , la solution et la fraction du solide qui s'est échangée font partie d'un pool unique, tous les ions de ce pool ayant même mobilité. On a affaire à un phénomène de surface caractéristique d'un constituant parfaitement cristallisé.

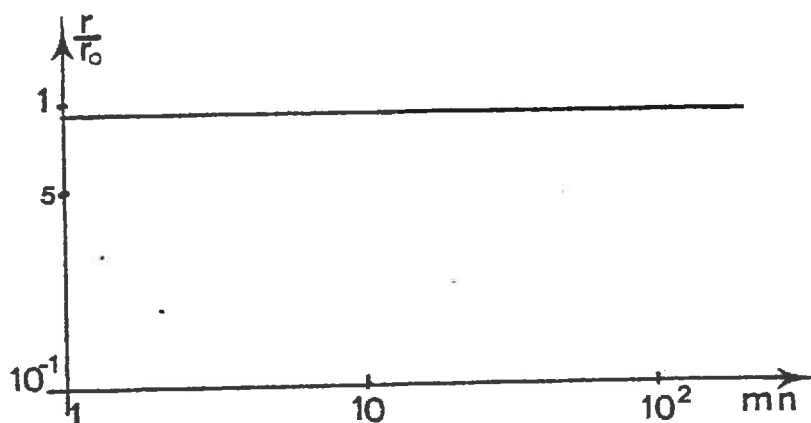


Figure 9 - Dilution isotopique en présence de KH_2PO_4 en solution saturée.

La détermination du phosphore en solution permet de connaître la quantité M_2 d'ions mobiles présents sur le solide. Il suffit pour cela d'égaliser les R.A.S. des deux fractions de ce compartiment. La quantité P dosée en solution est de 5,12 g.

Soit :
$$\frac{0,91}{5,12} = \frac{1-0,91}{M_2}$$

$$M_2 = 5,12 \left(\frac{1}{0,91} - 1 \right) = 0,48 \text{ g P}$$

ce qui représente :

$$\frac{0,487}{9,11 - 5,12} = 0,12$$

soit 12 % du phosphore de la phase solide.

B. Phosphate d'aluminium

1. Conditions expérimentales

On met en suspension 5 g de phosphate d'aluminium pur de formule globale $AlPO_4$, soit 1,27 g de P (provenance MERCK). Ce constituant est entièrement *non cristallisé*. Dans l'expérience présentée ici les prélèvements sont réalisés à 30 secondes, 1 minute, 4, 7, 10, 40 et 100 minutes, 1 jour et 8 jours.

2. Résultats

La quantité de phosphore en solution est de 7,8 mg P et les données isotopiques sont présentées au *tableau 6*.

| | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Temps après l'injection de $^{32}PO_4$ (minutes) | 0,5 | 1 | 4 | 7 | 10 | 40 | 100 | 1440 | 11520 |
| $\frac{R(t)}{R_0}$ | 0,53 | 0,50 | 0,44 | 0,43 | 0,41 | 0,37 | 0,34 | 0,28 | 0,24 |

Tableau 6 - Dilution isotopique des ions $^{32}PO_4$ dans un système $AlPO_4$ - solution.

L'allure générale du phénomène est très différente du cas précédent puisque l'échange isotopique se poursuit bien au-delà du premier prélèvement.

3. Discussion

Les résultats vont nous donner l'occasion de confronter les différentes formulations mathématiques décrites précédemment.

a) Analyse compartimentale

On rappelle que l'équation est de la forme :

$$\frac{R(t)}{R_0} = H_1 \cdot e^{-g_1 t} + H_2 \cdot e^{-g_2 t} + \dots + H_n \cdot e^{-g_n t} + H_\infty \quad (18)$$

et on utilise la méthode de décomposition présentée pour les systèmes à trois compartiments et expérimentée avec deux résines anioniques (*figure 3*).

Il faut noter ici que le terme H_∞ est la valeur de $\frac{R(t)}{R_0}$ pour $t = \infty$. En effet si $t = \infty$ tous les termes de (18) contenant le facteur $e^{-g_i \cdot t}$ sont nuls.

La première difficulté réside dans l'obtention ou l'appréciation de la valeur d'équilibre : H_∞ . L'expérience s'étant déroulée 8 jours, il est toujours possible de choisir cette dernière mesure pour H_∞ qui est alors retranchée de $R(t)/R_0$. Les valeurs obtenues sont portées sur un graphique en coordonnées semi-logarithmiques, le temps apparaissant sur l'échelle linéaire. Comme dans l'exemple des résines anioniques traitées précédemment, on aligne les points calculés en commençant par les durées d'échanges les plus longues, c'est-à-dire pour saisir les échanges les plus lents. Les calculs sont poursuivis comme pour le système à 3 compartiments et sont présentés dans le *tableau 7* et la *figure 10*. L'amplitude des durées utilisées pour l'expérience oblige à prendre 2 échelles de temps : celle de la partie inférieure du graphique correspond aux temps longs, celle de la partie supérieure aux 40 premières minutes d'échange.

On donne ici le détail de la technique utilisée. Partant de la ligne (1) du *tableau 7* on aboutit à la ligne (2). On porte les points (A), (B), (C) et (E) sur le graphe. On constate que seuls les points (A) et (B) sont susceptibles de s'aligner sur une droite D_1 . On calcule alors ce que serait aux points (C) et (E) la valeur d'équilibre si ce compartiment aux échanges les plus lents n'existait pas. On trouve alors les valeurs (C_1) et (E_1) et

suivantes. On obtient ainsi la ligne (3) du *tableau 7* qui permet le calcul de la ligne (4) fournissant les points (C₂), (E₂), (F) et (G). L'alignement des points (E₂) et (C₂) donne la droite D₂ et le travail est poursuivi pour les points (F) et (G).

La décomposition aboutit à 4 droites ce qui permettrait de conclure à l'existence de 5 compartiments en prenant en compte la solution. Mais l'examen du graphique appelle les remarques suivantes :

- En partant des durées d'échanges les plus longues, c'est-à-dire de la droite du graphe 10 et en se déplaçant vers la gauche, on constate que le troisième point calculé -(C) dans le cas présent- est *toujours* situé au-dessus de la droite passant par les deux premiers. Il en est d'ailleurs de même pour les points suivants et c'est également vrai pour les droites D₂ et D₃.

| Temps de contact (mn) | 0,5 | 1 | 4 | 7 | 10 | 40 | 100 | 1440 |
|--|-------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|
| $\frac{R(t)}{R_0}$ (1) | 0,53 | 0,50 | 0,44 | 0,43 | 0,41 | 0,37 | 0,34 | 0,28 |
| $\frac{R(t)-H_\infty}{R_0}$ (2) | 0,29 | 0,26 | 0,20 | 0,19 | 0,17 (E) | 0,13 (C) | 0,10 (B) | 0,04 (A) |
| R ₁ [∞] (3) | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,109 (E ₁) | 0,07 (C ₁) | | |
| $\frac{R(t)-H_\infty}{R_0} - R_1^\infty$ (4) | 0,18 | 0,15 | 0,09 (G) | 0,08 (F) | 0,061 (E ₂) | 0,023 (C ₂) | | |
| R ₂ [∞] (5) | 0,082 | 0,081 | 0,074 (G ₁) | 0,067 (F ₁) | | | | |
| $\frac{R(t)}{R_0} - \Sigma R_i^\infty$ (6) | 0,098 | 0,069 | 0,016 (G ₂) | 0,013 (F ₂) | | | | |
| R ₃ [∞] (7) | 0,020 | 0,019 | | | | | | |
| $\frac{R(t)}{R_0} - \Sigma R_i^\infty$ (8) | 0,078 | 0,050 | | | | | | |

Tableau 7 - Analyse compartimentale.

- Lorsque dans un intervalle déterminé on accroît le nombre de mesures on accroît d'autant le nombre de droites, c'est-à-dire le nombre de compartiments supposés exister.

DES INFORMATIONS PRECEDENTES ON DEDUIT QUE LA PHASE SOLIDE DE $AlPO_4$ EST CONSTITUEE D'UN NOMBRE INFINI DE COMPARTIMENT ET QUE CHAQUE SITE D'ECHANGE CORRESPOND A UN COMPARTIMENT, C'EST-A-DIRE QU'IL POSSEDE DES CARACTERISTIQUES PROPRES CINETIQUES DIFFERENTES DES AUTRES SITES.

L'intérêt de cette analyse compartimentale est qu'elle met en évidence l'hétérogénéité de l'ensemble isotopiquement diluable. L'existence de cette complexité oblige à passer par l'analyse stochastique dès lors que l'on cherche à découvrir des caractéristiques cinétiques du système étudié.

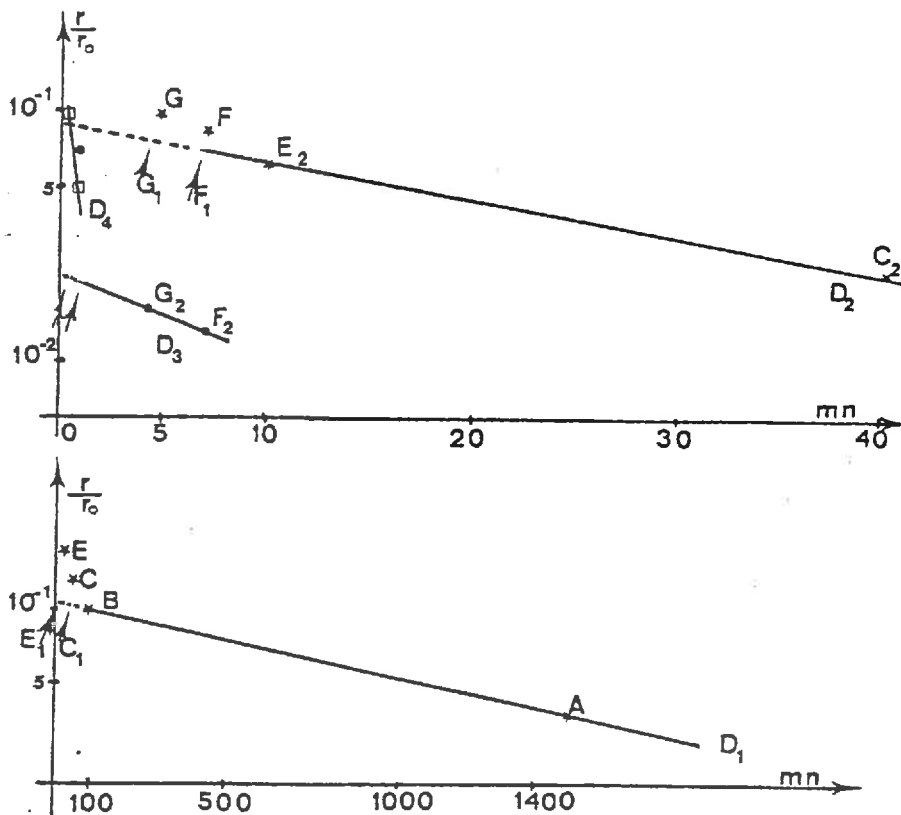


Figure 10 - Analyse compartimentale graphique dans le cas d'un système $AlPO_4$ -solution.

b) Approche stochastique

Ici on détermine, à partir des données numériques expérimentales, une fonction $R(t)/R_0 = f(t)$ pour le compartiment où a été injecté le traceur. C'est cette relation qui permet, éventuellement, de préciser les caractéristiques cinétiques du processus d'échange isotopique.

A partir des formules présentées dans la partie bibliographique, l'utilisation d'un graphe en coordonnées semi-logarithmiques, le temps étant porté sur l'échelle logarithmique, confirme que l'équation d'ATKINSON n'est pas adaptée mais que la relation simplifiée (35) d'EDINGTON (1965) équivalente à $\frac{R(t)}{R_0} = -n \text{Log } t + \text{Log } a$ semble utilisable puisque sur un graphique en coordonnées logarithmiques $\frac{R(t)}{R_0} = f(t)$ est une droite pour un intervalle de temps supérieur à 4 décades (*figure 11*). Les valeurs de a et de b les plus probables peuvent être calculées par le programme donné en annexe. Sans entrer dans les détails il faut noter cependant qu'il est utilisable pour des données obtenues à des temps quelconques.

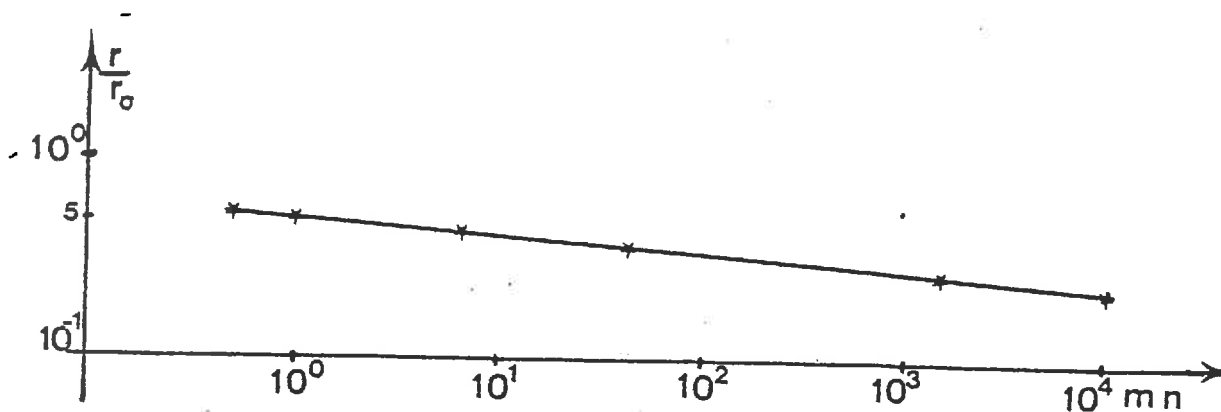


Figure 11 - Cinétique de dilution isotopique $AlPO_4$ en solution saturée.

Signalons que pour $t = 1$ on a $\text{Log } t = 0$, ce qui donne :

$$\text{Log } a = \text{Log } \frac{R_1}{R_0} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{R_1}{R_0}$$

La forme empirique de la fonction $\frac{R(t)}{R_0} = f(t)$ est alors :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} \cdot t^{-n} \quad (38)$$

R_1 étant la radioactivité présente en solution sous forme $^{32}\text{PO}_4^{---}$ à l'instant $t = 1$ minute.

Cette formule permet le calcul théorique du temps nécessaire, en faisant l'hypothèse que la dilution isotopique serait toujours contrôlée par le même mécanisme, à l'obtention d'une radioactivité spécifique homogène au sein de l'ensemble des ions phosphate. A l'équilibre, la répartition de la radioactivité entre la solution et le solide sera à l'image de celle du phosphore dans ces deux fractions. Le phosphore total est de 1270 mg, celui en solution de 7,8 mg, la valeur de R_1/R_0 de 0,5 (tableau 6) et $n = 0,08$.

Soit : $\frac{7,8}{1270} = 0,5 t^{-0,08}$, on déduit $t = 7,64 \cdot 10^{23}$ minutes, soit $t = 1,45 \cdot 10^{18}$ années.

Quoique très théorique, ce résultat laisse entrevoir que la diffusion pourrait être le mécanisme de dilution isotopique.

c) Conclusion

L'étude de la dilution isotopique sur des composés chimiquement définis permet de voir apparaître deux types différents de cinétiques :

- . La première, liée aux systèmes cristallisés, met en évidence des échanges de surface et la présence d'un pool d'ions de la phase solide aussi mobiles que les ions phosphate de la solution.
- . La seconde, liée aux systèmes colloïdaux, peut être représentée par une fonction puissance.

II - SUBSTRATS PHOSPHATÉS COMPLEXES

On a choisi des systèmes présentant un intérêt agronomique puisqu'il s'agit de résines échangeuses d'ions (BARROW and SHAW, 1977 ; SIBBESEN, 1977 ; CHRISTENSEN et al., 1980 ; BABRE et al. 1980), d'un phosphate d'aluminium naturel (ROBERTS and WHITE, 1974) et de plusieurs hydroxy- ou fluoro-apatites d'origines géographiques variées (KHASAWNEH F.E. et al. 1978).

Le premier exemple pourrait représenter ce que l'on nomme parfois des "adsorbants" du sol, le second et le troisième sont d'une part des engrais et d'autre part des formes du phosphore du sol qui apparaissent au cours des extractions par la méthode CHANG et JACKSON (1957).

A. Résines échangeuses d'ions

On se contente de rappeler ici le résultat décrit dans la première partie. Une résine anionique ayant adsorbé des ions phosphate se comporte comme UN compartiment, les valeurs de $r - r_{\infty}$ observées en solution étant alignées dans un graphe en coordonnées semi-logarithmiques (*figure 2*), ce qui correspond à une relation du type :

$$r - r_{\infty} = K.e^{-g.t}$$

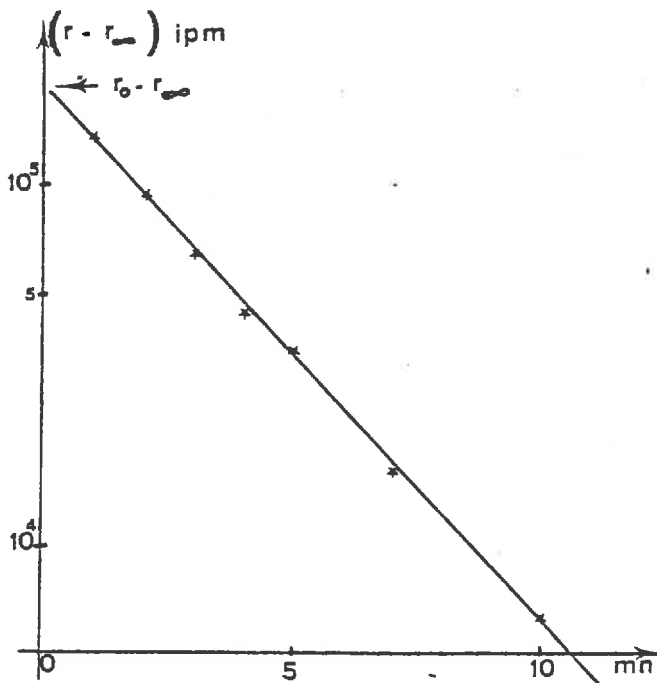


Figure 2 - Dilution isotopique dans un système à deux compartiments.

L'ensemble résine + solution est alors un système à 2 compartiments.

B. Phosphate d'aluminium naturel (Phospal)

Ce composé est originaire du SENEGAL (Région de THIES) et est fréquemment utilisé comme engrais. Il s'agit d'un minerai brut, broyé, tamisé, alumino-calcique dont les teneurs respectives en P, Al, Ca et Fe sont de 15,1 %, 17,56 %, 8,72 % et 7 %. La cinétique de dilution isotopique a été obtenue dans un système 5 g de solide - 100 ml d'eau. Toutes les données sont compatibles avec la fonction puissance précédemment décrite où $\frac{R_1}{R_0} = 0,16$ et $n = 0,29$.

C. Hydroxyapatites naturelles

Ces minéraux sont à la base de la totalité de l'industrie des phosphates et correspondaient en 1975 à une extraction mondiale de 10^8 t. Il s'agit, dans le cas idéal, de cristaux à structure hexagonale comportant un canal central où peuvent diffuser des ions (MONTEL, 1969). Les substances utilisées ici proviennent de la collection IRAT et ont été largement décrites par BINH TRUONG (1978).

Le *tableau 8* comporte quelques caractéristiques physico-chimiques de ces apatites.

| Origine | ARLI (Hte Volta) | KODJARI (Hte Volta) | RENO (Tunisie) | TAIBA (Sénégal) | TAHOUA (Niger) | TILEMSI (Mali) | TOGO (Togo) |
|-------------------|---------------------|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Apatite % | 59 | 64 | 90 | 91 | 72 | 55 | 87 |
| Quartz % | 27 | 31 | 2 | 14 | 1 | 24 | 10 |
| Amorphe % | 3 | 3 | 5 | 5 | 14 | 7 | 3 |
| P _T % | 13,4 | 13,1 | 13,2 | 15,9 | 15,1 | 12,2 | 15,4 |
| Ca _T % | 34 | 32 | 22,8 | 32,0 | 32,0 | 30,8 | 22,8 |

Tableau 8 - Apatites de diverses origines.

Les cinétiques obtenues sur 5 g de solide et 100 ml d'eau peuvent être, dans l'intervalle 1-100 minutes, représentées par une fonction puissance comme le montre l'alignement des différents points sur la *figure 12* en coordonnées logarithmiques.

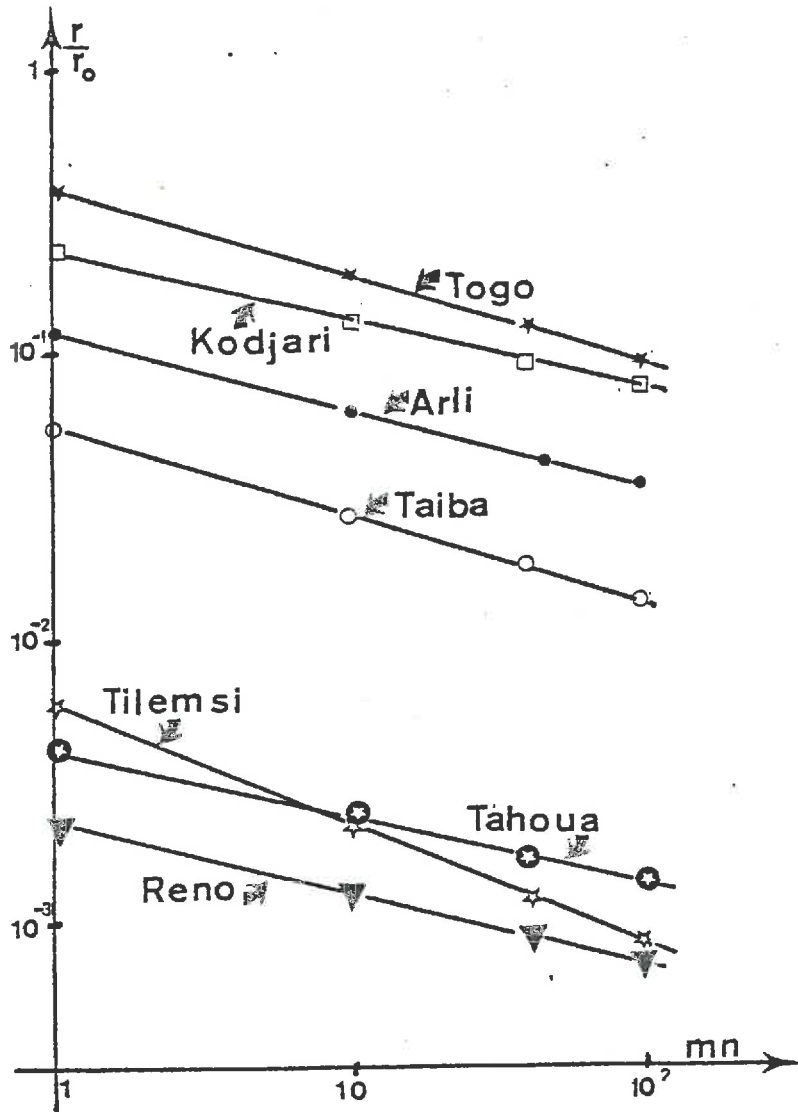


Figure 12 - Cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 pour diverses apatites naturelles.

L'ensemble des valeurs caractéristiques des diverses fonctions est donné au tableau 9.

| Origine | ARLI | KOKJARI | RENO | TAIBA | TAHOUA | TILEMSI | TOGO |
|-----------|------|---------|-------|-------|--------|---------|------|
| n | 0,26 | 0,24 | 0,35 | 0,32 | 0,29 | 0,43 | 0,25 |
| R_1/R_0 | 0,11 | 0,24 | 0,002 | 0,054 | 0,004 | 0,006 | 0,28 |

Tableau 9 - Apatites naturelles : caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique.

Ce résultat met en évidence l'identité de comportement global des apatites naturelles et des apatites biologiques telles qu'on les rencontre dans les os ou les dents (EDINGTON, 1965)

III - CONCLUSION

Les résultats observés sur des systèmes simples obéissent à 3 représentations mathématiques différentes :

1°) $\frac{R(t)}{R_0} = \text{cte}$, valable pour des systèmes bien cristallisés et présentant de surcroît une solubilité élevée. Elle met en évidence l'existence d'UN pool unique.

2°) $\frac{R(t)}{R_0} = K e^{-gt} + R_\infty$ valable pour les échangeurs d'ions synthétiques et il faut signaler ici que nous n'avons pas trouvé de composé naturel suivant ce type de relation. Ce résultat traduit l'existence de DEUX compartiments dont on peut connaître la taille.

3°) $\frac{R(t)}{R_0} = k t^{-n}$ obtenue en présence de constituants colloïdaux. Elle est identique à celle décrite par HAISSINSKY et al. (1948) au cours d'échanges isotopiques entre métal et ions métalliques en solution. Une approche qualitative par la méthode d'analyse comparative montre que chaque site susceptible d'accepter par échange isotopique des ions $^{32}\text{PO}_4$ doit être assimilé à un compartiment.

Cette dernière relation étant celle constatée pour l'échange isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution, le composé AlPO_4 apparaît comme un modèle de choix pour tenter d'élucider la nature du mécanisme responsable du processus de dilution isotopique.

CHAPITRE II

RECHERCHE DU MECANISME DE TRANSFERT DU TRACEUR DE LA SOLUTION VERS LE SOLIDE

La détermination du mécanisme impliqué au cours de la dilution isotopique des ions phosphate dans un système solide-solution va comporter des phases successives puisqu'il s'agit, selon nous, de montrer par quelques expériences décisives d'une part que certains mécanismes sont éliminés parce qu'incompatibles avec les données expérimentales, d'autre part qu'un seul processus permet de couvrir l'ensemble des résultats. Puisque l'on étudie les échanges entre solide et solution il paraît évident qu'il faut modifier l'un puis l'autre et observer le transfert soit à partir de la solution, soit dans la phase solide, l'échange isotopique étant en toutes circonstances réalisé en état stationnaire. Enfin, la modification d'un paramètre extérieur au système étudié, telle que la température, pouvait conduire à confirmer ou infirmer les conclusions déduites de l'examen de la phase solide.

On rappelle que les mécanismes proposés sont :

- . L'existence de réactions chimiques équilibrées d'ordre m.
- . La présence de phénomènes de dissolution-cristallisation simultanées.
- . La diffusion.

I - OBSERVATIONS EFFECTUEES DANS LA SOLUTION

A. Analyse sans modification de la solution

On décrit deux expériences complémentaires effectuées sans modification des équilibres chimiques entre solide et solution. Le premier objectif était de préciser l'indépendance de la cinétique de dilution isotopique par rapport au traceur utilisé ($^{32}\text{PO}_4$ ou $^{33}\text{PO}_4$) et

par rapport à la période d'injection dès lors que cette dernière est réalisée après que l'état stationnaire du système ait été atteint.

Le second objectif était de rechercher si certains composés ou mieux certaines associations de composés phosphatés, ne pouvaient pas avoir, vis-à-vis de la dilution isotopique, un comportement "hybride" où l'on rencontrerait à la fois un pool homogène comme dans le cas du phosphate monopotassique et une cinétique en t^{-n} comme dans le cas du phosphate d'aluminium.

1. Cinétiques de dilution isotopique successives

Que l'on injecte dans un système solide-solution du $^{33}\text{PO}_4$ ou du $^{32}\text{PO}_4$, à condition que l'un et l'autre soient sans entraîneur, on obtient la même cinétique de dilution isotopique. Il a paru intéressant d'apporter ces traceurs successivement pour comparer leur transfert vers la phase solide et en tirer des conclusions sur la cristallisation.

a) Protocole expérimental

L'expérience est réalisée avec le phosphate d'aluminium précédemment utilisé. On prépare 3 flacons dont l'un, A, contient 5 g de AlPO_4 et 99 ml d'eau et les autres, B et B', contiennent 5,2 g de AlPO_4 et 103 ml d'eau. Le tout est agité une nuit. Au temps zéro on injecte dans A, B et B' 1 ml de $^{33}\text{PO}_4$. La cinétique est suivie dans A selon le protocole habituel. A un instant précis (29 minutes pour B et 224 minutes pour B'), on prélève 5 ml de mélange dans les 3 flacons. Cette action permet d'une part de s'assurer que les cinétiques se déroulent de manière identique dans les 3 cas et d'autre part de ramener les mélanges des flacons B et B' à 99 ml de solution et 5 g de solide. On injecte dans B et B' 1 ml de $^{32}\text{PO}_4$ et on suit avec régularité le transfert des deux isotopes vers la phase solide en séparant par spectrométrie de scintillation liquide les 2 traceurs présents dans la solution filtrée.

b) Résultats

Les valeurs de $\frac{R(t)}{R_0}$ pour chacun des isotopes sont portées au *tableau 10*. Sur la *figure 13 A*, on présente l'ensemble des résultats en prenant pour origine des temps celle de la première injection de radioactivité. Il en résulte que pour le flacon B le point de départ est situé à 30 minutes et pour B' à 225 minutes. Les tracés sur la *figure 13 B* sont réalisés en prenant pour chaque isotope, comme origine des temps, celle de son injection.

c) Discussion

On confirme en examinant le *tableau 10* que les résultats observés sont indépendants de l'isotope et de l'instant d'injection puisque pour un temps déterminé après une injection les valeurs de $R(t)/R_0$ sont les mêmes (lignes 1, 2 et 3 du *tableau 10*).

L'observation du *graphique 13 A* et des lignes 4 et 5 du *tableau 10* permettent d'affirmer que l'association cristallisation-dissolution n'est pas le mécanisme responsable de l'échange isotopique. En effet, supposons qu'elle le soit : dans ce cas la fraction de chaque isotope présent en solution et qui quitte cette solution vers le solide devrait être la même à chaque instant. Ce qui revient à dire que le rapport des 2 isotopes doit rester constant. L'examen des lignes 4 et 5 montre que ce rapport varie considérablement d'un instant à l'autre ce qui permet d'éliminer purement et simplement l'association cristallisation-dissolution comme mécanisme de la dilution isotopique des ions PO_4 dans les systèmes solide-solution.

| Temps depuis le début de l'expérience (minutes) | 0 | 1 | 3 | 10 | 29 | 30 | 31 | 33 | 40 | 60 | 130 | 224 | 225 | 226 | 228 | 235 | 235 | 315 | 390 |
|---|-----------------------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|-------|------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{R(t)}{R_0} (^{33}PO_4)$ (1) | Injec. $^{33}PO_4$ | 0,50 | 0,45 | 0,41 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,37 | 0,37 | 0,36 | 0,34 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,31 | 0,31 |
| Temps de contact $^{32}PO_4$ | | | | | | Injec. $^{32}PO_4$ | 1 | 3 | 10 | 30 | 100 | 194 | 195 | 196 | 198 | 205 | 225 | 285 | 360 |
| $\frac{R(t)}{R_0} (^{32}PO_4)$ (2) | | | | | | | 0,50 | 0,46 | 0,42 | 0,38 | 0,345 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,32 | 0,31 | 0,31 |
| $\frac{^{33}PO_4}{^{32}PO_4}$ (4) = $\frac{(1)}{(2)}$ | | | | | | | 0,76 | 0,80 | 0,88 | 0,94 | 0,98 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 1 | 1 |
| Temps de contact $^{32}PO_4$ | | | | | | | | | | | | | Injec. $^{32}PO_4$ | 1 | 3 | 10 | 30 | 90 | 165 |
| $\frac{R(t)}{R_0} (^{32}PO_4)$ (3) | | | | | | | | | | | | | | 0,50 | 0,45 | 0,42 | 0,37 | 0,35 | 0,33 |
| $\frac{^{33}PO_4}{^{32}PO_4}$ (5) = $\frac{(1)}{(3)}$ | | | | | | | | | | | | | | 0,66 | 0,73 | 0,76 | 0,86 | 0,88 | 0,93 |

Tableau 10 - Cinétiques de dilution isotopique successives.

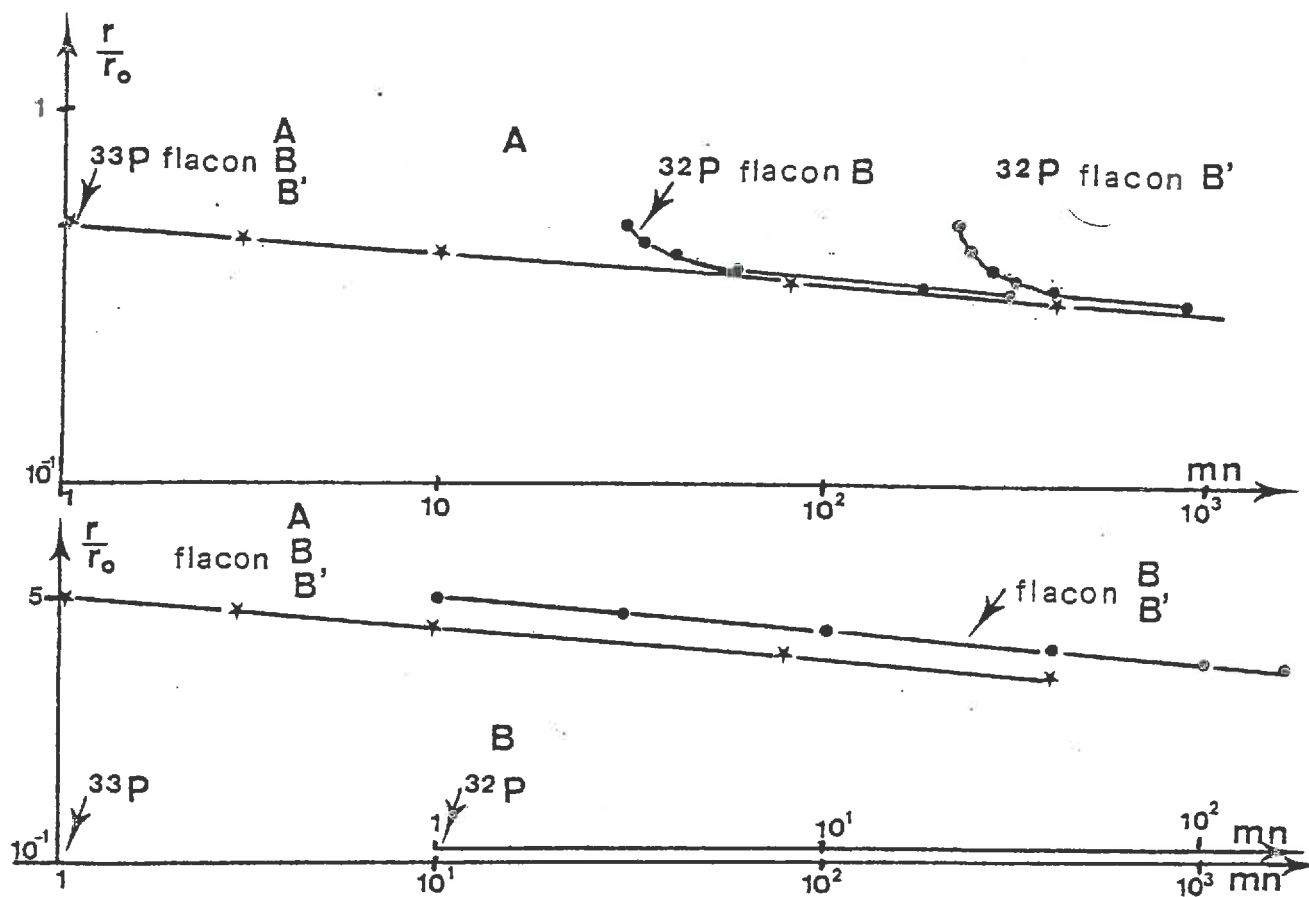


Figure 13 - Cinétiques de dilution isotopique successives avec isotopes différents (^{32}P et ^{33}P).

2. Double dilution isotopique ou cinétique aller-retour

Quelques indices, tel que la chute importante de radioactivité en solution avant la première mesure, permettaient de penser que certains supports phosphatés se comportaient en partie comme KH_2PO_4 , à savoir que des ions de la phase solide faisaient partie du pool des ions de la solution. On sait d'après l'exposé théorique que la technique d'analyse compartimentale ne permet pas de déterminer directement avec précision le volume du compartiment d'injection si le nombre de compartiments est supérieur à 4 ou 5. Le résultat obtenu sur AlPO_4 montre que nous sommes précisément dans cette situation. L'identité des cinétiques AlPO_4 et phosphate du sol autorise à penser que la situation est identique pour le phosphore du sol. En fait on reprend ici l'essentiel d'une note antérieure (FARDEAU et MARINI, 1968) qui décrit et justifie la méthode de dilution isotopique "en retour" susceptible de déterminer le pool des ions phosphate les plus mobiles dans un système solide-solution. Elle fait appel à la mesure par double dilution isotopique utilisée dans les circonstances où l'on ne connaît même pas la quantité de radioactivité mise en jeu au cours de la mesure. Tel est en effet le cas ici puisque ne connaissant la taille de ce compartiment il n'est pas possible d'évaluer la quantité de radioactivité qu'il contient.

a) Protocole expérimental

Dans plusieurs suspensions aqueuses de sol (rapport 1/10) identiques et en état stationnaire, on réalise un premier échange isotopique. Après des durées d'agitation variant de 30 minutes à 48 heures, la solution est séparée par centrifugation et le culot est immédiatement remis en suspension dans une solution semblable à la précédente mais non radioactive obtenue par une agitation et une centrifugation identiques.

On mesure, en fonction du temps, la radioactivité qui passe dans cette solution. Les valeurs r_1, r_2, \dots, r_i sont celles de la concentration en radioactivité de la solution à l'issue du premier échange, r_0 étant prise égale à l'unité, pour différentes durées.

Les valeurs $\rho_{1.1}, \rho_{1.2}, \rho_{1.3} \dots, \rho_{2.1}, \rho_{2.2}, \dots, \rho_{i.j}$ indiquent la fraction de la radioactivité présente en solution après le second échange rapportée à la radioactivité introduite initialement, l'indice i caractérisant le 1er échange et l'indice j le second.

b) Résultats et discussions

L'ensemble des données a été regroupé au *tableau 11*.

| Durée (heures) | ECHANGE-ALLER | | ECHANGE-RETOUR | | | |
|----------------|--|--|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| | ^{32}P en solution $\frac{r(t)}{r_0}$ | ^{32}P en phase solide $\frac{r_0 - r(t)}{r_0}$ | ^{32}P repassé en solution pour une durée de l'échange retour de | | | |
| | | | 0,5 h | 1 h | 4 h | 24 h |
| 0 | 1 | 0 | | | | |
| 0,5 | $r_1 : 0,17$ | 0,83 | $\rho_{1.1} = 0,094$ | $\rho_{1.2} = 0,088$ | $\rho_{1.3} = 0,079$ | $\rho_{1.4} = 0,041$ |
| 1 | $r_2 : 0,13$ | 0,87 | $\rho_{2.1} = 0,083$ | | | |
| 2 | $r_3 : 0,11$ | 0,89 | $\rho_{3.1} = 0,075$ | | | |
| 3 | $r_4 : 0,09$ | 0,91 | $\rho_{4.1} = 0,067$ | | | |
| 4 | $r_5 : 0,08$ | 0,92 | $\rho_{5.1} = 0,066$ | $\rho_{5.2} = 0,065$ | $\rho_{5.3} = 0,059$ | $\rho_{5.4} = 0,039$ |
| 24 | $r_6 : 0,05$ | 0,95 | $\rho_{6.1} = 0,041$ | $\rho_{6.2} = 0,041$ | $\rho_{6.3} = 0,040$ | $\rho_{6.4} = 0,038$ |
| 48 | $r_7 : 0,04$ | 0,96 | $\rho_{7.1} = 0,032$ | $\rho_{7.2} = 0,032$ | | |

Tableau 11 - Double dilution isotopique.

Le fait le plus marquant est celui selon lequel la radioactivité $\rho_{i,j}$, qui repasse en solution à j constant, décroît lorsque i croît, c'est-à-dire lorsque le ^{32}P présent en phase solide croît. L'évolution des ρ_i est calquée sur celle des r_i de la solution et non point sur celle du contenu en radioactivité de la phase solide. Un tel résultat n'est pas compatible avec l'existence d'un pool qui serait en relation d'une part avec la solution et, d'autre part, avec des pools plus lointains et qui aurait conduit à :

$$\rho_{1.1} < \rho_{2.1} < \rho_{3.1} < \text{etc ...}$$

puisque la charge en phosphore 32 de la phase solide croît au cours du temps.

D'autre part la quantité ^{32}P repassée en solution au cours de l'échange retour décroît avec la durée de cette phase, la cinétique obtenue étant sensiblement parallèle à celle du premier échange.

Ainsi le double résultat :

$$\rho_{i,j} > \rho_{i,(j+1)}$$

$$\text{et } \rho_{i,j} > \rho_{(i+j),j}$$

permet de conclure que DES IONS PHOSPHATE DE LA PHASE SOLIDE EN QUANTITE M_2 ONT MEME MOBILITE QUE CEUX DE LA SOLUTION PRESENTS EN QUANTITE M_1 ET QU'EN CONSEQUENCE ILS FONT PARTIE D'UN POOL UNIQUE $M_1 + M_2$ ET ONT A TOUT INSTANT LA MEME RADIOACTIVITE SPECIFIQUE, CELLE DE LA SOLUTION.

Le remplacement de la solution radioactive par la même solution non radioactive provoque uniquement une dilution dans $M_1 + M_2$ de la radioactivité contenue dans M_2 et la R.A.S. des ions de la solution passe de r_i/M_1 à ρ_i/M_1 , et l'équation de bilan permet d'écrire :

$$M_2 \times \frac{r_i}{M_1} = (M_2 + M_1) \frac{\rho_i}{M_1}$$

$$\text{soit } M_2 = \frac{\rho_i}{(r_i - \rho_i)} \times M_1 \quad (39)$$

L'ensemble du pool le plus mobile qui est la somme $Q = M_1 + M_2$ a pour valeur :

$$Q = \frac{r_i}{r_i - \rho_i} \times M_1 = \frac{1}{1 - \frac{\rho_i}{r_i}} \times M_1$$

La validité de cette détermination est confirmée par le fait que la rapport $\frac{\rho_i}{r_i}$ des radioactivités des 2 solutions tend, pour un premier échange suffisamment long (24 heures) et un second suffisamment bref (30 minutes), vers une valeur constante (tableau 12), ce qui permet une définition précise du pool des ions phosphate les plus mobiles.

| Durée du 1er échange (heures) | Durée du second échange (heures) | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|------|------|------|
| | 1/2 | 1 | 4 | 24 |
| 0,5 | 0,57 | 0,53 | 0,47 | 0,24 |
| 1 | 0,61 | | | |
| 2 | 0,66 | | | |
| 3 | 0,75 | | | |
| 4 | 0,79 | 0,80 | 0,71 | 0,58 |
| 24 | 0,83 | 0,83 | 0,82 | 0,79 |
| 48 | 0,83 | 0,83 | | |

Tableau 12 - Evolution du rapport $\frac{\rho_i}{r_i}$ en fonction de la durée des deux échanges successifs.

Il a paru intéressant de faire apparaître dans la formule empirique (38) de la cinétique de dilution isotopique :

$$\frac{r(t)}{r_0} = \frac{r_1}{r_0} \cdot t^{-n}$$

$r(t)$ et r_1 désignant respectivement les concentrations de $^{32}\text{PO}_4$ en solution à l'instant t et à l'instant $t = 1$ minute, le pool des ions les plus mobiles.

Le pool $Q = M_1 + M_2$ contribue à diluer à l'instant $t = 0$ la radioactivité $R_{(0)}$ totale introduite dans une quantité de phosphore supérieure à M_1 ; la concentration radioactive initiale en solution $r_{Q(0)}$ peut être calculée à partir de l'égalité des R.A.S., à savoir :

$$\frac{r_{Q(0)}}{M_1} = \frac{r_0}{M_1 + M_2}$$

En portant dans (38) la valeur de r_0 dans le second membre, on obtient l'équation :

$$\frac{r(t)}{r_0} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \frac{r_1}{r_{Q(0)}} \cdot t^{-n} \quad (40)$$

contenant les paramètres M_1 , M_2 , $\frac{r_1}{r_{Q(0)}}$ et n qui apparaissent comme des valeurs caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique.

Cette présentation illustre :

- . D'une part le fait que l'addition d'entraîneur, telle quelle est fréquemment pratiquée (GACHON, 1979) pour faciliter les dosages en solution, va aboutir à modifier les cinétiques de dilution isotopique.
- . D'autre part que pour un pool $M_1 + M_2$ donné, sa répartition entre la solution M_1 et la phase solide, M_2 , va influencer sur la cinétique. Cette observation est à rapprocher de celle faite dans l'exposé théorique sur la méthode compartimentale où nous signalons que pour un ensemble isotopiquement diluable donné sa répartition entre les deux compartiments influe sur la vitesse de transfert d'une zone à l'autre sans toutefois influencer sur le flux d'échange caractéristique de la membrane considérée.

c) Conclusion

La dilution isotopique des ions phosphate observée dans le cas d'un solide phosphaté, y compris le sol qui lui ne contient guère plus de 1 % de phosphore total, comporte en général deux phases différentes. Dans la première la radioactivité R injectée se dilue dans le pool des ions phosphate libres présents en quantité $M_1 + M_2$, c'est-à-dire dans un volume de distribution supérieur à celui de la solution du sol et dans la seconde phase il y a dilution à partir de ce pool vers la phase solide.

B. Modification de la solution

L'objectif est ici d'observer l'évolution des cinétiques lorsque l'on modifie la concentration en solution d'un des éléments constitutifs du solide où intervient sur la force ionique. Le support reste le phosphate d'aluminium $AlPO_4$ pur ; l'addition est soit une solution de phosphate monopotassique qui simule un apport d'engrais phosphaté soluble, soit une solution de NaCl qui pourra représenter un autre engrais non phosphaté. L'expérience a porté sur 5 g de $AlPO_4$ en suspension dans 100 ml de solution plus ou moins concentrée en phosphate. On considère que l'équilibre chimique est atteint après 17 heures, les cinétiques de dilution isotopique étant déterminées après cette période.

1. Résultats

Les mesures ont été réalisées après 30 secondes, 1, 3, 7, 10, 30 et 100 minutes de contact entre solide et radioactivité. Les valeurs obtenues, portées sur la *figure 15* permettent les calculs de R_1/R_0 et n portés au *tableau 13* où l'on a également indiqué les concentrations en phosphore des différentes solutions.

| Système | $\frac{R_1}{R_0}$ | n | $M_1 (\mu gP \cdot ml^{-1})$ |
|------------------------------|-------------------|--------|------------------------------|
| 1 $AlPO_4$ | 0,50 | 0,08 | 7,8 |
| 2 $AlPO_4 + 6 \text{ mgP}$ | 0,50 | 0,074 | 11,8 |
| 3 $AlPO_4 + 15 \text{ mgP}$ | 0,59 | 0,042 | 18,4 |
| 4 $AlPO_4 + 60 \text{ mgP}$ | 0,67 | 0,030 | 560 |
| 5 $AlPO_4 + 150 \text{ mgP}$ | 0,68 | 0,0066 | 1300 |
| 6 $AlPO_4 + 300 \text{ mgP}$ | 0,77 | 0,006 | 2740 |
| 7 NaCl 0,096 M | 0,36 | 0,13 | 2 |

Tableau 13 - Variation des valeurs de $\frac{R_1}{R_0}$ et n en fonction des apports de phosphate en solution.

2. Discussion

On a porté dans le *tableau 14* les valeurs qu'auraient les ordres de réaction, $m = 1 + \frac{1}{n}$, si la dilution isotopique avait, selon l'hypothèse d'EDINGTON présentée en première partie, pour origine l'existence d'une réaction chimique équilibrée.

| | $AlPO_4$ | $AlPO_4 + 6 \text{ mgP}$ | $AlPO_4 + 15 \text{ mgP}$ | $AlPO_4 + 60 \text{ mgP}$ | $AlPO_4 + 150 \text{ mgP}$ | $AlPO_4 + 300 \text{ mgP}$ | $AlPO_4 + ClNa$ |
|---|----------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|
| n | 0,08 | 0,074 | 0,042 | 0,030 | 0,066 | 0,06 | 0,13 |
| m | 12,5 | 13,5 | 23,8 | 33,3 | 151,5 | 166 | 8,69 |

Tableau 14 - Calcul des ordres de réaction apparents.

Les chiffres calculés pour certains cas sont si élevés qu'ils dépassent tous ceux cités dans la littérature. Mais, qui plus est, il est possible d'obtenir expérimentalement n'importe quelle valeur entre deux déjà connues. Il suffit de diminuer par paliers successifs la teneur en ClNa pour atteindre sans discontinuité tout chiffre compris entre 8,69 et 12,5 et d'accroître l'apport de phosphate régulièrement entre 0 et 6 mgP pour obtenir n'importe quelle valeur de m située entre 12,5 et 13,5.

Ces informations peuvent être discutées dans deux directions :

1°) On sait que les ordres de réaction, contrairement aux affirmations d'EDINGTON, ne sont pas forcément liées aux répartitions stoechiométriques des différents ions constituant un composé défini et que d'une manière générale ces ordres ont un sens très peu physique. On aurait donc effectivement pu trouver des valeurs fractionnaires pour m . Mais l'on sait également qu'un ordre de réaction est en principe indépendant de la concentration des ions en solution et surtout qu'il ne varie pas de manière absolument continue ; sa variation, liée à la nature des composés présents, ne peut être que discontinue.

CE RESULTAT PERMET DONC D'ELIMINER COMME MECANISME DE LA DILUTION ISOTOPIQUE CELUI RESULTANT DE L'EXISTENCE D'UNE REACTION CHIMIQUE EQUILIBREE.

2°) Les données du *tableau 14* peuvent être confrontées également aux conclusions de DELMAS (1979) relatives à l'évolution, en cours de dissolution de l'olivine, de l'exposant m . Dans son cas, la valeur de m est indépendante de la concentration en SiO_2 . Nous avons donc avec cette expérience un nouvel indice pour éliminer l'association dissolution-cristallisation comme mécanisme responsable de la dilution isotopique.

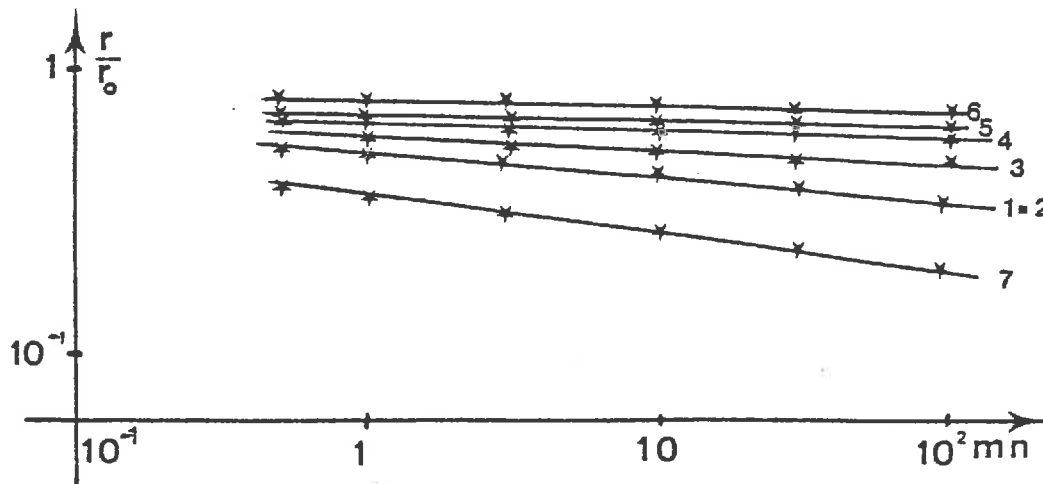


Figure 15 - Evolution des cinétiques en fonction des apports de phosphate en solution.

C. Modification du solide avec observations dans la solution

On rapporte ici une expérience limitée destinée à mettre en évidence le rôle joué par la structure du solide. On a procédé à une calcination à température croissante du phosphate d'aluminium naturel (phospal) utilisé précédemment. Il n'y a pas eu de perte au feu durant les 4 heures de chauffage ; les cinétiques déterminées sur 5 g d'échantillons dans 100 ml d'eau ont les caractéristiques présentées au *tableau 16*.

| Traitements | 1 20° C | 2 200° C | 3 400° C | 4 600° C | 5 800° C | 6 1000° C | 7 1220° C |
|-----------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| $\frac{R_1}{R_0}$ | 0,16 | 0,12 | 0,37 | 0,39 | 0,50 | 0,56 | 0,62 |
| n | 0,29 | 0,24 | 0,206 | 0,213 | 0,147 | 0,015 | 0,013 |
| M_1 µg P.g ⁻¹ sol | 3,8 | 2,9 | 32 | 28 | 23,7 | 37 | 31 |

Tableau 16 - Variation de $\frac{R_1}{R_0}$ et de n en fonction des températures de calcination.

La stabilité pondérale en cours de calcination laisse supposer l'influence, pour un constituant donné, de sa structure. L'utilisation des diagrammes de rayons X devait permettre de confirmer cette interprétation. On donne sur la *figure 17* les diagrammes observés pour chaque température. Il n'est pas question d'expliquer ici les transformations cristallographiques induites par la chaleur mais simplement de les constater.

Le minerai brut (traitement 1-20° C) comporte de nombreuses raies que le chauffage à 200° C n'atténue que très peu.

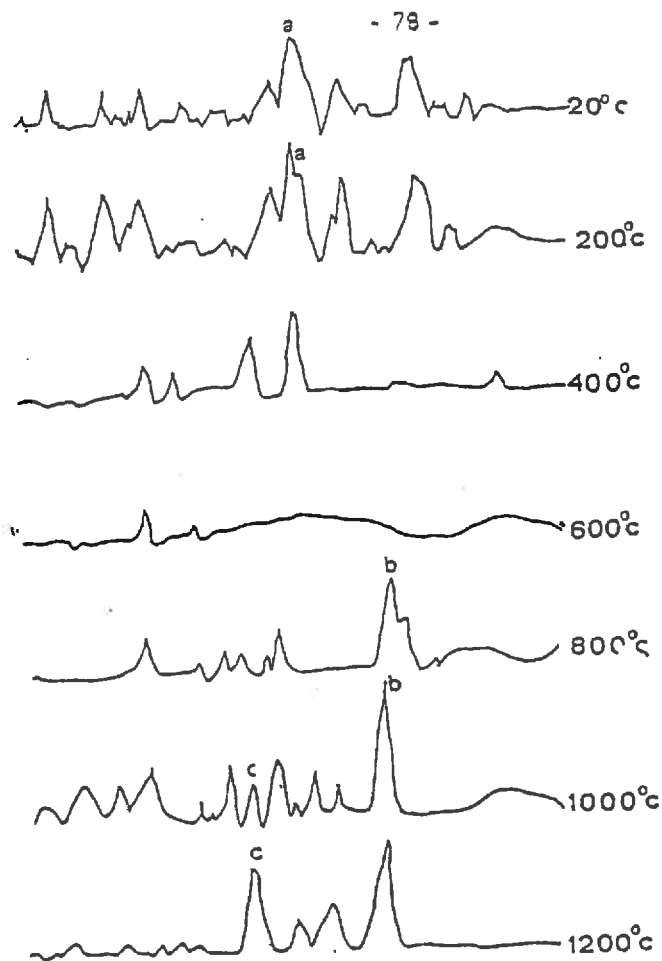


Figure 17 - Evolution des diagrammes de rayons X en fonction des températures de calcination.

Le minerai est constitué du composé a de formule globale $\text{Ca Al}_3 (\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$ et d'une très forte fraction (80 % environ) d'amorphes. L'amorphisation est atteinte à 600°C et à partir de cette température on voit apparaître le corps b qui est AlPO_4 et le corps c dont la formule générale est $4\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$, c'est-à-dire une hydroxyapatite du type $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ déshydratée.

Comme dans l'expérience précédente il faut noter la liaison entre $\frac{R_1}{R_0}$ et la quantité d'ions phosphate M_1 présents en solution. L'accroissement du phosphore en solution limite les transferts de radioactivité vers la phase solide et simultanément on s'éloigne pour n de la valeur 0,5.

D. Bilan des analyses sur la solution du solide

A la suite des différents résultats obtenus on sait maintenant que :

- La cinétique de dilution isotopique est composite et comporte deux phases distinctes. Il existe généralement une dilution immédiate dans un pool, généralement plus volumi-

neux que la solution du sol, qui correspond aux ions phosphate les plus mobiles du système. Puis se déroule une cinétique dont l'équation empirique est de la forme générale :

$$\frac{R(t)}{R(0)} = a t^{-n}$$

qui semble liée à la présence des amorphes.

- . Le mécanisme de cette seconde phase n'est dû ni à la présence d'une réaction chimique équilibrée ni à celle d'un processus de cristallisation-dissolution simultanées.
- . Une analyse compartimentale fine montre enfin qu'il n'existe pas, en dehors du pool des ions les plus mobiles, de pool phosphate sensu-stricto au sein de la phase solide, chaque site d'échange possédant des caractéristiques cinétiques propres.

Si l'on revient alors aux mécanismes possibles décrits dans la première partie, il semble que seule la diffusion puisse expliquer les résultats obtenus.

II - ETUDES PORTANT SUR LE SOLIDE

Pour compléter les informations obtenues à partir de l'examen de la solution il a semblé indispensable de localiser le traceur dans le solide.

C'est en métallurgie que l'on trouve l'essentiel des études de diffusion à l'aide de traceurs en phase solide. Il existe deux voies techniques d'approche classiques :

Dans la première on accole deux blocs de solide dont l'un est radioactif. Le transfert du traceur est suivi dans le bloc initialement inactif, soit par comptage direct, soit par découpage puis comptage. Dans cette situation idéale on est en présence de deux ensembles de diffusion infinis.

Dans la seconde on place à la surface du solide un dépôt infiniment mince de traceur dont on suit le transit en profondeur par découpages successifs en tranches fines sur lesquelles on effectue des comptages radioactifs. Ici un des ensembles est infiniment grand et l'autre infiniment petit.

En dehors de ces cas généraux on peut citer les traitements mathématiques proposés par CRANK (1975) pour l'étude de la diffusion dans des lames minces, des cylindres ou des sphères, placés dans des solutions. Mais ici les formules obtenues ne donnent la répartition du traceur que dans la solution en fonction des caractéristiques des éléments absorbants, c'est-à-dire que l'on ne dispose pas de la distribution du traceur in situ.

Cette présentation suffit à montrer que notre système expérimental est intermédiaire entre ceux étudiés concrètement en métallurgie et ceux analysés théoriquement par CRANK.

Aucun des deux protocoles utilisés pour les métaux n'était directement applicable pour l'analyse des solides particuliers en suspension mais il a été possible de transposer le second pour nos études.

A. Expérience préliminaire

1. Objectif

L'objectif consistait à trouver un équivalent à la fraiseuse des métallurgistes. On a la possibilité de faire agir, sur un solide, un réactif susceptible de le dissoudre par couches successives. Dans la panoplie des composés phosphatés présentant un intérêt pour les agronomes et faciles à mettre en solution, le phosphate d'aluminium est un constituant de choix puisqu'on dispose pour le dissoudre d'un réactif efficace : NH_4F (CHANG et JACKSON, 1956), avec lequel on peut jouer soit sur le temps de contact entre solide et solvant, soit sur la concentration. L'expérience préliminaire est destinée à définir les conditions d'utilisation du fluorure d'ammonium et en particulier choisir le temps de contact le plus judicieux pour obtenir des informations sur les couches dissoutes.

Notons à cette occasion que ce type de travail peut également être réalisé avec un phosphate de calcium (bicalcique ou tricalcique) en utilisant comme solvant un acide plus ou moins dilué. Les résultats obtenus étant identiques, ils ne sont pas présentés ici.

2. Protocole expérimental

Dix flacons, contenant 250 mg de AlPO_4 identique à celui utilisé précédemment et mis en suspension dans 39,5 ml d'eau, sont agités une nuit. On injecte 0,5 ml de solution de $^{32}\text{PO}_4^{---}$ sans entraîneur et on poursuit l'agitation durant 1 heure. On effectue un prélèvement pour contrôler la radioactivité présente en solution et on ajoute 40 ml de NH_4F à concentrations croissantes : à savoir 0M, 0,00625 M, 0,0125 M, 0,025 M, 0,05 M, 0,125 M, 0,25 M, 0,0375 M, 0,75 M et M. Après 1 et 30 minutes de contact on filtre sur millipore pour doser la radioactivité et le phosphore en solution.

3. Résultats

On donne dans le *tableau 17* les quantités de ^{31}P et ^{32}P (exprimées en fraction de la radioactivité introduite) ainsi que la radioactivité spécifique de chaque extrait après 1 et 30 minutes de temps de contact entre AlPO_4 et le solvant.

| Concentration en NH_4F | 1 minute de contact de NH_4F | | | 30 minutes de contact de NH_4F | | |
|--|--|---|--|--|---|----------------------------|
| | ^{31}P en solution mgP | ^{32}P en solution % R introduit | RAS $^{32}\text{P}/^{31}\text{P}$ ipm.mg ^{-1}P | ^{31}P en solution mgP | ^{32}P en solution % R introduit | RAS ipm.mg ^{-1}P |
| 0 | 0,6 | 0,5 | 0,82 | 0,72 | 0,47 | 0,65 |
| 0,00625 M | 2,6 | 0,77 | 0,29 | 3,74 | 0,75 | 0,20 |
| 0,0125 M | 3,8 | 0,81 | 0,21 | 6,04 | 0,80 | 0,13 |
| 0,025 M | 7,5 | 0,87 | 0,115 | 11,2 | 0,85 | 0,076 |
| 0,05 M | 13,8 | 0,92 | 0,067 | 21,6 | 0,93 | 0,043 |
| 0,125 M | 18,9 | 0,95 | 0,050 | 28,8 | 0,96 | 0,033 |
| 0,25 M | 21,7 | 0,96 | 0,044 | 30,6 | 0,97 | 0,032 |
| 0,375 M | 26,8 | 0,96 | 0,036 | 34,4 | 0,97 | 0,028 |
| 0,75 M | 30,0 | 0,95 | 0,032 | 30,8 | 0,98 | 0,032 |
| M | 30,8 | 0,98 | 0,032 | 30,8 | 0,98 | 0,032 |

Tableau 17 - Extraction de ^{31}P et ^{32}P , après 1 heure de dilution isotopique, en fonction des concentrations et des temps de contact de NH_4F .

4. Discussion

Les résultats montrent que :

- . Pour une durée de contact déterminée, des concentrations croissantes de NH_4F dissolvent des quantités croissantes de AlPO_4 .
- . La quantité de phosphate dissoute croît avec le temps de contact quelle que soit la concentration du solvant sauf pour la plus élevée.
- . La quantité de radioactivité présente en solution est pour chaque concentration fonction du temps de contact et elle diminue quasi systématiquement avec celui-ci.

- . Dans tous les cas la radioactivité spécifique du phosphore en solution est plus faible après 30 minutes de contact avec le $\text{NH}_4 \text{ F}$.
- . A quantité de phosphore égale extraite, par exemple 0,25 M - 1 minute et 0,05 M - 30 minutes, la RAS du phosphore en solution est plus forte avec les temps de contact brefs.

De cet ensemble de remarques on déduit qu'une fraction du $^{32}\text{PO}_4$ extraite au début du contact $\text{NH}_4 \text{ F} - \text{AlPO}_4$ se transfère de nouveau sur la phase solide puisque dans l'exemple cité précédemment, 0,25 M - 1 minute et 0,05 M - 30 minutes, on trouve moins de ^{32}P après 30 minutes de contact alors que l'on a la même quantité de ^{31}P extrait.

Il en résulte que pour connaître avec précision la RAS de la fraction du solide décagée il est nécessaire de réduire autant que faire se peut le temps de contact entre le solide et le $\text{NH}_4 \text{ F}$. C'est pourquoi dans les expériences suivantes nous avons retenu 30 secondes comme durée d'extraction.

B. Pénétration du traceur en profondeur

1. Objectifs

On se propose ici de déterminer la position du traceur en fonction du temps de dilution isotopique en provoquant des dissolutions échelonnées du phosphate.

2. Protocole expérimental

La difficulté d'intervenir exactement après 30 secondes de contact entre AlPO_4 et $\text{NH}_4 \text{ F}$ fait que la quantité extraite, pour une concentration donnée, peut sensiblement varier d'un échantillon à l'autre. C'est pourquoi dans l'expérience présentée ici on a utilisé simultanément le $^{32}\text{PO}_4$ et le $^{33}\text{PO}_4$ dans un échantillon donné. Trois cents milligrammes de AlPO_4 sont mis en suspension dans 29 ml d'eau durant une nuit. On injecte d'abord 0,5 ml de $^{33}\text{PO}_4$ et on agite le tout durant 7 jours. Puis on injecte 0,5 ml de $^{32}\text{PO}_4$.

Après 1 heure d'échange entre $^{32}\text{PO}_4$ et la phase solide, c'est-à-dire 7 jours et 1 heure pour le $^{33}\text{PO}_4$, on fait agir 30 ml de $\text{NH}_4 \text{ F}$ aux concentrations choisies pendant 30 secondes. Après filtration on dose ^{31}P , ^{32}P , ^{33}P .

3. Résultats

On donne au *tableau 18* les quantités de phosphore et de radioactivité présentes dans chaque extrait.

| Extrait NH ₄ F | P extrait ugP | Radioactivité de l'extrait en ipm | |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | | ³² p | ³³ p |
| H ₂ O | 1076 | 0,47 | 0,21 |
| 0,00625 M | 1240 | 0,53 | 0,24 |
| 0,0125 M | 1450 | 0,58 | 0,25 |
| 0,025 M | 1666 | 0,63 | 0,27 |
| 0,05 M | 2280 | 0,67 | 0,30 |
| 0,075 M | 4680 | 0,75 | 0,38 |
| 0,125 M | 10500 | 0,87 | 0,56 |
| 0,250 M | 14000 | 0,93 | 0,66 |
| 0,375 M | 24200 | 0,98 | 0,89 |
| 0,500 M | 27000 | 1 | 0,92 |
| 1 M | 30000 | 0,96 | 0,95 |
| 2 M | 46000 | 1 | 1 |

Tableau 18 - Phosphore et radioactivité extraits en fonction du temps de dilution isotopique.

Les radioactivités sont exprimées en donnant à R, radioactivité initialement injectée, la valeur 1 ipm.

4. Discussion

Ces résultats doivent être analysés en fonction des études sur la diffusion.

Tout calcul de diffusion dans un solide fait intervenir la distance x qui sépare la zone où a été plaqué le traceur de celle de mesure.

Dans le cas le plus fréquent des métaux cette distance x est obtenue directement par la profondeur du fraisage effectué.

Dans notre système constitué de micelles baignant dans leurs solutions, cette variable n'est pas directement mesurable : il importait de définir une variable équivalente.

Les quantités extraites par NH_4F peuvent en première estimation être assimilées à une donnée proportionnelle à la distance x . Pour chaque solution on calcule le supplément de phosphore et de radioactivité extraits par rapport à la solution précédente. La radioactivité spécifique du phosphore des tranches successives traduit la concentration en traceur de chaque zone. Ces résultats sont groupés sur le *tableau 19* et illustrés par la *figure 18*.

| Extrait NH_4F | ΔP de chaque extrait | ΔR de chaque extrait ipm | | RAS = $\Delta R/\Delta P$ de chaque extrait ipm.g ⁻¹ P | |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | 32 _p | 33 _p | 32 _p | 33 _p |
| H ₂ O | 1076 | 0,470 | 0,210 | 437 | 195 |
| 0,00625 M | 164 | 0,054 | 0,026 | 324 | 154 |
| 0,0125 M | 210 | 0,057 | 0,017 | 257 | 148 |
| 0,0250 M | 216 | 0,045 | 0,017 | 208 | 77 |
| 0,050 M | 614 | 0,036 | 0,027 | 58,2 | 44 |
| 0,075 M | 2400 | 0,080 | 0,082 | 33,3 | 33,6 |
| 0,125 M | 5880 | 0,123 | 0,181 | 20,8 | 30,2 |
| 0,250 M | 3440 | 0,058 | 0,094 | 16,6 | 26,8 |
| 0,375 M | 9800 | 0,053 | 0,235 | 5,4 | 23,5 |
| 0,500 M | 2800 | 0,018 | 0,028 | 6,2 | 10,1 |
| 1 M | 3000 | -0,001 | 0,031 | 0 | 10,1 |
| 2 M | 16800 | 0,002 | 0,046 | 0 | 2,7 |

Tableau 19 - Calcul des radioactivités spécifiques de chaque fraction extraite.

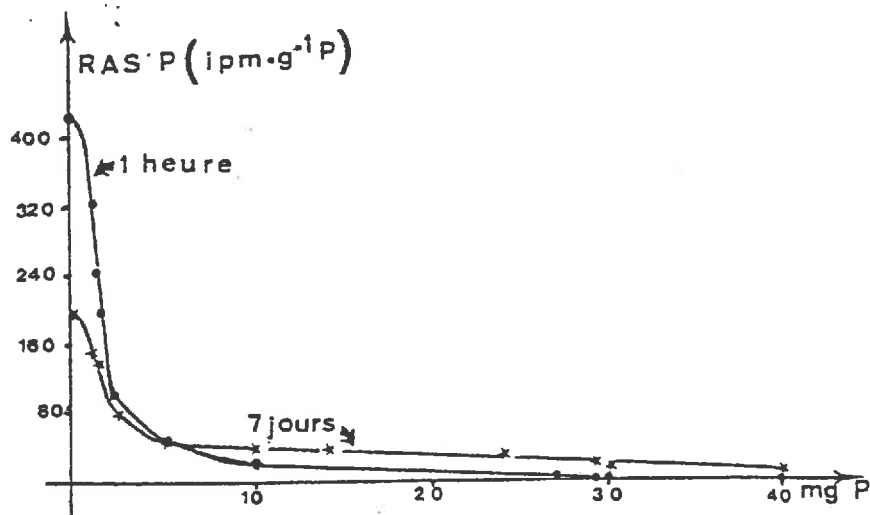


Figure 18 - Distribution de la radioactivité en fonction des fractions extraites.

Tout d'abord ces courbes illustrent directement le fait qu'il n'existe pas dans la phase solide de zone de radioactivité spécifique supérieure à celle de la solution du solide.

Cette situation élimine de nouveau la cristallisation comme moteur de la dilution isotopique et ne laisse de place qu'au mécanisme de diffusion. En effet, des cristaux ou plus généralement des particules qui se seraient formées en tout début du processus de dilution isotopique auraient une R.A.S. élevée puisque la R.A.S. de la solution est la plus élevée en début d'expérimentation. Si tel était le cas, les dissolutions partielles successives devraient faire apparaître des zones à RAS importantes, c'est-à-dire des pics dans les courbes de la *figure 18*. Puisque tel n'est pas le cas, on peut éliminer ce processus.

Ensuite ces courbes montrent que les gradients de radioactivité sont extrêmement importants dans les fractions du phosphore faciles à dissoudre ce qui laisse entrevoir que, par un processus d'extraction quelconque (tel que des résines anioniques ou des plantes), on verra très rapidement la RAS du phosphore extrait décroître. Ce point sera particulièrement important dans l'interprétation des données obtenues avec les plantes par la méthode dite de LARSEN dont on analysera les difficultés dans la troisième partie consacrée aux applications agronomiques.

Enfin, ces courbes de distribution de la radioactivité au sein du solide sont du même type que celles observées par ADDA (1966) au cours des études de diffusion dans les métaux.

Il aurait été souhaitable de progresser encore en comparant nos données expérimentales obtenues avec les particules solides de $AlPO_4$ aux données numériques issues du calcul présenté par BERTHIER (1952) ou CRANK (1976) dans le cas de sphères plongeant dans un liquide. En fait deux circonstances nous en empêche :

- . Tout d'abord il n'est pas certain que les formulations à utiliser soient celles des sphères et, même si tel était le cas, la présence des rayons multiples rendrait l'analyse probablement douteuse.
- . Les données numériques proposées par CRANK ne concernent que des systèmes où la radioactivité restant en solution à l'équilibre n'est pas inférieure à 10 %. Or dans nos cas expérimentaux il est fréquent d'observer des valeurs inférieures à 1 % et dans cette circonstance les données numériques sont trop imprécises pour confirmer ou éliminer le processus de diffusion.

C'est pourquoi nous préférons présenter une expérience susceptible de confirmer indirectement le rôle majeur de la diffusion dans les processus de dilution isotopique. Pour cela nous avons fait appel à un facteur extérieur au système : la température dont l'influence sur les processus de diffusion a été largement étudié (ADDA, 1966).

III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PROCESSUS DE DILUTION ISOTOPIQUE

Ce sujet a été abordé de longue date dans le cas de l'analyse du phosphore isotopiquement diluable du sol (BLANCHET, 1959) et a été réévoqué très récemment par TRIBOI et GACHON (1980). Les résultats obtenus montrent que les quantités isotopiquement échangées croissent avec la température dans la gamme 10°-60° C. Nous avons nous-mêmes, par le passé, utilisé ce résultat pour tenter d'atteindre par ébullition l'équilibre isotopique dans les systèmes sol-solution (BARBIER et al., 1971).

Ce qui nous intéresse maintenant est l'influence de la température sur la cinétique toute entière. Nous rapportons ici une de nos premières expériences réalisées dans ce domaine dans le cas des sols. Les résultats ultérieurs avec $AlPO_4$ ont apporté les mêmes informations.

A. Conditions expérimentales

Après une agitation d'une nuit à température ambiante les flacons contenant 10 g de sol et 99 ml d'eau ont été placés pendant 3 heures sur agitateur magnétique en milieu chauffant ou refroidissant. On a ainsi obtenu les températures de 2° C, 24° C, 46° C, 66° C et 98° C. Les cinétiques ont été déterminées, après injection de 1 ml de $^{32}PO_4$, avec des prélèvements à 30 secondes, 1, 3, 10, 36 et 100 minutes.

B. Résultats

Ils sont portés au *tableau 20* et représentés sur la *figure 19*.

| | 2° C | 24° C | 46° C | 66° C | 98° C |
|----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| r_1/r_0 | 0,19 | 0,15 | 0,06 | 0,046 | 0,026 |
| n | 0,34 | 0,34 | 0,33 | 0,34 | 0,33 |
| M_1 (gP.g ⁻¹ sol) | 2 | 1,9 | 3,6 | 2 | 2,5 |

Tableau 20 - Variation des paramètres de dilution isotopique en fonction de la température.

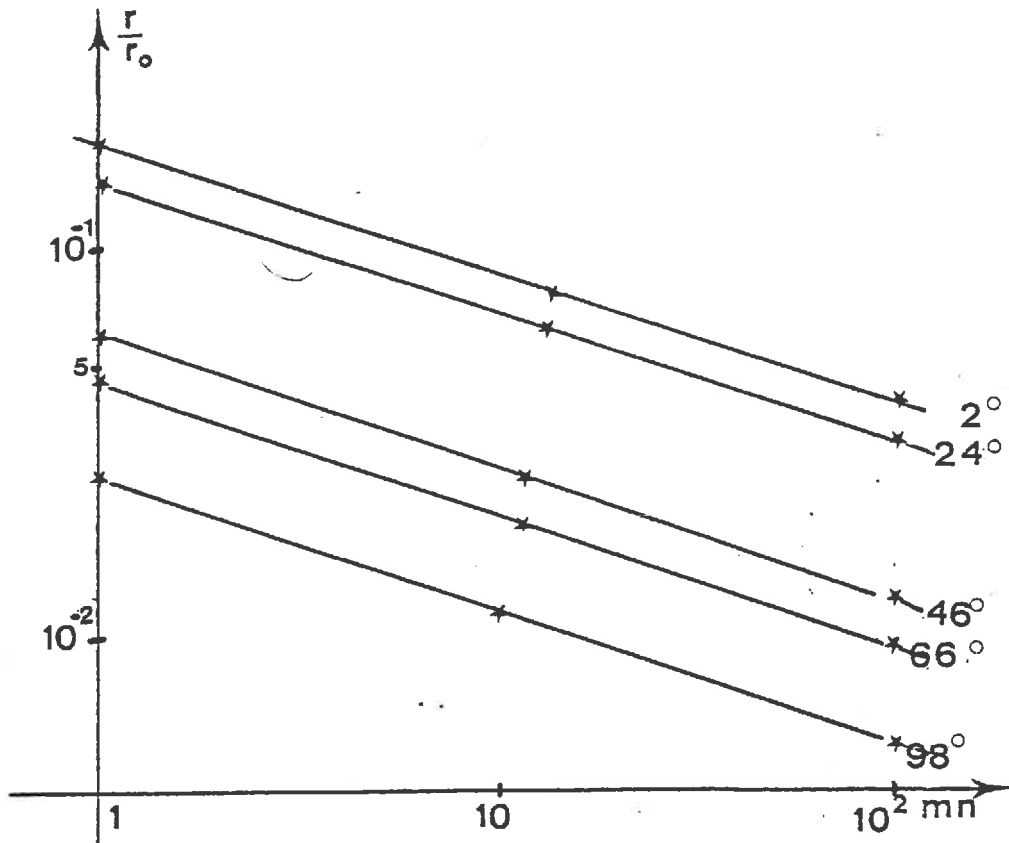


Figure 19 - Modification des cinétiques de dilution isotopique en fonction de la température.

C. Discussion

Les données sont extrêmement claires : n est invariant dans la gamme des températures possibles. Un tel résultat est conforme à celui prévu lorsqu'un mécanisme est contrôlé par la diffusion. De telles observations peuvent être trouvées dans ADDA (1966) mais nous en présentons ici une preuve découverte dans l'étude de phosphorescence. DEBYE et EDWARDS (1952) examinant la cinétique de phosphorescence de longue durée de scintillateur organique en solution constatent l'existence de loi en t^{-n} et montrent qu'elle a pour origine la diffusion d'électrons vers des pièges. Ils en déduisent alors la fonction de distribution des électrons autour des pièges. LAINE-BOSZORMENYI et al. (1972) étudiant la post-luminescence de chloroplastes observent les mêmes lois et étudient alors l'influence de la température. Ils constatent l'invariabilité, pour un système donné, de l'exposant n en fonction de la température. Ils ajoutent d'ailleurs qu'il est actuellement impossible de donner à l'exposant un sens physique précis. Nous n'avons réalisé aucun progrès dans cette voie. Il nous paraît cependant intéressant de montrer que les fonctions en t^{-2} qui sont les seules à être utilisées pour des calculs de coefficients de diffusion sont en fait, au plan théorique, les moins fréquentes.

IV - DIFFUSION ET FONCTION EN t^{-n}

Les solutions mathématiques de la seconde loi de FICK $\frac{\partial r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 r}{\partial x^2}$ résultent d'intégrations qui dépendent d'un certain nombre de conditions aux limites qui doivent être rigoureusement respectées dans les protocoles expérimentaux.

A. Fonction $t^{-\frac{1}{2}}$

$$\text{La relation } R(t) = \frac{R_0}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (41)$$

qui vérifie la seconde loi de FICK, donne la distribution dans le solide de la radioactivité R déposée à l'instant $t = 0$ au point $x = 0$, c'est-à-dire à la surface. Pour $x = 0$, quel que soit le temps t , on obtient $R(t) = Kt^{-\frac{1}{2}}$. Encore faut-il, d'après les conditions d'intégration, que le dépôt R_0 soit infiniment mince et le solide infiniment grand. La transposition aux cas des solides phosphatés en suspension est instructive. Nous avons montré précédemment que dans une première phase la radioactivité R_0 se dilue dans un pool sensiblement plus important que celui de la solution : dès lors il n'est pas possible de considérer R_0 comme un dépôt mince et cette équation ne peut être employée. On doit cependant signaler que pour quelques sols on observe bien la relation :

$$R(t) = Kt^{-\frac{1}{2}}$$

Dans ce cas on constate que la concentration en phosphore de la solution est si faible qu'elle n'est plus dosable et que dans ces conditions l'apport de radioactivité peut être assimilé à un dépôt mince. Mais en général la formule (41), point de départ de nombreux calculs, n'est que rarement utilisable compte tenu des conditions très restrictives liées à l'intégration.

B. Cas général

C'est essentiellement à CRANK (1975) que l'on doit de pouvoir disposer de quelques solutions numériques pour des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans ce travail où nous disposons d'une solution bien agitée, limitée et dans laquelle baignent des particules avides de phosphore. Toutes les équations proposées font intervenir les quantités de radioactivité $M(t)$ présentes dans la particule à l'instant t et M_∞ à l'équilibre. Si les particules sont des plaques, la relation est :

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp(-Dq_n^2t/l^2) \quad (42)$$

dans laquelle α est le rapport des quantités présentes en solution et dans la particule à l'équilibre et les différents q_n sont les racines positives de l'équation :

$$\text{tang } q_n = -\alpha q_n$$

dont on trouve quelques valeurs dans CRANK (1975), CARSLAW et JAEGER (1959) ou BERTHIER (1952).

Si les particules sont des sphères, on a :

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \exp(-Dq_n^2 t/a^2) \quad (43)$$

où les q_n successifs sont les racines de $\text{tang } q_n = \frac{3 q_n}{3 + \alpha q_n^2}$

dont on trouve des valeurs dans les auteurs précédents.

Enfin, si les particules sont des cylindres, on obtient :

$$\frac{M(t)}{M} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t/a^2) \quad (44)$$

où les q_n sont les racines de :

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2 J_1(q_n) = 0$$

J_0 et J_1 étant les fonctions de BESSEL.

Il est illusoire de faire ici des hypothèses sur la forme des particules et de choisir entre des sphères, des cylindres ou des lames. Toutes les équations sont du même type et il suffit d'en analyser une pour la comparer globalement aux résultats expérimentaux. La première étape consiste à utiliser les mêmes variables dans les deux cas à savoir R_0 , $R(t)$ et R_∞ .

La relation (27) peut s'écrire :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t/a^2) = 1 - \frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{M_{\infty} - M(t)}{M_{\infty}}$$

Or, $M_{\infty} = R_0 - R_{\infty}$ et $M(t) = R_0 - R(t)$

On a donc : $\frac{M_{\infty} - M(t)}{M_{\infty}} = \frac{R_0 - R_{\infty} - R_0 + R(t)}{R_0 - R_{\infty}}$

soit : $\frac{R(t)}{R_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t/a^2) + \frac{R_{\infty}}{R_0}$ (45)

A partir des faisceaux de courbes obtenues par CRANK qui représente $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ en fonction de $Kt^{\frac{1}{2}}$ il est possible de tracer celle donnant $\frac{R(t)}{R_0}$ en fonction de $K.t^{\frac{1}{2}}$. C'est ce que nous avons fait sur la figure 20.

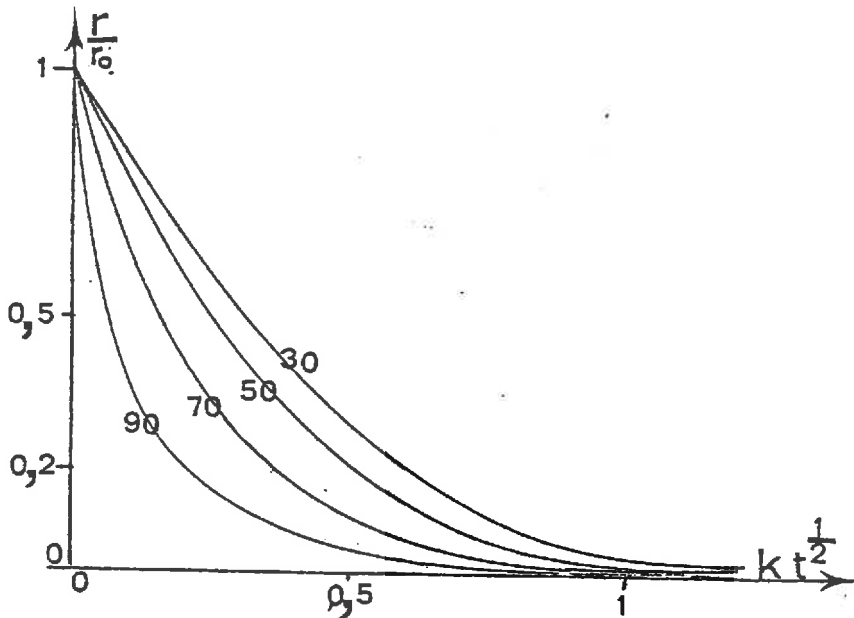


Figure 20 - Evolution de $\frac{R(t)}{R_0}$ en fonction de t pour des sphères.

Les chiffres sur les courbes indiquent le pourcentage de R_0 prélevé, par les particules, à l'équilibre.

Ce graphique permet trois remarques :

- . Son allure générale n'est pas différente de celle que l'on peut obtenir à partir de données expérimentales si l'on prend pour $R(t)/R_0$ des coordonnées décimales.
- . Lorsque la fraction prélevée à l'équilibre par le solide est égale ou supérieure à 90 %, la plus grande partie du transfert du traceur se produit dans des temps très brefs. Ce résultat est en accord total avec les observations pratiquées pour les dilutions isotopiques réalisées dans les sols, mais il est également en concordance avec les remarques faites au cours de la présentation de la méthode de dilution isotopique et relatives aux vitesses apparentes de transfert de la radioactivité fonction de la taille relative des compartiments d'accueil.
- . L'évolution de $R(t)/R_0$ n'est pas proportionnelle à la puissance $\frac{1}{2}$ de t , principalement lorsque la fraction de la radioactivité présente à l'équilibre dans les particules est élevée, sinon nous serions en présence d'un faisceau de droites. On comprend dès lors que ces différentes courbes, au moins dans certaines de leurs portions, puissent être assimilées à des courbes t^{-n} avec $0 < n < \frac{1}{2}$.

A l'issue de ce tour d'horizon on pourrait conclure que la discordance entre les données expérimentales faisant apparaître des équations en t^{-n} , avec $0 < n < \frac{1}{2}$, et les formules simplifiées de diffusion en $t^{-\frac{1}{2}}$ a pour origine essentielle le non respect par les utilisateurs des conditions imposées par le type d'intégration choisi pour la loi de FICK et que les équations sont en réalité des approximations de formules beaucoup plus complexes. C'est pourquoi on ne peut terminer ce tour d'horizon sans évoquer le travail théorique de COURNIL et THOMAS (1977) sur la diffusion dans les systèmes cristallins imparfaits. Ces auteurs avaient constaté au cours de réactions gaz-solide ou solide-solide une loi cinétique en t^{-n} , avec $0 < n < \frac{1}{2}$, qu'ils ont nommée "loi parabolique freinée". Pour expliquer ce type de relation en partant de formules générales de diffusion ils font l'hypothèse qu'il existe au sein du solide des défauts qui constituent alors des barrières de potentiel infranchissables et que la distribution de ces barrières dans l'axe de la diffusion est répartie selon une loi de Poisson. Moyennant quoi ils aboutissent à une équation différentielle du type :

$$\frac{dR(t)}{dt} = K_d \frac{e^{-bR(t)}}{R(t)} \quad (46)$$

b étant le nombre moyen de barrière par unité de longueur, dont l'intégration donne :

$$e^{-bR(t)}(bR(t) - 1) - e^{-bR_0}(bR_0 - 1) = K_d \cdot b^2 \cdot t \quad (47)$$

Un développement en série de la fonction :

$$e^{-bR(t)}(bR(t) - 1)$$

conduit à la relation finale :

$$K_d t = \frac{R(t)^2}{2} + \frac{bR(t)^3}{3} + \frac{b^2 R(t)^4}{8} + \dots \quad (48)$$

Cette loi est la "loi parabolique freinée". En effet, si $b = 0$, c'est-à-dire s'il n'y a pas de barrière anormale, nous observons la loi parabolique connue. Par contre, dès que b prend une certaine valeur ce sont successivement les termes en puissance 3, 4 ou 5 qui prennent de l'importance.

On peut ainsi comprendre qu'entre la puissance 2 pure et la puissance 3, il puisse exister tous les cas intermédiaires correspondant à n'importe quelle valeur comprise entre 2 et 3 pour l'exposant. L'intérêt d'une telle présentation est évident puisqu'il permet par exemple d'expliquer l'évolution continue de l'exposant n dans l'expérience relative à l'ajout de phosphate en solution à $AlPO_4$ (tableau 14).

V - CONCLUSION

L'ensemble de cette partie expérimentale destiné à préciser le mécanisme responsable de la dilution isotopique a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants :

- . La dilution isotopique n'a pas pour origine l'existence de réactions chimiques équilibrées.
- . Elle n'a pas non plus pour origine un processus d'équilibre entre des dissolutions et des cristallisations.

- . Sans avoir démontré formellement que la diffusion était le seul mécanisme susceptible de rendre compte de la dilution isotopique, nous avons présenté un certain nombre de faits en accord avec ce point de vue. Il s'agit en particulier de la distribution du traceur dans la phase solide et de l'effet de la température.
- . Bien que les formules de diffusion en $t^{-\frac{1}{2}}$ soient les plus utilisées, elles ne sont certainement pas les plus fréquentes dans l'observation des cinétiques.
- . Enfin, la formulation empirique des cinétiques en t^{-n} est très probablement une approximation de formules bien plus complexes ne possédant que des solutions numériques.

CHAPITRE III

TEMPS MOYEN DE SEJOUR DES IONS PO_4 DANS LE POOL LE PLUS MOBILE DEFINI PAR LE BIAIS DE L'ANALYSE STOCHASTIQUE

L'objectif est maintenant de déduire, des informations précédentes, des caractéristiques cinétiques des ions phosphate dans les différents systèmes.

L'examen "in situ" du solide montre que le phénomène physique mis en jeu est probablement celui d'une diffusion dont l'étude mathématique peut être abordée au moyen des calculs de probabilités (EMSCHWILLER, 1951, t1, p. 347) puisque la diffusion est le résultat de mouvements aléatoires (CRANK, 1975, p. 2).

L'analyse stochastique, d'une manière générale, est l'approche, par le biais des probabilités de distribution du traceur, de la définition de quelques caractéristiques cinétiques propres au système étudié.

Il en résulte que des observations réalisées à partir du processus de diffusion doivent permettre d'atteindre les données cinétiques recherchées et dans notre cas nous tiendrons compte du fait que l'analyse compartimentale pratiquée sur la solution du solide a permis de conclure que chaque site récepteur de traceur pouvait être assimilé à un compartiment.

Il doit donc exister une similitude entre certaines formules de diffusion et une cinétique de dilution isotopique lorsque le nombre de compartiments est important.

I - COMPARAISON DES FORMULES DE DILUTION ISOTOPIQUE DANS UN CAS LIMITE ET DE DIFFUSION
EN MILIEU NON INFINI

A. Dilution isotopique

La formule générale d'une cinétique de dilution isotopique dans un système à n compartiments est du type :

$$\frac{R(t)}{R_0} = H_1 \cdot e^{-g_1 t} + \dots + H_n \cdot e^{-g_n t} = \sum_{i=1}^{i=n} H_i \cdot e^{-g_i t} \quad (18)$$

où H_i et g_i ($i = 1, \dots, n$) sont fonction des flux entre compartiments, de leur volume et de leur concentration, c'est-à-dire que ces coefficients sont liés par le fait qu'ils font intervenir les mêmes paramètres.

De plus, pour le compartiment où est injecté le traceur, on a $H_i > 0$ et $\sum_{i=1}^{i=n} H_i = 1$ puisque, lorsque $t = 0$, $R(t) = R_0$ et tous les termes de la forme $e^{-g_i t}$ sont égaux à 1.

On a donc :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \sum_{i=1}^{i=n} H_i \cdot e^{-g_i t} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{i=n} H_i = 1 \quad (18')$$

B. Diffusion

Quelle que soit la forme retenue pour les micelles (billes, cylindres, lames) pourvu que l'on tienne compte du fait de l'existence d'un milieu limité, les équations de diffusion proposées par CRANK sont du type général :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \sum_{n=1}^{n=\infty} f(q_n) \cdot e^{-\frac{D}{a^2} \cdot q_n^2 \cdot t} \quad (45)$$

Pour $t = 0$, tous les termes exponentiels sont égaux à 1 et $R_t = R_0$. On en déduit :

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} f(q_n) = 1$$

C. Discussion

La comparaison des équations (18') et (45) montre qu'il n'y a pas de différence de formulation entre une cinétique de dilution isotopique comportant un nombre infini de termes et une cinétique de diffusion dans un solide limité. Qui plus est, les différents R_i ou $f(q_n)$ peuvent être considérés, puisque :

$$H_i \text{ et } f(q_n) > 0 \text{ et que } \sum_{i=1}^{i=n} H_i = \sum_{n=1}^{n=\infty} f(q_n) = 1 ,$$

comme les termes successifs de la loi de répartition de probabilité des différents g_i .

Il en résulte que l'équation donnant $R_{(t)}/R_0$ peut prendre la forme générale :

$$\frac{R_{(t)}}{R_0} = \sum_{i=1}^{i=n} f(g_i) \cdot e^{-g_i t} \quad (49)$$

Déterminer la valeur de $R_{(t)}/R_0$ à un instant donné t quelconque nécessite de faire varier i de 1 à n , n tendant vers l'infini, ce qui revient à faire varier g_i de 0 à l'infini. La relation (49) devient sous sa forme intégrale :

$$\frac{R_{(t)}}{R_0} = \int_0^{\infty} f(g_i) \cdot e^{-g_i t} dg_i \quad (50)$$

Elle montre que $R_{(t)}/R_0$ est la transformée de LAPLACE de $f(g_i)$ (FELLER, 1966 ; ADDA, 1970 ; CRANK, 1975).

II - RECHERCHE DE LA TRANSFORMÉE DE LAPLACE. CAS DES COMPARTIMENTS INFINIMENT PETITS ET INFINIMENT NOMBREUX

Comme le signale SHEPPARD (1962, p. 51), l'utilisation de la méthode mathématique de la transformée de LAPLACE est largement facilitée par l'examen de tables de fonctions et de leurs transformées. On peut citer celles de CARSLAW et JAEGER (1959), de CRANK (1975) et de ANGOT (1952).

Pour la recherche de la fonction $f(g_i)$ nous disposons de quatre indices importants :

- . $f(g_i)$ est une fonction continue.
- . $f(g_i)$ est une fonction de densité de probabilité.
- . $f(g_i)$ a pour transformée une fonction du type puissance.
- . si la transformée est connue il est possible de connaître $f(g_i)$ qui est *unique*.
(FELLER, p. 416, vol. II, 1966).

Une expression pour $f(g_i)$, et probablement la seule, susceptible de répondre aux deux conditions simultanées, est la suivante :

$$f(g_i) = \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \frac{R_1}{R_0} \cdot g_i^{n-1} \cdot e^{-\left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot g_i} \quad \text{avec } g_i > 0 \quad (51)$$

En effet, elle est de la forme :

$$f_{\alpha \nu}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \alpha^\nu x^{\nu-1} e^{-\alpha x} \quad (52)$$

avec $x > 0$

$\alpha > 0$

$\nu > 0$

qui est une densité de probabilité gamma dont la transformée :

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \frac{R_1}{R_0} \cdot g_i^{n-1} \cdot e^{-\left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot g_i} \cdot e^{-g_i t} dg_i = \int_0^{\infty} \frac{1}{\Gamma(b)} \cdot \frac{R_1}{R_0} \cdot g_i^{n-1} \cdot e^{-[t + \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}}] g_i} dg_i$$

est :

$$\mathcal{L}[f(g_i)] = \frac{R_1}{R_0} [t + \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}}]^{-n} \quad (53)$$

c'est-à-dire une fonction puissance.

Certes cette fonction n'est pas exactement celle proposée à partir des résultats expérimentaux. Elle en est néanmoins très proche et peut généralement lui être substituée. En effet, dans tous les cas expérimentaux rencontrés, $(\frac{R_1}{R_0})^{\frac{1}{n}}$ est négligeable devant t . C'est ce que montre le *tableau 21* où cette donnée a été calculée pour l'expérience faisant intervenir $AlPO_4$ et une solution de phosphate.

| Traitements | $\frac{R_1}{R_0}$ | n | $(\frac{R_1}{R_0})^{\frac{1}{n}}$ |
|-----------------------------|-------------------|--------|-----------------------------------|
| $AlPO_4$ | 0,50 | 0,08 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| $AlPO_4 + 6 \text{ mg P}$ | 0,50 | 0,074 | $8,5 \cdot 10^{-5}$ |
| $AlPO_4 + 15 \text{ mg P}$ | 0,59 | 0,042 | $3,5 \cdot 10^{-6}$ |
| $AlPO_4 + 60 \text{ mg P}$ | 0,67 | 0,030 | $1,6 \cdot 10^{-6}$ |
| $AlPO_4 + 150 \text{ mg P}$ | 0,68 | 0,0066 | $4,2 \cdot 10^{-26}$ |
| $AlPO_4 + 300 \text{ mg P}$ | 0,77 | 0,006 | $1,2 \cdot 10^{-19}$ |
| $AlPO_4 + ClNa$ | 0,36 | 0,13 | $3,9 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau 21 - Valeurs de $(\frac{R_1}{R_0})^{\frac{1}{n}}$

Les valeurs calculées démontrent que $(\frac{R_1}{R_0})^{\frac{1}{n}}$ est, dans tous les cas, négligeable devant t qui ne peut être inférieur techniquement à 0,5 minute. C'est pourquoi la formule générale :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} [t + (\frac{R_1}{R_0})^{\frac{1}{n}}]^{-n} \quad (53)$$

n'est pas numériquement différente de la formule empirique :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} t^{-n} \quad (38)$$

III - EQUATIONS EXACTES ET SIMPLIFIEES D'UNE CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE POUR UN
SYSTEME SOLIDE-SOLUTION LIMITE (OU EN SYSTEME HETEROGENE)

La formule empirique :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} \cdot t^{-n} \quad (38)$$

n'est pas acceptable dans deux cas limites $t = 0$ et $t = \infty$.

En effet, pour $t = 0 \rightarrow \frac{R(0)}{R(0)} = \infty$ ce qui est manifestement faux.

$$\text{et } t = \infty \rightarrow \frac{R(t)}{R(0)} = 0$$

Pour $t = 0$, la transformée de LAPLACE résoud le problème puisque l'équation exacte (53) donne $\frac{R(0)}{R_0} = 1$ ce qui indique qu'à l'instant initial la radioactivité R_0 est intégralement dans le pool le plus mobile et n'a pas encore entamé la phase cinétique en t^{-n} .

Pour $t = \infty$, le système étant fermé et limité, $\frac{R(t)}{R_0}$ tendra vers une valeur limite $\frac{R_\infty}{R_0}$ qu'il convient d'ajouter à l'équation générale. Dans l'ensemble des expériences que nous avons réalisées l'équilibre n'a jamais été atteint et il est aisé d'imaginer que le phosphore total du système est l'ensemble diluable. Dans ces conditions, le rapport $\frac{R_\infty}{R_0}$ égal à M_1/P total, M_1 désignant le phosphore en solution, ne dépasse jamais 1 % et est plus souvent voisin de 10^{-3} , ce qui le rend généralement négligeable devant les autres termes.

IL EN RESULTE QUE SI UNE CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE EST EXACTEMENT REPRESENTEE PAR L'EQUATION :

$$\boxed{\frac{R(t)}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} \left[t + \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-n} + \frac{R_\infty}{R_0}} \quad (54)$$

ou par :

$$\boxed{\frac{R(t)}{R_0} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \frac{R_1}{R_0} \left[t + \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-n} + \frac{R_\infty}{R_0}} \quad (55)$$

si le système comporte un premier compartiment $Q = M_1 + M_2$ supérieur à la solution du sol, la formule simplifiée :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \frac{R_1}{R_0} \cdot t^{-n}$$

est applicable dans tous les cas expérimentaux réels, les termes correctifs $\left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}}$ et $\frac{R_\infty}{R_0}$ étant négligeables devant les autres.

IV - ETUDE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION $f(g_i)$

A. Allure de la fonction $f(g_i)$

La fonction $f(g_i)$ est de la forme :

$$f(g_i) = \frac{1}{\Gamma(n)} \cdot \frac{R_1}{R_0} \cdot g_i^{n-1} e^{-\left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}} g_i} \quad (51)$$

Les résultats expérimentaux montrent que n est inférieur à 1 ; la fonction est monotone décroissante et non bornée pour $g_i = 0$. Remarquons que ce cas élimine le système à un seul compartiment pour lequel la représentation graphique de la cinétique est une horizontale.

B. Exemple d'application

On donne dans le *tableau 22* les valeurs de $f(g_i)$ pour le cas du $AlPO_4$ (*tableau 14*). La relation empirique est :

$$\frac{R(t)}{R_0} = 0,5 t^{-0,0837}$$

soit pour $f(g_i)$:

$$f(g_i) = \frac{1}{\Gamma(0,0837)} \cdot 0,5 g_i^{-0,9163} e^{-0,5^{11,94} g_i}$$

$$f(g_i) = 0,021 \cdot g_i^{-0,916} \cdot e^{-2,55 \times 10^{-4} g_i}$$

$\Gamma(0,0837)$ étant calculé à partir de $\Gamma(n+1) = \Gamma(n)$

| g_i (minute ⁻¹) | $g_i^{-0,916}$ | $e^{-2,5 \cdot 10^{-4} g_i}$ | $f(g_i)$ |
|-------------------------------|----------------|------------------------------|---------------------|
| 10^{-2} | 67,92 | 0,9999 | 1,43 |
| 10^{-1} | 8,24 | 0,999 | 0,17 |
| 10^0 | 1 | 0,999 | 0,021 |
| 10^1 | 0,12 | 0,985 | 0,025 |
| 10^2 | 0,0147 | 0,975 | $3,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 10^3 | 0,0018 | 0,778 | $2,9 \cdot 10^{-6}$ |

Tableau 22 - Calcul des différentes valeurs de $f(g_i)$.

V - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DU SYSTEME SOLIDE-SOLUTION DEDUITES DE L'ANALYSE
STOCHASTIQUE

A. Constante moyenne de vitesse de la réaction de dilution isotopique

Les différents g_i sont les constantes de vitesse des réactions individuelles de dilution isotopique et la fonction $f(g_i)$ représente leur distribution. Il existe une constante moyenne de vitesse g_m qui pour une fonction de probabilité $[(\alpha, \nu), (g_i)]$ a pour valeur $\frac{\nu}{\alpha}$ soit :

$$g_m = \frac{n}{\frac{R_1}{R_0} \frac{1}{n}} \quad (56)$$

Dans l'exemple numérique précédent g_m a pour valeur :

$$g_m = \frac{0,0837}{0,5 \frac{1}{0,0837}} = \frac{0,0837}{2,53 \cdot 10^{-4}} = 330,5 \text{ mn}^{-1}$$

Il est intéressant de présenter la répartition des différents g_i par rapport à g_m . On donne sur la figure 21, pour des valeurs de n comprises entre 0,5 et 0, les courbes des probabilités cumulées en fonction du rapport g_i/g_m . A droite de la verticale D tracée sur le graphe pour $g_i/g_m = 1$, on trouve les constantes de vitesse supérieures à g_m : elles sont les moins fréquentes.

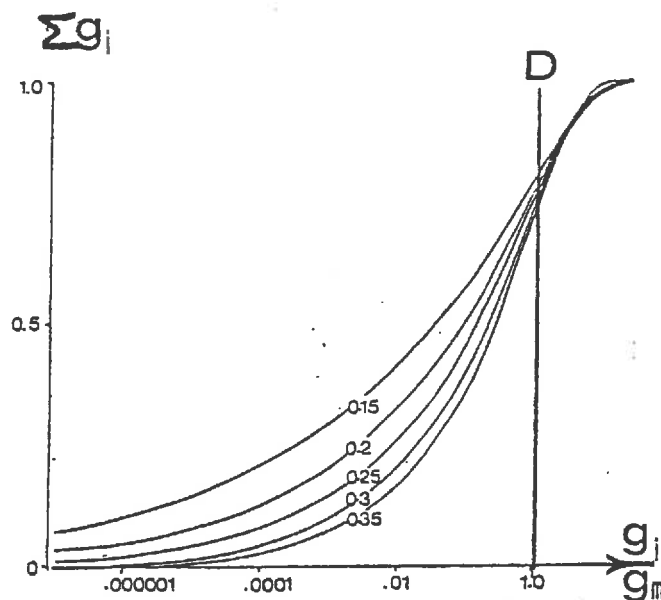


Figure 21 - Probabilités cumulées en fonction de $\frac{g_i}{g_m}$ en fonction des valeurs de n portées sur chaque courbe.

A ce stade il paraît important de bien insister sur la signification de la constante g_m . Il s'agit de la valeur moyenne d'un nombre infini de g_i dont la distribution de probabilité est une fonction gamma. Il en résulte que chaque système solide-solution, dont le comportement au cours d'une cinétique de dilution isotopique fait apparaître en fonction en t^{-n} , possède l'ensemble des divers g_i et que les systèmes se distinguent par des probabilités différentes des mêmes g_i . Cette présentation montre que le g_m , constante moyenne de vitesse ainsi définie, est nettement différente de la constante g caractéristique du turn over dans les systèmes à deux compartiments. En effet, dans cette dernière circonstance il existe une valeur unique de g pour un système donné et ce qui différencie les systèmes sont des valeurs distinctes de g . Dans les circonstances où nous nous trouvons, des systèmes possédant le même g_m n'ont aucune raison d'être identiques puisqu'ils peuvent posséder des fonctions gamma différentes. Ce point nous paraît particulièrement important pour être souligné. Il est en réalité la conséquence de l'utilisation de la méthode stochastique dont nous avons dit qu'elle pouvait être utilisée sans faire d'hypothèse sur l'organisation interne du système, la contre-partie étant évidemment une moins bonne définition du système.

Nous avons vu que le calcul de g_m était lié à la fonction $f(g_i)$, c'est-à-dire à la phase de la dilution isotopique concernée par la fonction en t^{-n} . C'est pourquoi dans les systèmes possédant un pool mobile $Q = M_1 + M_2$ supérieur à M_1 , quantité de phosphore en solution, g_m sera calculé à partir de R_Q tel qu'il a été défini (formule 40) et aura pour valeur :

$$g_m = \frac{n}{\frac{R_1}{R_Q} \frac{1}{n}} \quad (57)$$

B. Temps moyen de séjour des ions dans la solution du solide

Dès lors que l'on connaît la constante moyenne de vitesse il devient possible de calculer le *temps de séjour moyen* des ions dans la solution ou plus généralement dans le pool qui reçoit le traceur.

En effet, on sait (formule 17) que :

$$T_m = \frac{1}{g_m}$$

Dans l'exemple numérique précédent on obtient :

$$T_m = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ minutes.}$$

Ce résultat, qui correspond à un objectif que nous nous étions fixé, montre la brièveté de séjour des ions phosphate en solution lorsque ceux-ci sont en contact avec des substrats dans lesquels ils peuvent diffuser.

Mais avant de poursuivre il importe, comme pour la valeur g_m , de préciser le sens de T_m qui n'en est que l'inverse.

Le temps moyen de séjour, T_m , défini ici est significativement différent du temps moyen de résidence ou TMR utilisé par les pédologues lorsqu'ils analysent les processus de renouvellement de la matière organique des sols (GUILLET, 1979 ; HETIER, 1974). Le TMR étant l'inverse de la constante de turn-over défini par le biais d'une cinétique du premier ordre, il existe la même différence entre le TMR et T_m qu'entre g et g_m . Il existe une infinité de T_i dont la valeur moyenne est T_m et dont la fonction de distribution de probabilités est une fonction gamma, alors que pour un système il ne va exister qu'un TMR.

C. Flux moyen d'échange entre le solide et la solution

A côté de la caractéristique strictement cinétique, g_m , ou de son inverse, T_m , il est possible par la méthode des cinétiques de dilution isotopique de faire apparaître une caractéristique quantitative. Il s'agit du flux d'échange moyen entre le solide et la solution. Ce flux ϕ est défini par la relation :

$$\phi_m = g_m \times Q$$

Q étant la quantité d'élément stable (en l'occurrence les ions PO_4) dans le pool où a été injecté le traceur (SHIPLEY, 1972, p. 3). Cette donnée traduit l'importance quantitative des mouvements d'ions entre le solide et sa solution.

Toujours en utilisant l'exemple numérique précédent, on trouve :

$$\phi_m = 330,5 \times 7,8 = 2578 \mu\text{g.P.min}^{-1}$$

D. Conclusion

L'analyse, par la méthode stochastique, des systèmes solide-solution pour lesquels la cinétique d'échange isotopique des ions phosphate peut être assimilée à une fonction puissance permet la définition et le calcul :

- 1°) D'une constante moyenne de vitesse du processus de dilution isotopique.
- 2°) De son inverse, le temps de séjour moyen des ions phosphate en solution.
- 3°) Du flux d'échange moyen entre solide et solution.

Ces valeurs caractéristiques sont indépendantes de la période où sont réalisées les mesures.

CONCLUSION DE LA SECONDE PARTIE

Cette partie expérimentale a abouti à l'obtention d'un certain nombre d'informations relatives à la nature du mécanisme de la dilution isotopique dans les systèmes hétérogènes solide-solution.

- . La dilution isotopique n'est ni le fait de réactions chimiques équilibrées d'un ordre élevé, ni le résultat d'un état stationnaire créé par une succession de dissolution et cristallisation.
- . Le mécanisme de diffusion semble le plus probable, un certain nombre de circonstances convergentes privilégiant cette hypothèse.

Chemin faisant nous avons mis en évidence la très forte hétérogénéité de distribution du phosphore 32 traceur dans la phase solide du système ; seul, en fin du compte, le pool le plus mobile possède une RAS homogène. Ce résultat est important pour la mise en place et l'interprétation des essais agronomiques faisant appel au phosphore 32.

Enfin, la chance d'avoir pu donner aux résultats expérimentaux une formulation mathématique relativement simple a permis l'emploi de la méthode d'analyse stochastique pour définir deux caractéristiques cinétiques propres au système.

- . La première est la constante de vitesse *moyenne*

$$g_m = \frac{n}{\left(\frac{R_1}{R_0}\right)^{\frac{1}{n}}}$$

de dilution isotopique et son inverse, T_m , le temps moyen de séjour des ions en solution.

- . La seconde est le flux moyen d'échange permanent entre solide et solution : elle a pour valeur :

$$\phi_m = Q \cdot g_m$$

Q étant la taille du pool où est injecté le traceur.

Ces deux caractéristiques, à la différence de toutes celles proposées jusqu'à maintenant sont indépendantes de l'intervalle choisi au cours de la dilution isotopique. Il n'y a plus à utiliser une durée et une phase précises de la dilution isotopique mais il est cependant indispensable d'avoir au moins deux déterminations pour connaître R_1/R_0 et n : c'est le moins que l'on puisse faire pour caractériser une cinétique.

TROISIEME PARTIE

APPLICATIONS AGRONOMIQUES DES CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE

Il n'était pas question de clore ce travail sans revenir à son point de départ, c'est-à-dire à l'étude des problèmes agronomiques que pose le phosphore.

Pour que le travail précédent puisse présenter un intérêt pour les agronomes trois conditions sont nécessaires. Il faut que :

1°) Les cinétiques de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution soient du même type que celles rencontrées avec les modèles de laboratoire.

2°) Il existe une relation simple entre les ions phosphate impliqués dans le processus de dilution isotopique et ceux prélevés par les récoltes.

3°) Des traitements agronomiques modifiant la fertilité phosphorique du sol, appréciée par des rendements culturaux ou des techniques d'extraction chimique, se traduisent par une modification des cinétiques de dilution isotopique.

Si ces trois conditions sont satisfaites les cinétiques de dilution isotopique deviennent un outil privilégié de travail pour analyser l'évolution du phosphore dans le sol. Dans la mesure où les résultats observés sur modèles pouvaient être étendus au cas du phosphore du sol, ils étaient l'occasion d'examiner de manière critique les notions de valeur E, L ou A telles qu'elles ont été définies au cours de l'analyse bibliographique. Mais si intéressante que puisse être une analyse critique, cela ne nous semblait pas suffisant pour justifier l'emploi des cinétiques de dilution isotopique. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter un certain nombre d'exemples où l'utilisation de cette technique apporte des informations plus nombreuses que toute autre méthode.

Un des problèmes qui a particulièrement retenu notre attention est celui de la constitution dans un sol de réserves phosphatées mobiles en quantité très supérieure aux besoins annuels des cultures (GACHON, 1977). Ce type d'étude est alors apparu comme un moyen de reconsidérer la notion de ce qu'il est convenu de désigner sous le nom de "rétrogradation des ions phosphate" dans les sols.

CHAPITRE I

CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET PHOSPHORE ASSIMILABLE

I - CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE DES IONS PO₄ DANS LES SYSTEMES SOL-SOLUTION

Alors que les composés utilisés jusqu'ici contiennent de 5 à 20 % de phosphore, le sol n'en renferme que 1 ‰ en moyenne et la part des constituants phosphatés n'atteint jamais 1 ‰. La transposition des résultats d'un cas à l'autre ne pouvait pas se faire sans quelques vérifications.

A. Allure des cinétiques de dilution isotopique

1. Matériel

Le sol utilisé ici provient de la parcelle 4, prélèvement 1974, du dispositif expérimental dit des "24 parcelles" situé à la Station Centrale d'Agronomie de l'INRA à VERSAILLES destiné à suivre l'évolution de la fertilité phosphorique en fonction des doses de phosphore restitué sous forme soluble après cultures. On a réalisé 5 répétitions pour montrer l'importance des variations observées d'un échantillon à l'autre.

2. Résultats

Les résultats obtenus pour $\frac{R(t)}{R_0}$ à chacun des prélèvements sont portés au *tableau 23*.

| Temps Répé- titions | R(t)/R ₀ observés | | | | | | calculés | | |
|---------------------------|------------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------------|------|------------------|
| | 1 | 3 | 10 | 30 | 100 | 280 | R ₁ /R ₀ | n | coef. de cor. |
| 1 | 0,44 | 0,35 | 0,28 | 0,21 | 0,18 | 0,14 | 0,42 | 0,19 | 0,996 |
| 2 | 0,43 | 0,36 | 0,29 | 0,23 | 0,17 | 0,13 | 0,44 | 0,19 | 0,997 |
| 3 | 0,42 | 0,34 | 0,28 | 0,23 | 0,18 | 0,14 | 0,43 | 0,19 | 0,998 |
| 4 | 0,41 | 0,36 | 0,28 | 0,22 | 0,17 | 0,13 | 0,43 | 0,19 | 0,996 |
| 5 | 0,42 | 0,35 | 0,28 | 0,22 | 0,17 | 0,14 | 0,43 | 0,19 | 0,998 |

Tableau 23 - *Reproductibilité des mesures.*

L'ensemble de ces données a été traité par les méthodes mathématiques utilisées dans le cas des substances simples, en particulier par le programme FORTRAN cité en annexe.

Seule la fonction puissance est à même de simuler, comme dans les cas évoqués précédemment, les données expérimentales. C'est pourquoi on a calculé les valeurs de $\frac{R_1}{R_0}$ et de n les plus probables ainsi que les coefficients de corrélation correspondant à l'équation. :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} t^{-n}$$

Comme dans le cas du phosphate d'aluminium il est possible, connaissant la quantité de phosphore M_1 en solution et la quantité totale P_T dans le sol, de calculer le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre isotopique en faisant l'hypothèse que la loi cinétique est invariante. On a :

$$M_1 = 10,1 \mu\text{gP.g}^{-1}\text{sol} \quad P_T = 646 \mu\text{gP.g}^{-1}\text{sol}$$

On obtient :

$$t = 3,7 \cdot 10^7 \text{ minutes soit } 71,57 \text{ ans.}$$

soit une valeur bien supérieure à ce qu'autoriserait tout contrôle expérimental direct.

B. Pool le plus mobile des ions phosphate du sol

Nous avons montré précédemment grâce à l'utilisation de la technique de double dilution isotopique que le pool le plus mobile des ions phosphate dans un système sol-solution représentait un volume de distribution parfois supérieur à celui de la solution du sol. La détermination de ce volume de distribution étant obtenue jusqu'alors en remplaçant, grâce à une centrifugation effectuée à l'issue d'un échange isotopique de durée appropriée, la quasi totalité de la solution radioactive par une solution identique mais non radioactive.

Pour réduire les erreurs expérimentales liées à la variabilité des teneurs en eau résiduelle des sols on a mis au point un protocole qui consiste, non plus à échanger la solution radioactive par la même inactive, mais à ajouter à un mélange où est suivie une cinétique un volume V connu de la même solution inactive. Le schéma 22 illustre ce protocole.

| | solution du sol | sol | |
|-----------------|---|-------|------------------------------|
| Système initial | r_α | r_2 | $R - r_2 - r_\alpha \cdot C$ |
| | $m_1 V_1 = M_1$ | M_2 | $E - M_2 - M_1$ |
| Système final | r_β | r_3 | $R - r_3 - r_\beta \cdot C$ |
| | $V_1 + v = V_2 = k \cdot V_1$ C | M_2 | $E - M_2 - M_1$ |
| | Pool des ions les plus mobiles $Q = M_1 + M_2$ | | Autres ions mobiles |

Figure 22 - Double dilution isotopique utilisée pour la mesure du pool le plus mobile.

Pour limiter le nombre de manipulations, les déterminations de la cinétique et du pool le plus mobile sont effectuées sur le même système sol-solution. Deux mélanges, l'un A de 11,2 g de sol et 111 ml d'eau placés dans un flacon plastique de 200 à 250 ml et l'autre B de 11 g et 110 ml sont agités 17 heures environ. Dans A on injecte 1 ml d'une solution de $^{32}\text{PO}_4$ sans entraîneur contenant la radioactivité R qui varie selon le pouvoir fixateur des sols de 0,1 à 1 MBq. Après 1, 10, 40 et 100 minutes de contact entre sol et solution on prélève au moyen d'une seringue plastique 3 ml de suspension homogène que l'on filtre sur une membrane à pores calibrés de 0,2 μm ou 0,025 μm . Un comptage est effectué sur un volume connu du filtrat pour obtenir $R(t)$.

Le mélange B est centrifugé 40 minutes à 100000 g ($30000 \text{ t} \cdot \text{mn}^{-1}$ avec rotor de rayon moyen de 6,7 cm) et le surnageant filtré à 0,2 ou 0,025 μm est scindé en deux fractions : 40 ml ou moins seront dosés pour leur phosphore en solution et 50 ml sont ajoutés au reste de la suspension A ramenée, par les opérations de prélèvements nécessaires à l'obtention de la cinétique, à 10 g de sol et 100 ml de solution. Après 2 à 3 minutes d'agitation du mélange A additionné des 50 ml de la solution B, on détermine, après filtration sur membranes à pores calibrés, la radioactivité de la solution. Cette suspension est centrifugée à 100000 g et 40 ml ou moins servent à un dosage du phosphore en solution. L'identité des concentrations en phosphore dans A et B permet de s'assurer de l'état stationnaire des deux systèmes et de la reproductibilité de l'expérimentation.

Le calcul de M_2 est conduit comme suit ; on admet que pendant le temps qui sépare l'injection de la solution B dans le flacon A le transfert de radioactivité vers le pool hétérogène est négligeable. Cette hypothèse est correcte dans la mesure où entre 100 et 102 minutes l'échange isotopique dans les cas les plus intenses, c'est-à-dire lorsque $n = 0,5$, ne touche que 1 % de la radioactivité en solution. Dans ces conditions il y a simplement redistribution de la radioactivité Q_{100} entre l'ancien et le nouveau pool le plus mobile.

En désignant par :

k le rapport des volumes en solution après et avant ajout de la solution B dans A au temps $t = 100$ mn,

$r_{(100)}$ la concentration en $^{32}\text{PO}_4$ à 100 mn avant l'ajout,

$r'_{(100)}$ celle après l'échange retour après l'ajout,

et en écrivant l'égalité des RAS dans les systèmes avant et après ajout, à savoir :

$$\frac{r_{100}}{M_1} = \frac{Q_{100}}{M_1 + M_2}$$

$$\frac{r'_{100}}{M_1} = \frac{Q_{100}}{M_1 + M_2}$$

On déduit que M_2 a pour valeur :

$$M_2 = M_1 \left(\frac{k \cdot r'_{(100)} - r_{(100)}}{r_{(100)} - r'_{(100)}} \right) \quad (59)$$

A titre d'exemple pour le sol précédent on a :

$$n = 0,193 ; \frac{R_1}{R_0} = 0,433 ; M_1 = 10,1 \text{ } \mu\text{gP} ; M_2 = 4,2 \text{ } \mu\text{gP}$$

ce qui donne :

$$gm = 2,41 \text{ minute}^{-1}$$

$$Tm = 0,41 \text{ minute}$$

$$\phi m = 34,26 \text{ } \mu\text{gP} \cdot \text{minute}^{-1} \text{ et par gramme de sol.}$$

On confirme à nouveau la brièveté du temps moyen de séjour des ions phosphate dans le pool le plus mobile.

C. Conclusion

L'ensemble de la cinétique de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution de sol est en tout point identique à celle observée dans le cas des composés phosphatés purs contenant 15 % de phosphore alors que les sols n'ont une teneur que de 1 %. En particulier, dans la très grande majorité des sols, la dilution isotopique comporte 2 phases successives, la première correspondant à une dilution instantanée de la radioactivité dans une zone homogène et la seconde représentée par la phase cinétique en t^{-n} , qui autorisent à distinguer deux fractions d'ions phosphate mobiles très différentes.

La première est un pool sensu-stricto, homogène, de taille Q , représentée par les ions phosphate libres M_1 de la solution du sol et de certains, en quantité M_2 , liés à la phase solide ; la seconde, hétérogène et constituée d'une infinité de compartiments, n'est définie, actuellement, que par sa cinétique d'échange avec la première. *La conséquence en est que seul est justifié le calcul des caractéristiques, dont la taille, du pool Q homogène le plus mobile.*

Il en résulte que les conclusions déduites de l'étude des solides phosphatés sont transposables au phosphore du sol et en particulier :

1°) La distribution de la radioactivité dans les différents minéraux phosphatés sera hétérogène tant que l'équilibre isotopique ne sera pas atteint, ce qui nécessite des durées d'échange bien supérieures aux possibilités expérimentales offertes par le phosphore 32. Ce résultat est fondamental dans l'interprétation des valeurs E et L : nous y reviendrons ultérieurement.

2°) Il est possible de calculer des constantes moyennes de vitesse, de temps de séjour moyen dans le pool le plus mobile et un flux moyen d'échange entre le pool le plus mobile et le reste des ions isotopiquement échangeables. Pour connaître ces valeurs il est indispensable de mesurer :

a) M_1 et M_2 qui sont des caractéristiques quantitatives,

b) n qui est une caractéristique cinétique,

c) $\frac{R_1}{R_0}$.

II - RELATIONS ENTRE LE PHOSPHORE ISOTOPIQUEMENT ECHANGE ET CELUI PRELEVE PAR LES CULTURES

LARSEN (1949) fait l'hypothèse, implicite dans tous ses écrits, qu'il y a identité entre les formes de phosphore prélevé par les récoltes et les ions phosphate subissant l'échange isotopique, ce qui revient à dire que les plantes puiseraient leur phosphore dans la fraction isotopiquement diluable. Ce point a été abordé de manière partielle et indirecte par RUSSEL (1959), au moyen de la technique statistique par GACHON (1966) et par la voie expérimentale par NYE (1971) qui semble être le premier à avoir montré que dans le cas d'oignons il existait bien une relation directe entre forme assimilable et forme isotopiquement diluable.

Ce point particulier était en fait, à nos yeux, suffisamment important pour qu'il soit étudié, car de son résultat dépend tout l'intérêt de la méthode de dilution isotopique pour les agronomes.

Le principe de l'analyse est simple : il consiste à comparer le plus souvent possible la radioactivité spécifique du phosphore de plantes récoltées sur un sol dont on a effectué le marquage des ions phosphate isotopiquement diluables à la radioactivité spécifique des ions phosphate des solutions de sol après des durées d'échange du même ordre de grandeur que la période de végétation.

A. Protocole expérimental

Il a été décrit en détail dans une publication antérieure (FARDEAU et JAPPE, 1976).

Des échantillons de sol ont été prélevés dans le dispositif expérimental "48 parcelles" de la Station Centrale d'Agronomie de l'INRA : on y étudie l'effet d'apports croissants de superphosphate sur les rendements en matière sèche et l'évolution de la fertilité phosphorique. Les apports cumulés sur 4 ans varient de 0 à 502 kgP.ha⁻¹.

Les cinétiques de dilution isotopique sont exécutées sur 10 g de sol et les cultures en pot de 200 g. Pour ces dernières on résume les grandes lignes du protocole. Du ³²PO₄ est mélangé à une solution de sol qui sert à humecter le sol à raison de 80 ml par kg en moyenne. Après un brassage énergique on effectue un semis de ray-grass. La première coupe a lieu à 4 semaines, la seconde 4 semaines après, et la troisième au bout de 3 mois. Les plantes séchées sont analysées et on détermine la radioactivité spécifique du phosphore par les techniques décrites dans l'annexe 4.

B. Résultats

1. Cultures

La radioactivité injectée dans le sol est rapportée à la valeur 1 pour 1 g de sol. On donne dans le *tableau 24* les RAS du phosphore des plantes, exprimées en $\text{ipm.mg}^{-1}\text{P}$, en fonction des différents traitements au champ et ce pour la deuxième ou troisième coupe du ray-grass. Le coefficient de variation pour les 6 répétitions de chaque traitement au champ est de 6 %.

| | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Apport au champ en kgP.ha^{-1} | 0 | 48 | 109 | 218 | 282 | 331 | 393 | 502 |
| RAS P des plantes 2ème coupe | 7,24 | 6,58 | 6,33 | 5,37 | 5,20 | 4,80 | 4,50 | 4,44 |
| RAS P des plantes 3ème coupe | 6,49 | 5,98 | 5,88 | 5,05 | 4,63 | 4,44 | 4,1 | 4,04 |

Tableau 24 - Evolution de la RAS du phosphore du ray-grass en fonction des coupes ($\text{ipm.mg}^{-1}\text{P}$).

2. Cinétiques de dilution isotopique

Le *tableau 25* comporte d'une part les valeurs de la RAS des ions PO_4^{---} effectivement mesurées après 1 et 100 minutes d'échange et d'autre part celles extrapolées, en utilisant la fonction puissance, aux temps 2 et 3 mois correspondant à l'époque des coupes du ray-grass.

| Traitements kgP.ha^{-1} | RAS en $\text{ipm.mg}^{-1}\text{P}$ | | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------|---------------|--------|
| | Mesure | | Extrapolation | |
| | 1 minute | 100 minutes | 2 mois | 3 mois |
| 0 | 68 | 27 | 7,4 | 6,66 |
| 48 | 60,2 | 24,5 | 6,5 | 6,1 |
| 109 | 54,4 | 22,4 | 6,1 | 5,7 |
| 218 | 47,3 | 19,4 | 5,3 | 5,0 |
| 283 | 38,8 | 17,1 | 5,1 | 4,8 |
| 331 | 34,4 | 15,9 | 4,9 | 4,6 |
| 393 | 26,7 | 13,0 | 4,5 | 4,2 |
| 502 | 28,2 | 13,2 | 4,3 | 4,1 |

Tableau 25 - RAS mesurée et extrapolée des ions phosphate de la solution du sol.

C. Discussion et conclusion

La comparaison des RAS du phosphore des plantes (*tableau 24*) à celles qu'auraient les ions phosphate de la solution si l'échange s'était poursuivi 2 et 3 mois (*tableau 25*) montre qu'il n'y a pas de différence significative.

CE RESULTAT PROUVE QUE DANS NOS CONDITIONS EXPERIMENTALES, LES PLANTES ONT PUISE LEUR PHOSPHORE DANS LA FRACTION DU PHOSPHORE DU SOL DONT LA RAS EST EGALE A CELLE DE LA SOLUTION DU SOL, C'EST-A-DIRE DANS LE POOL LE PLUS MOBILE.

L'intérêt agronomique de l'analyse détaillée des cinétiques de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution découle directement de cette conclusion.

Une des critiques généralement avancée face à ce type d'expérience est que le phosphore prélevé dans de telles conditions culturales risque de ne pas être celui qui le sera par les récoltes au niveau des champs. Il importait donc de montrer au moins une fois que le phosphore prélevé dans des conditions apparemment si dissemblables que les pots de cultures de 200 g et le champ, était de même nature ce qui ne signifie nullement qu'il le sera dans les mêmes proportions par rapport au sol dans les deux cas.

III - COMPARAISON DE LA NATURE DU PHOSPHORE PRELEVE AU COURS DE CULTURES EN POTS ET AU CHAMP

Dans nos expériences dire que le phosphore est de même nature dans ces deux cas revient à considérer qu'il doit avoir la même radioactivité spécifique.

C'est pourquoi l'expérience la plus convaincante pouvait être celle comportant la comparaison de la RAS du phosphore de récoltes déterminées dans des conditions culturales allant pour un même sol du pot au champ. La difficulté résidait évidemment dans le "marquage" du phosphore mobile du sol dans le cas de culture en plein champ.

A. Expérience préliminaire en pot de culture

Elle était destinée à mettre au point une technique d'introduction du traceur $^{32}\text{P}_4$ sans entraîneur dans la fraction isotopiquement diluable du phosphore du sol au niveau d'un champ.

Le protocole choisi est celui de deux dilutions successives : dilution isotopique des ions phosphate dans un volume restreint de sol suivie d'un mélange de ce sol marqué dans une quantité nettement plus importante de sol non marqué. La validité de ce procédé est appréciée au moyen de l'expérience qui suit.

1. Protocole expérimental

Deux méthodes, l'une faisant appel à une dilution par 100 directement, l'autre à deux dilutions par 10 successives, ont été testées.

- . 1ère expérience : 2220 g de sol sont mélangés à du $^{32}\text{PO}_4$ sans entraîneur ; 2000 g sont empotés pour fournir 10 répétitions de 200 g. Deux cents grammes ont été mélangés à 1800 g de sol non marqué et mis en pots (dilution 1/10). Enfin, 20 g sont mélangés à 1980 g puis mis en pots (dilution 1/100).
- . 2ème expérience : 10 kg de sol ont été marqués au $^{32}\text{PO}_4$; 9 sont mis en pots de 1 kg et 1 mélangé à 9 kg inactifs ; 9 sont à nouveau mis en pots et 1 mélangé à 9 kg inactifs avant la mise en pots (dilution 1/100 obtenue par deux dilutions successives de 1/10).

Dans les deux cas on a semé puis récolté du ray-grass.

2. Résultats et discussions

On donne dans le *tableau 26* les valeurs des RAS du phosphore des plantes ainsi que le coefficient de variation de cette mesure (σ/\bar{x} %). La RAS est calculée en ipm par gP en donnant à la radioactivité introduite R la valeur 1 ipm pour 1 kg de sol.

| Traitement | Sans dilution | Dil. 1/10 | Dil. 1/100 directe | Dil. 1/100 par double 1/10 |
|------------------------------|---------------|-----------|--------------------|----------------------------|
| 1ère expérience | | | | |
| RAS ipm.g ⁻¹ P | 26,3 | 25,0 | 26,9 | |
| CV % | 5 | 7 | 15 | |
| 2ème expérience | | | | |
| RAS ipm.g ⁻¹ P | 25,0 | 26,4 | | 25,3 |
| CV % | 5 | 7 | | 7,72 |

Tableau 26 - Evolution des RAS des plantes avec la dilution du sol.

Ces données sont intéressantes à plusieurs points de vue :

- . Les valeurs des RAS sont indépendantes du volume des pots ce qui laisse présager d'une utilisation possible au champ.
- . Elles sont également indépendantes du taux de dilution de la radioactivité. Ce dernier résultat montre que, contrairement aux résultats de GACHON (1966), la valeur LARSEN du phosphore du sol calculée à partir des RAS sera indépendante de la quantité de la radioactivité introduite.
- . Le coefficient de variation croît avec la dilution et deux dilutions successives par 10 semblent meilleures qu'une dilution unique par 100 ce qui laisse supposer un fort coefficient de variation dans les expérimentations au champ.

3. Culture au champ

On ne rappelle ici que l'essentiel ; les détails ont été publiés ailleurs (FARDEAU et TRIBOI, 1974).

1. Mise en place

Du $^{33}\text{PO}_4$, à raison de 0,37 GBq, a été intimement mélangé à 40 kg de sol sec tamisé à 2 mm par l'intermédiaire d'une solution marquée du même sol. Après un nouveau tamisage à 2 mm ce sol radioactif est épandu à raison de 5,66 kg par 2 m^2 . Six parcelles de 2 m^2 sont ainsi préparées. On retourne à la bêche quatre fois (BLANCHARD, 1972) pour aboutir à une répartition la plus homogène possible de la radioactivité dans la couche de terre cultivée. On sème du ray-grass dans les 6 parcelles ainsi que dans 80 m^2 de bordure. Après la première coupe effectuée manuellement, deux parcelles n'ont pas reçu d'engrais phosphaté ; sur les quatre autres des engrais ont été apportés en couverture à la dose de $4,37 \text{ gP.m}^{-2}$. Il s'agit de scories THOMAS, de superphosphate et de polyphosphate d'ammonium dans deux parcelles.

2. Résultats

On donne les valeurs des RAS du phosphore des deux récoltes pour chacune des parcelles, la radioactivité R apportée étant ramenée à 1000 ipm.2m^{-2} . A la première coupe cette RAS est de $62 \text{ ipm.g}^{-1}\text{P}$. Pour la seconde coupe les résultats varient avec les traitements (tableau 27).

| Traitement | Témoïn | | Scories THOMAS | Polyphosphate | | Superphosphate |
|------------------------------|--------|----|-------------------|---------------|----|----------------|
| | 1 | 2 | | 1 | 2 | |
| RAS ipm.g ⁻¹ P | 73 | 66 | 76 | 33 | 32 | 45 |

Tableau 27 - RAS du phosphore des cultures au champ.

Pour trois parcelles (témoïn 1 et 2, Scories THOMAS) les RAS du phosphore ne sont pas significativement différentes. Pour les trois autres les RAS plus faibles indiquent que les engrais ont contribué à nourrir le végétal. Enfin la différence entre la première coupe (62 ipm.g⁻¹P) et la seconde coupe pour les témoins (69,5 ipm.g⁻¹P) s'explique par la présence du phosphore de la graine, qui jouant le rôle d'un engrais, fait chuter la RAS (BINH TRUONG, 1976).

C. Discussion : comparaison champ-pot

Dans ce type d'expérience la difficulté pour effectuer la comparaison réside dans l'appréciation de la quantité de terre concernée au champ par le mélange radioactif. Compte tenu de la préparation du sol (passage de disques) et de la profondeur de la bêche on peut raisonnablement l'estimer à 400 kg.2m⁻². Elle n'est pas inférieure à 350 kg ni supérieure à 450 kg. Cette approche permet de calculer à 30 % près la valeur de la RAS du phosphore des plantes en donnant à R la valeur 1 pour la radioactivité introduite dans 1 kg de sol (tableau 28). Il est alors possible de la comparer à celle obtenue dans l'expérience précédente sur le même sol dans les cultures en pot avec différentes dilutions mais qui ne comportaient pas d'addition d'engrais.

| Traitements | Témoïn | | Scories | Polyphosphate | | Superphosphate |
|-------------|--------|------|---------|---------------|------|----------------|
| | 1 | 2 | | 1 | 2 | |
| Champs | 29,2 | 26,4 | 30,4 | 13,2 | 12,8 | 18,0 |
| Pots | 26,4 | | - | - | - | - |

Tableau 28 - Comparaison de la RAS du phosphore prélevé dans des cultures au champ ou en pot.

Certes l'imprécision sur le poids de terre concerné au champ par le mélange isotopique peut conduire à des valeurs sensiblement différentes mais il nous semble qu'elles sont suffisamment proches pour affirmer que *la nature du phosphore prélevé dans les cultures en pots ne diffère pas de celui prélevé au champ*, du moins dans des conditions expérimentales où l'exploitation racinaire n'est pas trop intense.

CONCLUSION

Au terme de cette brève analyse sur le sol nous disposons des informations suivantes :

1°) La dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution est identique à celle observée avec les solides phosphatés modèles ce qui permet d'étendre au cas des sols nombre de conclusions déduites des expériences effectuées sur modèles.

2°) L'identité de la RAS du phosphore de la solution du sol avec celle du phosphore prélevé dans des cultures en vases de végétation, puis de cette dernière avec celle du phosphore exporté au champ, démontre que les plantes puisent en priorité leur phosphore dans le pool le plus mobile des ions phosphate.

Ainsi l'agronome connaît maintenant le pool dans lequel les plantes puisent leur phosphore mais il ne sait pas encore lui donner un contour physico-chimique précis ; par contre il dispose d'un moyen de mesure : la cinétique de dilution isotopique. Cette technique, nous l'avons vu, permet également de connaître le temps de séjour moyen des ions phosphate dans ce pool.

CHAPITRE II

CRITIQUE DES METHODES ISOTOPIQUES DE MESURE DE LA QUANTITE DE PHOSPHORE ASSIMILABLE

Les résultats des expériences précédentes (*tableau 24* et *tableau 27*) avaient été publiés sous une forme nettement différente de la présentation actuelle puisque l'on faisait référence aux valeurs E et L des sols étudiés, suivant, en cela, des auteurs comme RUSSEL (1959) ou GACHON (1966, 1980). Le moment est venu de présenter notre auto-critique dans ce domaine à partir des enseignements tirés de l'analyse proposée dans le cas des solides phosphatés.

I - VALEUR "E" ET VALEUR "L"

A. Rappel de la présentation antérieure des données : passage des RAS au calcul des valeurs E ou L

Nous avons montré, en désignant par E la quantité de phosphore isotopiquement dilué à un instant t, que dans les sols analysés nous observions la relation :

$$E = E_1 \cdot t^n \text{ dans un intervalle 1-100 minutes}$$

et que si t était de l'ordre de grandeur du temps nécessaire à l'obtention d'une valeur LARSEN par le biais d'une culture, la valeur de E ainsi extrapolée était égale à la valeur L calculée à partir de la RAS de la plante.

Dans la présentation actuelle nous constatons que nous avons la relation :

$$\text{RAS} = \text{RAS}_{t=1} \cdot t^{-n}$$

dans l'intervalle 1-100 minutes et que pour un temps suffisamment long la RAS du phosphore de la solution extrapolée a même valeur que celle du phosphore de culture ayant duré le même temps.

Le passage mathématique de la RAS à une valeur E est simple puisque l'on exprime l'égalité de la RAS du phosphore en solution et de l'ensemble total isotopiquement diluable E dans lequel est présent la radioactivité totale injectée R, ce qui donne :

$$\text{RAS} = \frac{R}{E} \quad (60)$$

Soit : $E = \frac{R}{\text{RAS}}$

ou : $L = \frac{R}{\text{RAS}_{\text{plante}}}$ s'il s'agit d'une culture LARSEN.

La différence de présentation peut paraître minime : elle est néanmoins fondamentale. La RAS est une donnée physique mesurable alors que la valeur E est le résultat d'un calcul lié à une hypothèse erronée. En effet en posant la relation (60) on suppose que la RAS des formes échangeables est constante en tout point du système. Or nous avons montré dans le cas des solides phosphatés que cette hypothèse n'était pas vérifiée (*figure 18*). La transposition des données obtenues sur modèles semblait pouvoir être faite sans coup férir compte tenu de la similitude des constituants utilisés et de ceux présents dans le sol ; nous en présentons cependant un exemple.

B. Hétérogénéité de distribution du $^{32}\text{PO}_4$ dans la fraction isotopiquement diluable du phosphore du sol

Nous l'avons mise en évidence dans le cas d'un solide phosphaté par la distribution du phosphore 32 en fonction de la quantité de phosphore extraite par des réactifs d'agressivité croissante. Certains pourraient estimer que cette situation est différente dans le cas du phosphore du sol. En fait il n'en est rien et pour s'en convaincre il suffit de faire appel au même principe. La méthode CHANG et JACKSON qui, par extractions successives, libère des formes de phosphate liées à différents cations, était parfaitement adaptée pour cette recherche. En fait plutôt que de présenter cette fois nos propres résultats nous avons préféré analyser ceux trouvés dans la littérature et basés sur ce principe. Cette façon de procéder montre que les interprétations des résultats que nous proposons actuellement auraient pu être faites de longue date.

Les expériences consistent très généralement à injecter du phosphore 32 dans un système sol-solution, agiter durant un temps plus ou moins long puis extraire par les réactifs successifs de CHANG et JACKSON. On peut citer VOLK et McLEAN (1963), TANDON et KURTZ (1968), LLOYD JENKINS (1966), GACHON (1973) et ce sont les résultats de ce dernier qui serviront de support à la démonstration, tous les autres étant voisins.

On a reporté dans le *tableau 29* les valeurs des RAS des extraits successifs en donnant la valeur 100 à l'extrait eau pour 4 sols.

| Extraits successifs | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | | H ₂ SO ₄ | P résiduel |
|---------------------|--------------------|-------------------|---------|-----------|--------------------------------|------------|
| | | | soluble | insoluble | | |
| <u>Sols</u> | | | | | | |
| Aigueperse | 67 | 25 | 92 | - | 13 | 2,5 |
| Orcival | 80 | 21 | 11,5 | 4 | 1,3 | 1,3 |
| Saint-Amand 1 | 88 | 55 | 21 | 5 | 1,8 | 0,5 |
| Saint-Amand 2 | 100 | 44 | 18 | 7 | 2 | 0,8 |

Tableau 29 - Variations des RAS du phosphore des extraits successifs CHANG et JACKSON.

Hormis le premier sol où l'on trouve une valeur de RAS de 92 pour l'extrait NaOH après une valeur de 25 tous les comportements sont identiques. La RAS du phosphore extrait décroît avec les extractions successives. Une analyse plus fine montre que cette valeur de 92 se trouve pour un extrait ne contenant que 5 ppm P alors que les deux qui entourent cette valeur atteignent 30 et 360 ppm P. La difficulté des dosages à ce niveau autorise à penser qu'il y a simplement eu difficulté analytique et que ce sol n'est pas un cas particulier.

On peut admettre en conclusion que dans le sol, comme dans les minéraux phosphatés, la distribution du ³²PO₄ est hétérogène et continue. Il en résulte que l'hypothèse d'homogénéité, base du calcul des valeurs E ou L, ne peut être admise. Ipso facto, les valeurs E et L apparaissent comme des artefacts de calcul ce qui explique, évidemment, que dans certains cas ces données soient inaptes à rendre compte de la fertilité phosphorique des sols.

C. Représentation graphique d'une valeur E ou L

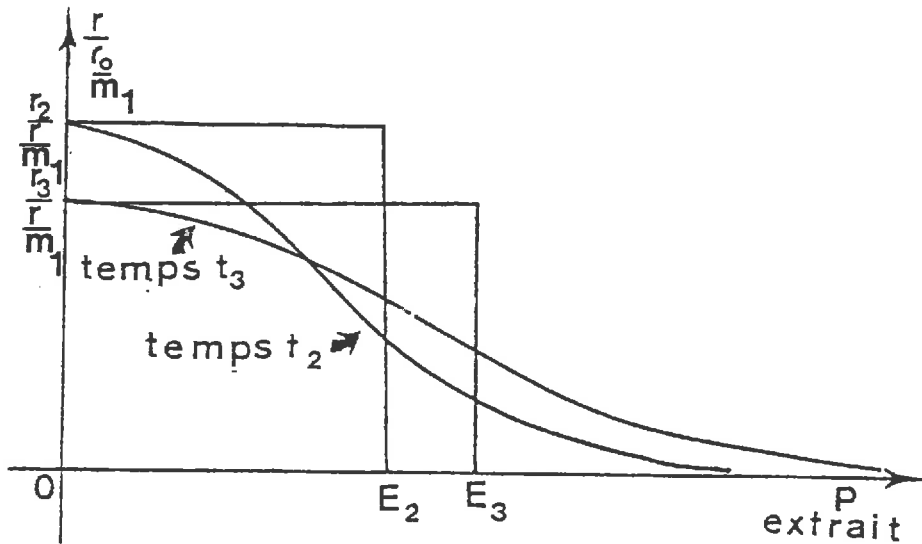


Figure 23 - Evolution de la RAS du phosphore en fonction des quantités extraites.

Nous avons repris à la figure 23 les courbes donnant, pour deux durées d'échange isotopique différentes t_2 et t_3 , la RAS en fonction de la quantité q de phosphore mise en solution. L'intégrale :

$$\int_0^{q_T} (\text{RAS}) \cdot dq$$

est égale à 1. En effet l'intégration porte sur le produit d'une RAS par une quantité de phosphore ; c'est dire qu'en fin de compte le travail revient à intégrer une donnée correspondant à une radioactivité exprimée en terme de $\frac{r}{r_0}$, c'est-à-dire par une valeur relative. Il est évident que lorsque la totalité d'un solide est en solution r atteint la valeur r_0 et il en résulte que :

$$\int_0^{q_T} (\text{RAS}) \cdot dq = 1 \quad (61)$$

L'hypothèse utilisée pour les calculs de E ou de L revient à écrire $\text{RAS} = \text{Cte} = \frac{R(t)}{M_1}$ observé en solution, ce qui donne :

$$\frac{R(t)}{M_1} \int_0^E dq = 1$$

dont l'intégration conduit à $E = \frac{R}{\frac{R(t)}{M_1}} = \frac{R}{\text{RAS}}$

Graphiquement cette hypothèse revient à supposer que ~~au~~ temps t_2 la RAS du phosphore extrait est égale à $(r_2/R_0)/M_1$, c'est-à-dire que l'on va se déplacer sur une horizontale d'ordonnée $(r_2/R_0)/M_1$ jusqu'à une valeur d'abscisse E_2 telle que :

$$[(r_2/R_0)/(M_1)] \times E_2 = 1$$

La même description peut être réalisée pour le temps t_3 afin d'obtenir la valeur E_3 .

Cette présentation graphique nous semble utile pour trois raisons majeures :

1°) Elle montre comment il était simple mais dangereux de passer d'une RAS à une valeur E par calcul d'un inverse.

2°) Elle illustre que la valeur E n'a aucun support physique réel. TRIBOI et GACHON (1980) indiquent qu'il s'agit d'une détermination conventionnelle car les résultats obtenus pour E sont fonction des conditions expérimentales. Nous irons bien plus loin en disant que de telles valeurs ne devraient pas être calculées.

3°) Enfin elle fait ressortir que d'une manière générale l'observation des systèmes solide-solution au moyen des cinétiques de dilution isotopique ne concerne qu'une infime partie du système : on se contente en effet de décrire la cinétique dans la solution c'est-à-dire sur le graphique pour la valeur zéro des abscisses.

D. Variations des valeurs L en cours de cultures

Il est courant d'observer des variations importantes des valeurs L en cours de culture.

Le résultat sur la répartition du ^{32}P permet d'expliquer clairement certaines variations des valeurs L en cours de culture qui peuvent atteindre 360 %.

1. Influence du phosphore de la graine de la plante test

Ce problème a été traité par BINH TRUONG (1976) qui préconise, pour éliminer les difficultés liées à ce phosphore préexistant, d'utiliser des semences d'Agrostis pour lesquelles la quantité de phosphore est faible au regard des quantités présentes dans le sol.

Si cette politique est parfaitement justifiée lorsque le but unique du travail est la détermination d'une valeur L il est des cas d'étude des relations sol-plantes où il est indispensable de savoir prendre en compte "l'effet graine". Pour cela on présente très

brièvement les résultats obtenus au cours d'une culture de sojas mycorhizés ou non effectuée sur sol dont on avait "marqué" le phosphore isotopiquement diluable au ^{32}P . L'objectif recherché était la comparaison des RAS du phosphore prélevé en l'absence ou en présence des mycorhizes afin d'apprécier le rôle de ces champignons à l'égard des formes peu mobiles du phosphore. La culture a duré 2 mois et demi. La totalité des plantes a été analysée et les résultats sont exprimés pour 1 pied de soja (tableau 30).

| | ^{31}P µg | ^{32}P % de la quantité introduite | RAS ipm.mg ⁻¹ P |
|--------|-----------------------|---|-------------------------------|
| Témoin | 2554 | 49,5 | 19,4 |
| Myco 1 | 9181 | 258 | 29,2 |
| Myco 2 | 7123 | 194 | 27,2 |

Tableau 30 - Phosphore présent dans des sojas mycorhizés.

Contre toute attente, la RAS des témoins était plus faible que celle des plantes parasitées. L'analyse de la graine indique en fait un contenu en phosphore moyen de 1000 µgP. Il en résulte que le phosphore prélevé est très inférieur à celui trouvé dans la récolte (tableau 31) et possède une RAS plus élevée.

| | ^{31}P prélevé (µgP) | RAS ipm.mg ⁻¹ P |
|--------|----------------------------------|-------------------------------|
| Témoin | 1554 | 31,8 |
| Myco 1 | 8181 | 30,6 |
| Myco 2 | 6123 | 31,6 |

Tableau 31 - Phosphore prélevé par des sojas mycorhizés.

De ce type de résultats nous avons pu conclure que la nature du phosphore prélevé par du soja avec ou sans mycorhizes était la même, le rôle de ces champignons semblant donc être de permettre une exploitation plus large du phosphore du sol.

Notons à cette occasion qu'au cours des analyses des plantes réalisées par parties (tiges, gousses, racines) nous avons constaté une forte hétérogénéité de la RAS du phosphore au sein d'une plante. Ce résultat autorise deux conclusions :

- . La participation de la graine à la nutrition varie avec les organes.
- . L'hétérogénéité de distribution du traceur dans un végétal peut se maintenir pendant un temps égal à celui de sa croissance. Les résultats obtenus par FERHI (1980) au cours de l'étude des variations de $\delta^{18}O$ sont en accord avec notre observation.

2. Influence du taux de prélèvement du phosphore du sol

La majorité des publications sur l'évolution des valeurs L au cours des coupes successives n'appellent pas de remarque particulière mais quelques unes font apparaître des augmentations importantes allant de 50 % à 360 % de la valeur observée à la deuxième coupe (CRISANTO et SUTTON, 1973). Au surplus de très nombreux résultats identiques à ces derniers ne sont pas publiés car ils apparaissent en contradiction totale avec la possibilité d'atteindre une valeur limite pour la dilution isotopique, les accroissements les plus importants se produisant entre la troisième et la quatrième coupe du ray-grass, la période du phosphore 32 ne permettant pas en général d'aller plus loin.

Ce résultat peut s'expliquer aisément à partir des courbes de distribution la RAS du phosphore en fonction de la quantité de phosphore extraite.

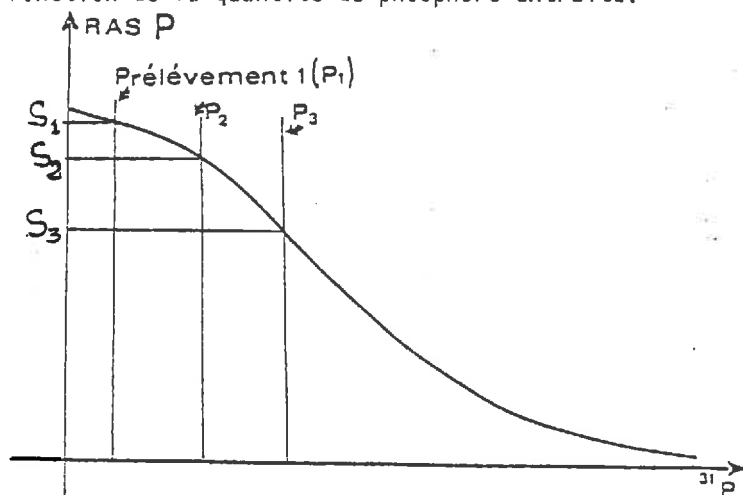


Figure 24 - Evolution de la RAS en fonction des quantités prélevées.

Le graphique 24 rappelle qu'une faible fraction seulement du phosphore possède une RAS égale à celle du phosphore de la solution du sol et les expériences avec plantes ont montré que c'est cette forme qui est prélevée en priorité puisqu'il y a identité entre la RAS des végétaux et celle des ions phosphate de la solution du sol. Tant que la plante prélève dans cette zone la RAS du phosphore reste constante. Au-delà, tout nouveau prélèvement (P_1, P_2, P_3) s'effectuera à RAS sans cesse décroissante (S_1, S_2, S_3), ce qui par l'intermédiaire d'un calcul de valeur L donne une apparence d'augmentation alors qu'il n'en est rien. Cet effet est d'autant plus sensible que la fraction prélevée est importante par rapport à la quantité dans laquelle a lieu la dilution isotopique. Nous en voulons pour preuve les résultats de CRISANTO (1967) pour lesquels un prélèvement global par six coupes de ray-grass représentant 8 % de L calculé ne provoque pas d'augmentation apparente sensible, tandis qu'un prélèvement de 25 à 35 % provoque un accroissement de 40 à 50 % et une ponction de 72 % de la radioactivité une augmentation de 360 % de la valeur L. Cette dernière valeur est particulièrement intéressante : en effet certains ont imaginé que la diminution de la RAS était liée au renouvellement immédiat du pool mobile à partir de formes insolubles. En fait on sait qu'en supposant le pool constant en taille un renouvellement de 100 % provoquerait une diminution de RAS de 21 % et ne conduirait alors qu'à un accroissement proportionnel de la valeur L. De tels résultats devaient laisser entrevoir l'existence de mécanismes autres que le renouvellement pour expliquer ces augmentations de valeur L.

Ce graphique illustre également l'ampleur des erreurs commises par les auteurs qui donnent comme valeur L à un sol celle obtenue en effectuant la moyenne des valeurs L des 3 ou 4 coupes successives de ray-grass (CRISANTO, 1973 ; GACHON, 1978 ; GACHON, 1980). Dans de tels cas il existait d'ailleurs une contradiction évidente à savoir l'accroissement des valeurs L alors que la quantité disponible du sol était en train de décroître du fait du prélèvement intensif.

Il permet aussi de faire quelques remarques sur la mise en place de la technique LARSEN et sur l'intérêt qu'elle peut présenter pour l'analyse des transferts sol-plante.

- a) Pour connaître avec précision la RAS du phosphore extrait de la solution du sol par la récolte le prélèvement doit être le plus faible possible ce qui revient à dire qu'il n'y a que des inconvénients à favoriser, par des apports massifs d'engrais azotés et potassiques, la végétation.
- b) L'analyse de la RAS des coupes successives en fonction de l'intensité des prélèvements est probablement un moyen direct d'examen du transfert du phosphore lié du sol vers le végétal.

E. Conclusion

Tous les résultats présentés ici concordent pour aboutir à la conclusion que le phosphore assimilable du sol ne peut pas être considéré comme un ensemble homogène. Il s'agit au contraire d'un ensemble hétérogène mais continu. La variation des valeurs L, ou mieux des RAS du phosphore des plantes, en fonction de l'intensité des prélèvements (GACHON et TRIBOI, 1980) nous semble être l'exemple le plus parlant. La première conclusion est que le calcul des valeurs E ou L n'est pas justifié. Mais cette analyse isotopique révèle surtout l'hétérogénéité du phosphore assimilable, ce qui signifie que, PAR PRINCIPE, IL N'EST PAS POSSIBLE DE DEFINIR UNE QUANTITE DE PHOSPHORE ASSIMILABLE, ET CE, QUE LA METHODE CHOISIE SOIT ISOTOPIQUE OU CHIMIQUE, SANS UNE CARACTERISATION DE CETTE HETEROGENEITE.

Enfin, si la valeur L du phosphore d'un sol ne correspond à aucune réalité physique il n'en reste pas moins que la méthode de LARSEN reste un outil intéressant pour apprécier la RAS du phosphore extrait par les récoltes et que son utilisation est peut-être un moyen d'aborder les problèmes de vitesse de renouvellement de la fraction la plus assimilable.

II - VALEUR "A" SELON FRIED ET DEAN ET MESURE ASSOCIEE DU COEFFICIENT D'UTILISATION D'UN ENGRAIS

Nous avons explicité dans la première partie de ce document la méthode de calcul de la valeur A d'un sol et montré que le mélange isotopique avait lieu dans la plante et non dans le sol comme c'est le cas pour les techniques des cinétiques et de LARSEN.

A. Valeur "A"

Il y a quelques années nous nous étions intéressés aux rapports existant entre la valeur L et la valeur A (FARDEAU et GUIRAUD, 1972). Nous avons alors observé, à partir d'expériences en pots, une relation de la forme :

$$A = L \times \frac{k_L}{k_B} \quad (62)$$

et conclu que A était une *valeur fictive* puisqu'il s'agissait du produit de la valeur L par le rapport des coefficients d'utilisation k_L de L et k_B de l'engrais B. Les nouvelles infor-

mations obtenues au sujet de L ne peuvent que confirmer cette conclusion, ce qui amène à souhaiter que la valeur "A" ne soit plus utilisée comme indice caractéristique de la fertilité phosphorique d'un sol.

Par contre la donnée expérimentale primaire qui permet le calcul de "A" reste très intéressante, puisqu'il s'agit du coefficient d'utilisation du phosphore de l'engrais. Il mesure l'effet direct et immédiat de l'apport et repose, dans la méthode originelle, sur l'emploi d'un engrais radioactif.

B. Coefficient d'utilisation d'un engrais phosphaté

1. Méthode directe

On sait qu'il existe deux méthodes de marquage des composés phosphatés :

. La synthèse,

. L'irradiation neutronique par neutrons thermiques qui, grâce à la réaction nucléaire $^{31}\text{P}, (n, \gamma) ^{32}\text{P}$, aboutit à un engrais radioactif.

Ces deux procédés ne sont pas sans inconvénient, le premier ne conduit qu'à des produits "purs" ou du moins très loin des productions industrielles, le second, utile dans le cas d'un engrais tel qu'un phosphate naturel ou un granulé industriel, aboutit à une multitude de nucléides radioactifs. On donne ici à titre d'exemple (*tableau 32*) les produits détectés par spectrométrie gamma après une irradiation de 24 heures sous un flux de neutrons thermiques de $2,5 \times 10^{-12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ d'un phosphate d'ammonium industriel. Nombreux sont ceux qui ont des périodes courtes (inférieures à 8 jours) mais certains, comme le Scandium 46 ou le Zinc 65 persistent longtemps.

| Radioélément | Activité en KBq/g-1 d'engrais | Période |
|--|-------------------------------|----------|
| Tc ^{99m} | 0,66 | 6 h |
| Ce ¹⁴¹ | 2,07 | 32,5 j |
| Np ²³⁹ | 6,29 | 2,36 j |
| Cr ⁵¹ | 18,87 | 27,8 j |
| I ¹³¹ | 1,25 | 8,05 j |
| I ¹³² | 0,63 | 2,3 h |
| Yb ¹⁷⁵ | 22,5 | 4,2 j |
| Ru ¹⁰³ | 0,79 | 40 j |
| Ba ¹⁴⁰ | 3,03 | 12,8 j |
| Sb ¹²² | 0,42 | 2,8 j |
| Zr ⁹⁵ | 1,48 | 65 j |
| Nb ⁹⁵ | 2,22 | 35 j |
| Se ⁴⁶ | 16,2 | 84 j |
| Zn ⁶⁵ | 3,29 | 245 j |
| Fe ⁵⁹ | 4,8 | 45 j |
| Co ⁶⁰ | 0,8 | 5,24 ans |
| Sb ¹²⁴ | 0,24 | 60 j |
| U ²³⁷ | 7,9 | 6,75 j |
| Activité ³² P β- = 37 MBq.g ⁻¹ d'engrais | | |

Tableau 32 - Emetteurs γ obtenus au cours de l'irradiation d'un engrais phosphaté industriel. Temps de "refroidissement" : 8 jours.

Ainsi après 150 jours soit environ 10 périodes pour le phosphore 32, la radioactivité dans l'engrais est 36 KBq.g⁻¹ engrais pour le phosphore 32, de 8,2 KBq pour le Scandium 46 et de 2,2 KBq pour le Zinc, c'est-à-dire des valeurs du même ordre de grandeur.

L'analyse des plantes qui doit porter uniquement sur le phosphore 32 nécessite alors des séparations chimiques. C'est pourquoi cette opération n'est que difficilement réalisable en routine et l'utilisation d'engrais marqués par radioactivation reste réservée à des opérations peu nombreuses.

2. Méthode indirecte

Il est possible de faire appel à un autre protocole, qui découle du fait que dans le sol le phosphore prélevé appartient à la fraction isotopiquement diluable, pour déterminer le coefficient d'utilisation d'un composé quelconque. La méthode a été utilisée sans explication dans la seconde partie de ce document au cours de la description des expérimentations au champ. Nous avons constaté que des apports d'engrais non marqué sur des sols dont on avait marqué le phosphore isotopiquement échangeable modifiaient significativement la radioactivité spécifique du phosphore des plantes.

On exécute, selon le protocole LARSEN décrit précédemment, un marquage du phosphore isotopiquement échangeable d'un lot de sol que l'on répartit en deux fractions. La première est directement mise en pot puis en culture. A la seconde, on ajoute l'engrais à étudier, on met en pot puis en culture. A chaque coupe on mesure le phosphore stable et radioactif. Le calcul du coefficient d'utilisation est conduit de la manière suivante : soit r_T et p_T la radioactivité et le phosphore des plantes récoltées sur le sol témoin, r' et p' celles des plantes du sol engraisé, R la radioactivité totale introduite par pot et E la quantité d'engrais. A la radioactivité r' est associée une quantité de phosphore p_s provenant du sol telle que :

$$\frac{r'}{p_s} = \frac{r_T}{p_T} \quad p_s = \frac{r'}{r_T} \times p_T$$

Dans la plante le phosphore de l'engrais est désigné par p_E

$$p' = p_E + p_s$$

$$p_E = p' - p_s = p' - \frac{r'}{r_T} p_T$$

Le coefficient d'utilisation a pour valeur :

$$\frac{p_E}{E} = \frac{1}{E} \left[p' - \frac{r'}{r_T} p_T \right] \quad (63)$$

Notons en particulier que le coefficient d'utilisation est nul si :

$$p' - \frac{r'}{r_T} p_T = 0$$

soit,
$$\frac{r'}{p'} = \frac{r_T}{p_T}$$

Ou en d'autres termes si les radioactivités spécifiques des plantes sans engrais et avec engrais sont égales.

Il s'agit là d'une méthodologie très générale car elle permet de tester les propriétés nutritives de n'importe quel substrat sans qu'il soit nécessaire de le "marquer" par un traceur. Nous l'avons en particulier utilisé pour d'autres éléments que le phosphore tels que le Zinc, le Mercure ou le Cadmium (FARDEAU et al., 1979).

CONCLUSION

A l'issue de ce tour d'horizon des méthodes isotopiques de mesure des quantités de phosphore assimilable nous constatons qu'aucune des valeurs utilisées A, L ou E n'ont de réalité physique au sein du phosphore du sol. Nous en concluons qu'elles ne doivent pas être calculées. En dernière analyse, ce qui nous paraît en fait le plus grave est que la méthode de dilution isotopique ait continué d'accréditer l'idée de l'existence d'une quantité A, L ou E de phosphore assimilable homogène, alors que, précisément, les cinétiques de dilution isotopique en révèlent l'hétérogénéité. La conséquence la plus directe en est certainement que par principe il ne sera pas possible de définir une quantité de phosphore assimilable d'un sol par une technique isotopique ou chimique sans y adjoindre une caractéristique cinétique.

CHAPITRE III

APPLICATIONS AGRONOMIQUES DES CINÉTIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE

S'il était intéressant au plan théorique de montrer que les calculs des valeurs A, L ou E étaient basés sur des hypothèses inexactes, il n'en reste pas moins que le plus utile était de prouver que la technique des cinétiques de dilution isotopique pouvait apporter à l'agronome plus de renseignements que les méthodes antérieures. La première condition était que des différences significatives apparaissent au niveau des paramètres des cinétiques de dilution isotopique à l'issue de traitements agronomiques connus pour leur aptitude à modifier la fertilité phosphorique d'un sol. Le plus probant a paru être d'analyser des échantillons provenant de dispositifs expérimentaux bien suivis de longue date. Cette démarche qui permettait de saisir le sens de variation des paramètres des cinétiques de dilution isotopique autorisait ensuite à utiliser ces variations pour déduire l'évolution de la fertilité phosphorique d'un sol à l'issue de traitements agronomiques variés. Parmi la multitude de problèmes susceptibles d'être abordés par cette méthode nous avons choisi l'étude de la fertilisation dite de "redressement" dont l'objectif est de créer dans les sols pauvres en phosphore assimilables "des réserves utilisables en quantité bien supérieure aux besoins annuels des cultures" (GACHON, 1977).

Certains résultats, obtenus avant que ne soit utilisée en quasi-routine au laboratoire la mesure du pool le plus mobile des ions phosphate, ne comportent qu'une détermination globale des cinétiques, à savoir l'obtention des valeurs de $\frac{r_1}{r_0}$, n et M_1 . Ces données sont cependant généralement suffisantes pour en déduire des conclusions utiles pour l'agronome.

Cependant avant d'exposer les résultats strictement agronomiques, nous évoquerons une donnée, interface entre l'agronomie et la théorie, à savoir l'appréciation des coefficients de diffusion des ions $^{32}\text{PO}_4$ dans la phase solide.

I - DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS $^{32}\text{PO}_4$ DANS LA PHASE SOLIDE

Les formules de diffusion en milieu hétérogène et limité, telles que :

$$\frac{r}{r_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha (\alpha + 1) \exp(-Dq_n^2 t/a^2)}{9 + 9\alpha + q_n^2 a^2}$$

valables pour des sphères plongeant dans une solution et qui sont à l'origine de la formule empirique en t , ne permettent pas de déduire aisément la valeur de D .

Par contre nous avons signalé un cas où la formule limitée

$$\frac{r}{r_0} = \frac{1}{(2\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} = (2\pi D)^{-\frac{1}{2}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \quad (41)$$

valable à la surface du solide pour un dépôt mince, peut être utilisée.

Il s'agit des sols très pauvres où la concentration en phosphore de la solution n'est pas réellement dosable et peut être assimilée à un dépôt infiniment mince. Dans ces conditions, et dans celles-là seulement, on constate que la loi empirique de dilution isotopique est de la forme :

$$\frac{r}{r_0} = \frac{r_1}{r_0} \cdot t^{-\frac{1}{2}}$$

On déduit des deux équations précédentes :

$$\frac{r_1}{r_0} = (2\pi D)^{-\frac{1}{2}}$$

soit :

$$D = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^2} \quad (64)$$

formule qui permet de calculer D .

Pour des valeurs courantes de $\frac{r_1}{r_0}$ comprises entre 0,5 et 0,01, D varie de 0,63 et 15,9. Il s'agit d'une valeur pour 1 minute et pour 1 g de sol. Si l'on prend comme surface moyenne 10 m^2 par g de sol, on obtient :

$$10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D < 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c'est-à-dire des valeurs sensiblement supérieures à celles généralement admises et qui sont de l'ordre de 10^{-8} à $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est possible d'expliquer qualitativement ce décalage. La formule (64) montre que D diminue lorsque $\frac{r_1}{r_0}$ croît. Nous avons signalé que la formule (41) n'était valable qu'en présence d'un dépôt infiniment mince et nous savons qu'en cas contraire nous sommes en présence d'une "loi parabolique freinée" (COURNIL, 1977) entraînant une diminution de D. Or l'augmentation de la quantité d'ions phosphate en solution entraîne un accroissement de $\frac{r_1}{r_0}$ c'est-à-dire une diminution de D calculé.

II - ANALYSE D'ECHANTILLONS DE SOLS ORIGINAIRES D'ESSAIS CULTURAUX AU CHAMP

On est donc parti de sols différenciés soit par le fait de cultures successives sans restitution de phosphore, soit par apports supérieurs aux exportations des récoltes ce qui représente le cas général.

A. Cultures sans restitution

Plusieurs dispositifs expérimentaux existent. Nous rappelons les résultats observés à partir d'échantillons prélevés au cours du temps dans le dispositif MOREL-DEHERAIN de GRIGNON sur la parcelle 47 cultivée depuis 1905 sans restitution d'engrais phosphaté (FARDEAU, CHABOUIIS et HETIER, 1977).

| | n | $\frac{r_1}{r_0}$ | M_1 $\mu\text{g P} \cdot 10 \text{ ml}^{-1}$ |
|---------------------|------|-------------------|---|
| Echantillon 1938 | 0,20 | 0,42 | 2,2 |
| Echantillon 1972 | 0,33 | 0,18 | 0,25 |

Tableau 33 - Evolution des caractéristiques cinétiques résultant de culture sans restitution de phosphore.

On constate qu'en période d'appauvrissement systématique au champ n croît, $\frac{r_1}{r_0}$ et M_1 diminuent.

B. Restitutions supérieures aux prélèvements

Cette situation est celle rencontrée dans les agro-systèmes fertilisés selon les conseils agricoles les plus fréquents et les essais agronomiques conduits selon ce schéma sont nombreux.

Nous présentons trois séries de données pour mettre en évidence les différences de comportement des sols vis-à-vis des apports de phosphates solubles.

1. Dispositif des "48 parcelles" (INRA-Agronomie - VERSAILLES)

Les échantillons prélevés dans ce dispositif ont déjà été décrits précédemment (page 114) L'apport cumulé sur deux ans a pour les parcelles les plus fumées, atteint 502 kg P.ha^{-1} soit un supplément net de 450 kg P.ha^{-1} environ par rapport au témoin, ce qui correspond à 150 ppm P .

| Traitement kg P.ha ⁻¹ | 0 | 48 | 109 | 218 | 283 | 331 | 393 | 502 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{r_1}{r_0}$ | 0,362 | 0,403 | 0,437 | 0,496 | 0,514 | 0,524 | 0,540 | 0,561 |
| n | 0,195 | 0,195 | 0,192 | 0,193 | 0,170 | 0,167 | 0,165 | 0,164 |
| M_1 ($\mu\text{gP} \cdot 10\text{ml}^{-1}$) | 5,32 | 6,69 | 8,03 | 10,49 | 13,24 | 15,24 | 20,2 | 19,8 |

Tableau 34 - Evolution des caractéristiques des cinétiques en phase d'enrichissement.

On retrouve sur cet exemple les observations faites lors des ajouts de KH_2PO_4 à AlPO_4 à savoir qu'au cours d'un enrichissement par un phosphate soluble $\frac{r_1}{r_0}$ et M_1 augmentent tandis que n diminue.

2. Dispositifs de MONTREJEAU (Haute-Garonne) et de GIGNY (Yonne)

Ces essais font partie des réseaux de démonstration appartenant aux distributeurs

d'engrais, le premier à la S.M.T.* et le second à la GESA***. Pour les deux le supplément de phosphore a atteint 500 kg.ha⁻¹ comme dans le cas extrême du dispositif des "48 parcelles". Ils étaient implantés pour étudier les fumures d'entretien et de redressement. Les résultats culturaux ont été présentés par IGNAZI (1977).

| Origine | Traitements | $\frac{r_1}{r_0}$ | n | M ₁ |
|------------|----------------|-------------------|-------|----------------|
| MONTREJEAU | Témoin | 0,130 | 0,368 | 0,32 |
| | Superphosphate | 0,168 | 0,366 | 0,60 |
| GIGNY | Témoin | 0,039 | 0,368 | 1,2 |
| | Superphosphate | 0,066 | 0,258 | 3,3 |

Tableau 35 - Evolution des caractéristiques dans les sols que l'on souhaitait "enrichir".

3. Dispositif situé en zone tropicale (CASAMANCE - SENEGAL)

Depuis 1972 et dans le cadre de la conservation du patrimoine foncier une telle étude est menée à SEDHIOU, en CASAMANCE continentale, où il existe d'importantes surfaces sur plateau. Le développement des cultures de plateau, encore appelées cultures sèches (riz pluvial, maïs, mil, arachide et soja), ne peut se faire que dans le cadre de l'application de systèmes intensifs de production qui conduisent à des rendements plus élevés tout en maintenant le niveau de fertilité du sol exploité.

On présente ici l'expérience de SEDHIOU où l'on a justement tenté d'associer *régénération du sol* et *intensification agricole*. On présente d'une part les rendements agronomiques de diverses cultures et d'autre part quelques résultats de cinétiques de dilution isotopique.

Les principaux traitements sont les suivants :

- . une rotation traditionnelle arachide-mil sur billons sans engrais,
- . une rotation quadriennale jachère enfouie-mil-arachide-riz avec engrais minéral,

* S.M.T. Société des Minerais de THIES

*** GESA Générale des Engrais

- . une seconde rotation quadriennale dans laquelle le mil est remplacé par une culture de maïs dont la longueur du cycle permet l'enfouissement des pailles,
- . une culture continue de maïs avec labour, fumure minérale et apport annuel de fumier.

La fumure minérale consiste en un apport de 300 kg/ha de N-P₂O₅-K₂O dans les proportions suivantes : 8, 14, 18. Le fumier est enfoui à la dose de 10 t/ha de matière sèche.

Les teneurs moyennes en éléments minéraux du fumier utilisé sont les suivantes : 2,4 % N, 1,0 % P₂O₅, 3,6 % K₂O, 2,4 % CaO, 2,3 % MgO.

Le champ d'essai est divisé en 11 bandes dont chacune constitue une sole d'un des systèmes de culture mis en comparaison. Tous les deux ans une bande perpendiculaire aux bandes "traitements" est cultivée en maïs sans labour ni engrais. Cette bande "test" est déplacée d'une fois à l'autre. Son objectif est de mettre en évidence et de quantifier, par les rendements en maïs obtenus, les différences de fertilité engendrées par les traitements.

Dans le *tableau 36* on rapporte les résultats relevés sur la bande-test perpendiculaire aux bandes correspondant aux divers traitements et cultivée systématiquement en maïs.

Ces résultats, ainsi que ceux obtenus pendant les cinq années consécutives d'expérimentation, montrent que les meilleurs rendements sont atteints en présence de fumier additionné d'engrais minéral. On relève (*tableau 36*) une liaison étroite entre le niveau des rendements en grains et le poids des racines prélevées dans l'horizon de surface (coefficient de corrélation $r = 0,90$).

| 1973 \ 1974 | Témoins | | Fumier avec engrais | Système amélioré | | | | | |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------|---------------------|----------|------|------|
| | Jachère continue | Système traditionnel | | Jachère avec engrais | Maïs/jachère | Mil/jachère enfouie | Arachide | Riz | |
| Arachide | | Mil | Maïs | | | | | | |
| Rendement en MS (grain) (kg/ha) | 654 | 391 | 119 | 2305 | 1386 | 114 | 1178 | 1643 | 300 |
| Poids de 1000 grains (g) | 157,3 | 126 | 139 | 208 | 159 | 160 | 216 | 175 | 176 |
| Poids moyen des racines (0-10 cm) (g) | 0,620 | 0,50 | 0,71 | 1,27 | 1,0 | 0,33 | 0,82 | 1,00 | 0,58 |

Tableau 36 - Maïs de la bande-test, résultats culturaux de deuxième année.

On a regroupé dans le *tableau 37* l'ensemble des résultats des mesures par dilution isotopique. La *figure 25* représente l'évolution, pour les deux traitements les plus différenciés en 1974 (témoin et fumier + engrais), du rapport de dilution isotopique r_1/R en fonction du temps.

| Traitement | Année | M_1 (g P/10 ml) | $\frac{r_1}{r_0}$ | n |
|-----------------------------|-------|-----------------------|-------------------|------|
| Culture traditionnelle | 1972 | 0,18 | 0,33 | 0,37 |
| | 1974 | 0,16 | 0,30 | 0,40 |
| Engrais seul | 1972 | 0,26 | 0,45 | 0,14 |
| | 1974 | 0,67 | 0,53 | 0,24 |
| Engrais + paille enfouie | 1972 | 0,35 | 0,46 | 0,21 |
| | 1974 | 2,0 | 0,49 | 0,17 |
| Engrais + fumier 10 t/ha | 1972 | 0,28 | 0,43 | 0,29 |
| | 1974 | 5,5 | 0,75 | 0,10 |

Tableau 37 - Modifications des cinétiques en fonction des traitements agronomiques.

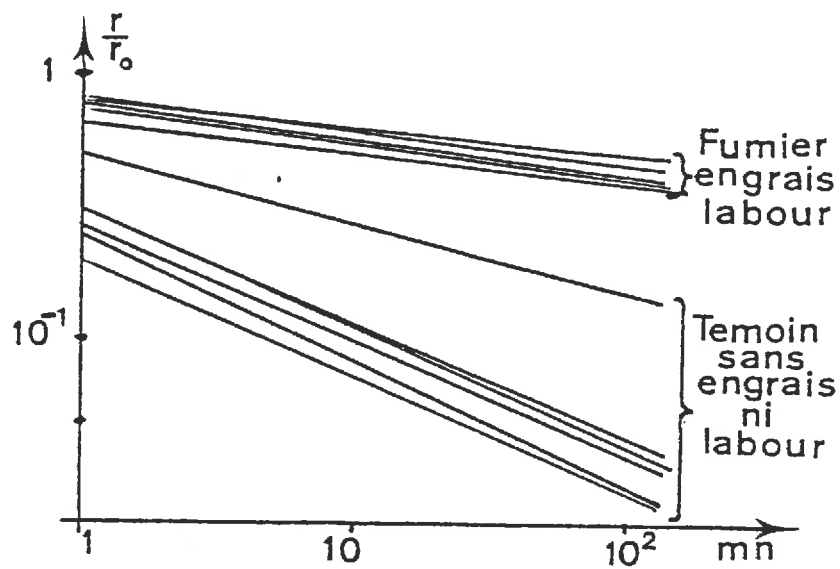


Figure 25 - Cinétiques de dilution isotopique sur sol témoin et sur traitement fumier + engrais.

Cette figure, qui illustre le transfert de $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ de la solution vers le sol, montre que l'enfouissement du fumier limite la fixation du phosphore par le sol. Une des conséquences en est l'accroissement de la concentration en phosphore dans la solution du sol.

L'analyse de ces résultats révèle que le statut minéral de ce sol dégradé a été profondément modifié après trois années de culture :

- . la fumure minérale et organique a largement augmenté la fourniture en phosphore disponible par le sol ;
- . le fumier exerce une action positive et permanente sur le redressement de la fertilité dans les sols actuellement dégradés de la CASAMANCE (SENEGAL). Il atténue de manière importante le pouvoir fixateur du sol et contribue à accroître, dans la solution du sol, les teneurs en phosphore ;
- . la paille enfouie avec engrais ou l'engrais seul accroissent les réserves minérales, mais de façon nettement moins marquée qu'en présence de fumier.

C. Discussion et conclusion

Les résultats précédents permettent de synthétiser les variations des caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique en phase d'enrichissement ou d'appauvrissement (*tableau 38*).

| | $\frac{r_1}{r_0}$ | n | M_1 |
|-----------------|-------------------|---|-------|
| Appauvrissement | ↘ | ↗ | ↘ |
| Enrichissement | ↗ | ↘ | ↗ |

Tableau 38 - Evolution des caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique.

Ils autorisent également à faire les propositions inverses : à savoir que si un traitement agronomique provoque une évolution des caractéristiques dans un des sens indiqués au *tableau 38* ce traitement provoquera un enrichissement ou un appauvrissement du sol en phosphore mobile. Enfin une constante dans les caractéristiques cinétiques doit être interprétée comme un "statu quo" du phosphore du sol, c'est-à-dire une invariance de la fertilité phosphorique.

Ces données expérimentales laissent également entrevoir que dans des cas tels que GIGNY ou MONTREJEAU la constitution de réserves mobiles en quantité importante comme le souhaitent nombre d'agronomes, ne paraît pas réalisable, du moins à des conditions économiques raisonnables, les apports ne modifiant pas les cinétiques de dilution isotopique. La technique des cinétiques permet donc de prévoir l'efficacité des éventuelles fumures de redressement.

Cependant avant d'aborder ce problème important nous allons examiner la situation d'une exploitation agricole afin de juger de la variabilité, dans un site donné, des diverses caractéristiques cinétiques du phosphore du sol et des problèmes de fertilisation auxquels sera confronté l'agriculteur.

III - EXAMEN D'UNE EXPLOITATION AGRICOLE EN POLY CULTURE

Le premier objectif était de comparer l'ampleur des variations de fertilité phosphorique entre les différentes parcelles d'une exploitation à celle constatée pour un sol donné en fonction des apports utilisés pour des fumures de redressement destinées à augmenter le niveau des réserves disponibles de phosphore du sol.

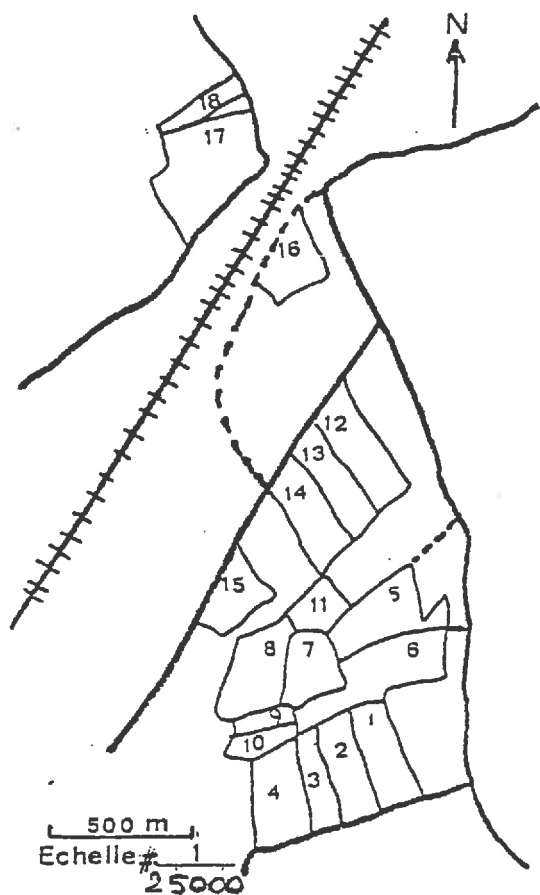
L'exploitation choisie est située en Picardie et comporte 18 parcelles couvrant au total environ 100 ha. La répartition topographique apparaît sur la *figure 26* et on indique ci-après les cultures effectuées en 1978 :

| N° parcelle | Culture | N° parcelle | Culture |
|-------------|------------|-------------|---------|
| 1 | Betterave | 5 | Blé |
| 3 | à | 6 | |
| 14 | sucre | 11 | |
| 2 | Escourgeon | 13 | |
| 15 | | 18 | |
| 4 | Pois | 7 | |
| 9 | Haricots | 8 | |
| 10 | Maïs | 16 | |
| 12 | | 17 | |

Répartition des cultures.

A. Résultats (Tableau.39)

Le pH indiqué est celui mesuré dans le système sol-solution pendant la détermination des cinétiques de dilution isotopique.



| Parcelles | $\frac{r_1}{r_0}$ |
|-----------|-------------------|
| 1 | 0,10 |
| 2 | 0,12 |
| 3 | 0,13 |
| 4 | 0,10 |
| 5 | 0,34 |
| 6 | 0,13 |
| 7 | 0,27 |
| 8 | 0,31 |
| 9 | 0,12 |
| 10 | 0,13 |
| 11 | 0,19 |
| 12 | 0,18 |
| 13 | 0,21 |
| 14 | 0,35 |
| 15 | 0,20 |
| 16 | 0,06 |
| 17 | 0,22 |
| 18 | 0,35 |

Figure 26 - Plan parcellaire et variation des valeurs de $\frac{r_1}{r_0}$.

| Parcelles | pH | $\frac{r_1}{r_0}$ | n | M_1 ($\mu\text{gP} \cdot 10\text{ml}^{-1}$) |
|-----------|-----|-------------------|------|--|
| 1 | 7,3 | 0,09 | 0,31 | 0,6 |
| 2 | 7,3 | 0,12 | 0,31 | 0,9 |
| 3 | 7,2 | 0,13 | 0,27 | 1,4 |
| 4 | 7,1 | 0,10 | 0,34 | 0,7 |
| 5 | 5,3 | 0,34 | 0,32 | 2,4 |
| 6 | 6,7 | 0,13 | 0,27 | 1,6 |
| 7 | 4,9 | 0,27 | 0,32 | 4,9 |
| 8 | 5,1 | 0,32 | 0,31 | 2 |
| 9 | 4,3 | 0,12 | 0,40 | 0,6 |
| 10 | 4,1 | 0,13 | 0,37 | 0,4 |
| 11 | 6,7 | 0,20 | 0,22 | 5,7 |
| 12 | 6,9 | 0,17 | 0,26 | 2,3 |
| 13 | 7,1 | 0,21 | 0,20 | 3,5 |
| 14 | 5,6 | 0,35 | 0,18 | 5,4 |
| 15 | 4,6 | 0,20 | 0,34 | 2,8 |
| 16 | 6,4 | 0,06 | 0,30 | 1,3 |
| 17 | 6,5 | 0,22 | 0,23 | 3,1 |
| 18 | 5,0 | 0,35 | 0,28 | 3,2 |

Tableau 39 - Parcelles d'une exploitation de 100 ha.

B. Discussion

Pour faciliter certains commentaires les valeurs de $\frac{r_1}{r_0}$ ont été reportées à côté du plan de situation des diverses parcelles.

1. Comparaison entre parcelles

Les valeurs de $\frac{r_1}{r_0}$ s'étalent entre 0,056 et 0,350, celles de n entre 0,198 et 0,400 et celles de M_1 entre 0,4 et 5,7 $\mu\text{gP} \cdot \text{g}^{-1}\text{sol}$. Ce résultat fait apparaître la diversité des situations qui existent au sein d'une exploitation agricole. De plus l'amplitude des variations entre parcelles doit être comparée à celle obtenue au cours des fertilisations excédentaires (tableau 35). Force est de constater que les différences entre parcelles sont bien supérieures aux modifications qu'il serait possible d'obtenir par application d'une fumure de redressement, compatible avec les données économiques, sur une parcelle donnée.

Ce résultat nous paraît primordial, cet exemple démontrant qu'au niveau d'une exploitation, et à fortiori d'une zone agricole, il n'est pas envisageable d'atteindre un niveau homogène et important de fertilité phosphorique sur la totalité des parcelles. Il pose, *sans le résoudre aucunement*, le problème du choix des cultures en fonction des parcelles.

2. Modifications des caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique en relation avec l'historique des parcelles

Alors qu'il existe une bonne homogénéité entre les parcelles contigües 1, 2, 3 et 4, il n'en est pas de même des parcelles 12, 13 et 14 qui sont également mitoyennes. Toute cette région était, par le passé, constituée de prairies. Elles ont été retournées les unes après les autres pour être mises en cultures. La plus anciennement cultivée est la parcelle 12 et la plus récente est la 14. Ce résultat fait apparaître l'influence néfaste de la destruction de la matière organique qui aboutit à un accroissement du pouvoir fixateur constatée par la diminution de $\frac{r_1}{r_0}$. Les teneurs en carbone passent en effet de 2,8 % pour la parcelle 14 à 2,7 % pour la 13 et à 2,5 % pour la 12. On ne fait d'ailleurs que compléter une observation antérieure (FARDEAU et al., 1977).

Cette interprétation est confirmée par la comparaison des parcelles 7 et 8 à 9 et 10. Ces deux dernières étaient encore très récemment des prairies permanentes ; mais le propriétaire a vendu la couche superficielle de son champ sous forme de gazon. L'effet a été immédiat, la couche sous-jacente ayant une teneur en matière organique très inférieure à celle de l'horizon de surface puisque l'on trouve respectivement 3,3 % et 3,0 % de carbone à la surface et 1,6 % en profondeur.

Le maïs, malgré une fumure correcte, a souffert de carence en phosphore, le pouvoir fixateur ayant considérablement augmenté.

Ces deux exemples illustrent toute l'importance que revêtent les pratiques culturales qui tendent à provoquer une consommation de la matière organique du sol et se traduisent par une réduction de la mobilité du phosphore. Il nous semble qu'il est même possible d'aller au-delà dans nos conclusions, en partant de l'examen des parcelles 12, 13 et 14. Les caractéristiques des cinétiques des parcelles 12 et 13 sont assez voisines de celles du sol de MONTREJEAU (tableau 35). Or dans ce cas un apport de $500 \text{ kgP} \cdot \text{ha}^{-1}$ n'a pas sensiblement modifié le niveau initial de fertilité phosphorique. On est donc en droit de penser qu'il en serait de même ici et que de toute façon il ne semble pas possible d'atteindre le statut de la parcelle 14. Cette information permet de penser que la matière organique humifiée peut jouer un rôle supérieur à celui des apports de phosphore eux-mêmes.

C. Conclusion

La situation décrite pour cette exploitation semble la plus fréquente. L'histoire culturale des parcelles a provoqué des différenciations telles que des fumures de redressement économiquement supportables ne permettent pas de les niveler. Il paraît judicieux de choisir des cultures et les fertilisations en fonction de cette donnée.

IV - EFFICACITE D'UNE FUMURE LORS DE LA CONSTITUTION DE RESERVES ASSIMILABLES - CHOIX DE LA FORME ET DE LA DOSE D'ENGRAIS

On reprend l'essentiel des résultats obtenus sur des sols d'origine canadienne (FARDEAU et JAPPE, 1978). Le but était de comparer, au point de vue de la modification des réserves mobiles, l'efficacité de phosphates bruts broyés (phosphates naturels et phosphates alumino-calciques de THIES) à celle d'un phosphate usiné soluble (triple superphosphate). (Voir annexe 4 pour la nomenclature des engrais).

A. Protocole d'expérimentation

La méthode utilisée chaque fois que l'on étudie le devenir d'un engrais industriel est la suivante : l'engrais est broyé et passé en totalité au tamis de 0,25 mm. A 15 g de sol sec on ajoute 4,50 mgP sous forme d'engrais ce qui donne la dose de 300 ppmP. Cinq grammes de ce mélange énergiquement brassé durant 2 heures à sec sont joints à 10 g de sol pour atteindre le niveau de 100 ppmP. Une nouvelle opération similaire à la précédente fournit la dose 33 ppmP. Dans un sol où les plantes explorent un horizon de 20 cm de profondeur et dont la densité est 1,5 cette dernière dose correspond à un apport homogène de $100 \text{ kgP} \cdot \text{ha}^{-1}$ soit $229 \text{ kgP}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$, c'est-à-dire typiquement une fertilisation forte de redressement. Sur 10 g de chacun des traitements ainsi que dans un témoin on effectue une détermination des caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 . Les engrais comparés sont un superphosphate à 19,6 % de P, un phosphate naturel calcaïque à 12,8 % de P et le phosphate alumino-calcaïque à 14,8 % de P déjà utilisé au cours des études de diffusion.

Les sols ont été choisis dans un lot plus important en provenance du QUEBEC.

B. Résultats et discussions

On porte au tableau 40 les valeurs caractéristiques des cinétiques. Ces résultats permettent diverses remarques.

| Dose de P | Forme de l'engrais | R_1/R_0 | M_1 (P $\mu\text{g}/10$ ml) | n |
|-------------------|--------------------|-----------|----------------------------------|-------|
| <i>St-Damase</i> | | | | |
| 0 | | 0.33 | 3 | 0.24 |
| 33 ppm P | Superphosphate | 0.45 | 9.7 | 0.176 |
| | Phosphate naturel | 0.31 | 2.5 | 0.23 |
| | Phospal | 0.30 | 2.8 | 0.24 |
| 100 ppm P | Superphosphate | 0.53 | 23 | 0.127 |
| | Phosphate naturel | 0.30 | 2.55 | 0.23 |
| | Phospal | 0.30 | 2.9 | 0.24 |
| 300 ppm P | Superphosphate | 0.79 | 187 | 0.05 |
| | Phosphate naturel | 0.32 | 3.3 | 0.24 |
| | Phospal | 0.31 | 3.6 | 0.23 |
| <i>St-Nicolas</i> | | | | |
| 0 | | 0.20 | 0.75 | 0.44 |
| 33 ppm P | Superphosphate | 0.22 | 0.9 | 0.43 |
| | Phosphate naturel | 0.22 | 0.9 | 0.43 |
| | Phospal | 0.18 | 0.92 | 0.44 |
| 100 ppm P | Superphosphate | 0.35 | 4.8 | 0.36 |
| | Phosphate naturel | 0.30 | 2 | 0.39 |
| | Phospal | 0.18 | 0.86 | 0.41 |
| 300 ppm P | Superphosphate | 0.60 | 33.8 | 0.24 |
| | Phosphate naturel | 0.37 | 5.3 | 0.34 |
| | Phospal | 0.19 | 0.8 | 0.43 |
| <i>St-Jude</i> | | | | |
| 0 | | 0.62 | 9.1 | 0.14 |
| 33 ppm P | Phospal | 0.39 | 8.9 | 0.15 |
| 100 ppm P | Phospal | 0.60 | 9.8 | 0.15 |
| 300 ppm P | Phospal | 0.60 | 9.8 | 0.15 |

Tableau 40 - Etude des fertilisations de redressement.

- Un apport d'ions phosphate (cas du superphosphate totalement soluble à cette échelle) modifie dans tous les cas de manière favorable les cinétiques de dilution isotopique, indiquant par là une mobilité accrue du phosphore dans le sol.
- Cet engrais ne modifie pas de la même manière les différents sols : par exemple 33 ppmP permettent de tripler la concentration en solution pour des sols (SAINT-DAMASE) mais ne l'augmentent que de 15. % pour l'autre (SAINT-NICOLAS). Cette différence s'explique par les valeurs $\frac{r_1}{r_0}$ des sols témoins : SAINT-DAMASE avec $\frac{r_1}{r_0} = 0,33$ n'a qu'un faible pouvoir de fixation alors que SAINT-NICOLAS avec $\frac{r_1}{r_0} = 0,20$ est déjà un sol à pouvoir fixateur important.

- . Quels que soient le sol et la dose, le phospal n'a pas modifié de manière significative les cinétiques de dilution isotopique. Il ne peut, dans ces sols, jouer le rôle d'engrais phosphaté de redressement.
- . L'effet du phosphate naturel est également très limité, mais on constate qu'au niveau de 33 ppmP dans le sol de SAINT-NICOLAS il est aussi efficace que le superphosphate.
- . Il apparaît donc que si le premier sol (SAINT-DAMASE) faiblement pourvu peut être amélioré par un apport important, mais possible, de $100 \text{ kgP} \cdot \text{ha}^{-1}$, le sol de SAINT-NICOLAS ne peut être raisonnablement amélioré par des apports de phosphates.

C. Conclusion

Ces résultats mettent en évidence le rôle primordial joué par le pouvoir fixateur du sol. La démarche analytique permet, parmi les sols considérés comme mal pourvus en phosphore assimilable, de faire le tri entre ceux où le supplément de phosphore non prélevé par les récoltes accroît la mobilité du phosphore et ceux où ce supplément, du fait de l'intense pouvoir fixateur du sol, n'a qu'une action très limitée. Tous les essais entrepris dans ce domaine montrent que si $\frac{r_1}{r_0} > 0,4$ nous sommes dans le premier cas mais que si $\frac{r_1}{r_0} < 0,2$ nous sommes dans le second (JADIN et FARDEAU, 1979 ; FARDEAU et JAPPE, 1979). La dernière catégorie de sols semble malheureusement la plus fréquente et ce résultat contribue à tempérer les conseils de LARSEN (1978) ou GACHON (1978) qui incitent les agriculteurs à constituer des réserves assimilables en quantités importantes dans tous les sols. Nous pensons au contraire qu'il est indispensable pour certains sols de trouver les conditions d'utilisation maximale du phosphore de l'engrais dès la première culture. Ce type de recherche ne peut être réalisé qu'en étroite collaboration avec des physiologistes végétaux capables d'apprécier les besoins des plantes au cours de leur cycle végétatif et des spécialistes des techniques culturales.

V - MODIFICATIONS DE PARAMETRES g_m , T_m et ϕ_m DANS LES PHASES D'ENRICHISSEMENT

L'exploration de cette voie, déduite des analyses mathématiques théoriques, n'en est encore qu'à ses débuts et il ne semble pas encore possible de définir une ligne générale d'évolution.

Les résultats présentés portent sur deux sols auxquels on a ajouté en solution 26,7, 53,7 et 87,8 ppmP. La totalité des paramètres cinétiques a été déterminée. Le *tableau 41* présente quelques caractéristiques physico-chimiques de ces deux sols et le *tableau 42* les données cinétiques.

| | Granulométrie % | | | | | Calcaire total % | Mo % | pH eau | P ₂ O ₅ dyer ppm |
|-------|-----------------|-------|-------|-------|--------|------------------|------|--------|--|
| | Sables | | | Limon | Argile | | | | |
| | G | F | TF | | | | | | |
| Sol 1 | 6,45 | 26,28 | 31,34 | 17,97 | 12,92 | 0,4 | 3,32 | 6,65 | 52 |
| Sol 2 | 21,48 | 13,10 | 25,60 | 17,15 | 17,35 | 2,0 | 1,84 | 7,53 | 810 |

Tableau 41 - Caractéristiques physico-chimiques.

A. Résultats

Les calculs de g_m , T_m et ϕ_m sont conduits en tenant compte de la présence de la quantité M_2 , c'est-à-dire que l'on a :

$$g_m = n / \left(\frac{r_1}{r_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{et} \quad \phi_m = (M_1 + M_2) g_m$$

| Apport en ppm P | | n | $\frac{r_1}{r_0}$ | $\frac{r_1}{r_0}$ | M ₁ µg P | M ₂ µg P | g_m min ⁻¹ | T _m mn | ϕ_m µgP.mn ⁻¹ |
|-----------------|--------|-------|-------------------|-------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------------|
| SOL 1 | Témoin | 0,42 | 0,11 | 0,37 | 0,5 | 1,2 | 4,47 | 0,22 | 7,6 |
| | + 26,7 | 0,31 | 0,28 | 0,39 | 3 | 6,6 | 0,45 | 2,21 | 4,33 |
| | + 53,7 | 0,20 | 0,32 | 0,50 | 12 | 6,8 | 6,4 | 0,15 | 120 |
| | + 87,8 | 0,13 | 0,38 | 0,46 | 20 | 4,6 | 50,9 | 0,02 | 1254 |
| SOL 2 | Témoin | 0,156 | 0,35 | 0,48 | 10 | 3,9 | 17,23 | 0,06 | 239,5 |
| | + 26,7 | 0,125 | 0,40 | 0,60 | 20 | 10 | 7,44 | 0,13 | 223 |
| | + 53,7 | 0,08 | 0,45 | 0,67 | 35 | 17,5 | 11,94 | 0,08 | 627 |
| | + 87,8 | 0,070 | 0,48 | 0,77 | 55 | 33,9 | 39,65 | 0,03 | 3524 |

Tableau 42 - Modifications de l'ensemble des caractéristiques des cinétiques après des ajouts d'ions PO₄.

B. Discussion

1. Evolution du pool le plus mobile

La comparaison des sols 1 et 2 fait apparaître une différence importante. Dans le premier cas M_2 atteint très vite un plateau alors que dans le second il continue de croître en fonction des ajouts. On est donc amené à penser que pour le sol 1 les sites adsorbants sont en nombre restreint et très rapidement saturés alors que pour le sol 2 la saturation n'est pas atteinte pour la dose la plus élevée. On voit tout l'intérêt que peuvent présenter pour l'agriculteur la possession d'un sol du type 2.

2. Modification des caractéristiques T_m , g_m et ϕ_m avec les apports

Dans l'exemple expérimental présenté, quels que soient les sols, les différents apports ne provoquent pas les mêmes effets : le rôle du premier (26,7 ppm P) est de réduire g_m et par voie de conséquence accroître le temps de séjour moyen des ions en solution alors que le second et le troisième influent davantage sur le flux d'échange entre le pool le plus mobile et l'ensemble des autres ions échangeables. Des recherches ultérieures devraient permettre de préciser les causes de ces différences de comportement.

VI - APPLICATION DE LA METHODE DE DILUTION ISOTOPIQUE A L'ESTIMATION DE LA FERTILITE PHOSPHORIQUE, DU POUVOIR FIXATEUR ET DE LA RETROGRADATION

Tous les exemples agronomiques présentés illustrent le rôle essentiel joué par le pouvoir fixateur et sa conséquence : "la rétrogradation" des ions phosphate. L'utilisation de la technique des cinétiques de dilution isotopique nous a paru une des voies susceptibles d'éclairer un peu ce problème dans l'optique d'une meilleure approche de la fertilité phosphorique des sols.

La totalité des laboratoires d'analyses de sols fournissent aux agriculteurs des résultats donnant des quantités de phosphore "assimilable" qui sont en fait des quantités extraites par des réactifs très variés (ANSIAUX, 1977 ; METWALLY et al., 1969). Dès 1955 SCHOFFIELD insiste sur le fait que la quantité de phosphore assimilable est moins importante que son "niveau". Il choisit alors pour mesurer cette nouvelle caractéristique d'utiliser le "potentiel phosphate" tel que ASLYNG (1954) l'a défini. Dix ans plus tard BARROW et al. (1965), mais surtout WHITE et BECKETT (1964), exploitent et complètent cette idée. Ils estiment que la fertilité phosphorique du sol est encore plus complexe et proposent de faire appel à trois termes :

- . Un terme intensité, I , représenté par le potentiel phosphate largement étudié par ASLYNG (1964).
- . Un terme quantité, q , représenté par une quantité d'ions phosphate supposés échangeables.
- . Un terme capacité, C , représenté par le rapport $\frac{dq}{dI}$, c'est-à-dire une valeur qui traduit la propriété du sol à maintenir constant I lorsque q varie.

Malgré tout l'intérêt que présentent de telles recherches pour la définition de la fertilité phosphorique, peu de travaux ont été publiés dans cette direction.

En conditions de cultures habituelles, les plantes puisent leur phosphore dans le pool des ions phosphate les plus mobiles tel qu'il peut être mesuré par dilution isotopique. C'est pourquoi il est apparu très utile d'adapter les concepts de WHITE et BECKETT à ce pool.

A. Adaptation des concepts de WHITE et BECKETT au pool le plus mobile

1. Caractéristique intensité I

A l'origine cette donnée est synonyme du potentiel phosphate selon ASLYNG à savoir $\frac{1}{2} pCa + pH_2PO_4$, formule dans laquelle :

$$pCa = - \log a (Ca) \times [Ca]$$

$$pH_2PO_4 = - \log a (H_2PO_4) \times [H_2PO_4]$$

Le symbole a représentant l'activité thermodynamique des ions Ca et H_2PO_4 dans un système standard où du sol est agité dans une solution de $CaCl_2$ 0,01 M et le symbole $[]$ la concentration.

Quelques travaux ont été consacré à la connaissance de l'activité réelle des ions dans les solutions de sol (BABCOK, 1963). En fait il s'agit d'une détermination qui reste sujette à discussion et par souci de simplification nous admettrons que l'activité est égale à 1.

D'autre part le travail d'ASLYNG était essentiellement dirigé vers l'étude des sols calcaires. Nous pensons que l'introduction du CaCl_2 n'est pas souhaitable dans l'analyse des processus de dilution isotopique et dans notre cas la caractéristique *intensité I* sera synonyme de concentration en ions PO_4 de la solution du sol, c'est-à-dire la valeur m_1 définie au début du texte.

2. Caractéristique quantité q

WHITE et BECKETT ont utilisé différentes définitions des quantités échangeables d'ions phosphate puisque l'on trouve aussi bien des quantités isotopiquement diluables en des temps définis qu'une quantité d'ions phosphate échangeables dans un extrait CaCl_2 0,01 M. Le phosphore isotopiquement dilué en un temps donné étant un ensemble hétérogène, nous prendrons pour la caractéristique q la fraction homogène de cet ensemble, à savoir le pool $M_1 + M_2$.

3. Démarche expérimentale

Elle est calquée sur celle de WHITE et BECKETT puisque l'on a déterminé, ici pour trois sols dont on précise les caractéristiques physico-chimiques au *tableau 43*, les valeurs des indices caractéristiques principaux des cinétiques de dilution isotopique en fonction d'apports croissants d'ions phosphate en solution.

| ORIGINE | GRANULOMETRIE % | | | C | N | pH | P total | CaCO ₃ |
|---------|-----------------|------|------|------|-----|------|---------|-------------------|
| | S | L | A | % | ‰ | eau | ppm P | % |
| SEURRE | 79,8 | 15,7 | 4,5 | 0,18 | 0,4 | 6,3 | 434 | 0 |
| PLUVET | 6,7 | 61 | 32,3 | 0,76 | 1,1 | 7,05 | 606 | 1,1 |
| GROIES | 10,8 | 65,2 | 24 | 4,5 | 3,2 | 7,65 | 2000 | 12,4 |

Tableau 43 - Caractéristiques des trois sols.

B. Résultats (tableau 44)

| | Apport ppm P | M ₁ ppm P | M ₁ + M ₂ ppm P | n | $\frac{r_1}{R}$ |
|--------|-----------------|-------------------------|--|-------|-----------------|
| SEURRE | (1) 0 | 4,4 | 6,8 | 0,17 | 0,67 |
| | (2) 30 | 11,15 | 13,5 | 0,072 | 0,80 |
| | (3) 60 | 19,3 | 23,5 | 0,036 | 0,84 |
| | (4) 90 | 31,15 | 35,35 | 0,035 | 0,87 |
| | (5) 120 | 43,15 | 46,6 | 0,023 | 0,87 |
| | (6) 150 | 55,7 | 58,0 | 0,023 | 0,88 |
| PLUVET | (1) 0 | 0,05 | 0,21 | 0,36 | 0,07 |
| | (2) 30 | 0,64 | 5,5 | 0,26 | 0,10 |
| | (3) 60 | 2,16 | 12,9 | 0,22 | 0,13 |
| | (4) 90 | 4,05 | 22,3 | 0,21 | 0,17 |
| | (5) 120 | 7,35 | 33,3 | 0,18 | 0,20 |
| | (6) 150 | 11,75 | 44,2 | 0,14 | 0,22 |
| GROIES | (1) 0 | 0,15 | 0,55 | 0,189 | 0,23 |
| | (2) 30 | 0,20 | 0,70 | 0,180 | 0,26 |
| | (3) 60 | 0,25 | 0,8 | 0,185 | 0,31 |
| | (4) 90 | 0,41 | 1,9 | 0,173 | 0,33 |
| | (5) 120 | 0,86 | 2,9 | 0,162 | 0,35 |
| | (6) 150 | 1,95 | 5,05 | 0,155 | 0,37 |

Tableau 44 - Evolution des indices cinétiques avec les enrichissements.

Toutes ces cinétiques sont représentées sur le graphique 27.

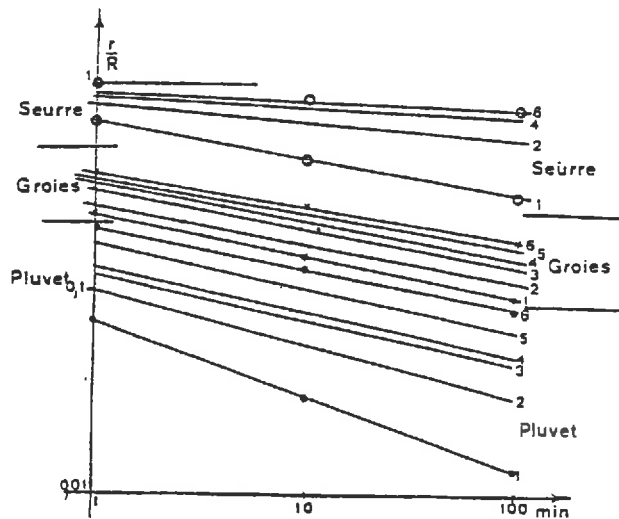


Figure 27 - Evolution des cinétiques en fonction des enrichissements.

C. Discussion

1. Variabilité de comportement des divers sols

Le graphique 27 qui suffit à illustrer, sans démontrer, la différence de comportement de chacun des trois sols à l'égard des phosphates solubles, autorise les remarques suivantes :

- . Il confirme le fait, annoncé précédemment, qu'un apport de phosphate soluble dans la solution contribue à augmenter $\frac{r_1}{r_0}$ et diminuer n .
- . La nature du sol, bien plus que son état initial (sol témoin 1), influe sur ses possibilités de modifications, et en particulier d'enrichissement en formes mobiles de phosphate, par des apports d'engrais solubles. On en déduit que l'analyse, même poussée au moyen des cinétiques de dilution isotopique, du sol témoin ne suffit pas pour établir des prévisions de conduite de fumure phosphatée.

2. Rapport $C = d/d_1$ selon WHITE et BECKETT

On a reporté sur la *figure 28* les valeurs de m_1 , concentration des ions phosphate en solution exprimée en $\mu\text{g P.}10\text{ ml}^{-1}$, en fonction des valeurs correspondantes de $M_1 + M_2$.

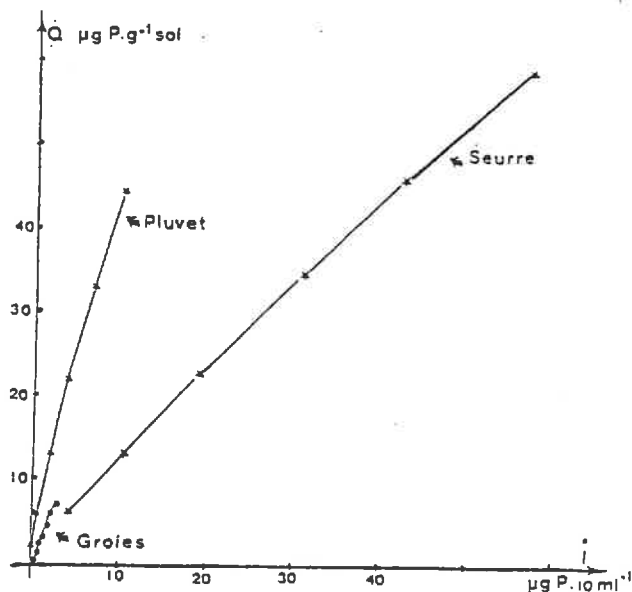


Figure 28 - Relation $Q = f(I)$ pour différents sols soumis aux mêmes apports.

Tout d'abord on constate que pour chaque sol la pente des courbes est très proche d'une constante. On retrouve là l'observation globale de WHITE et BECKETT. Mais, alors que pour eux la valeur de la pente $C = \frac{dq}{dt}$ est fonction du temps puisque q est une quantité de P échangé en un temps donné, ici elle en est indépendante et fournit ainsi une caractéristique stricte du sol.

Ensuite la pente C des diverses courbes a pour valeur moyenne 1 pour le sol de SEURRE, 2,5 pour la terre de GROIES et 3,76 pour l'échantillon de PLUVET. La valeur 1 pourrait signifier que le nombre de sites susceptibles d'adsorber les ions PO_4 de manière totalement réversible est très limité et que la totalité de ces sites est entièrement occupée dès l'apport de 30 ppm P ; dans un tel cas l'accroissement du pool $Q = M_1 + M_2$ a pour effet majeur d'augmenter m_1 c'est-à-dire le facteur le plus important de la fertilité phosphorique d'un sol (SCHOFFIELD, 1955).

La situation est radicalement différente pour les deux autres sols où la quantité M_2 adsorbée est fonction de la concentration M_1 , constat qui là aussi est en accord avec les observations de WHITE et BECKETT qui en avaient alors conclu que la présence des ions phosphate en solution ne résultaient pas de la dissolution de composés chimiques précis.

Enfin, ce même graphique montre que les valeurs déduites des concepts de WHITE et BECKETT, à savoir m_1 , $M_1 + M_2$ et C , ne sont pas encore suffisants pour caractériser totalement le comportement du sol vis-à-vis des ions phosphate ; en effet des apports identiques de 30 à 150 ppm P provoquent des modifications très variables des quantités m_1 et $M_1 + M_2$.

C'est pourquoi il a paru indispensable de quantifier également ces faits.

3. Pouvoir fixateur et "rétrogradation"

Le pouvoir fixateur d'un sol est défini par la quantité de phosphore *soluble* qu'il est nécessaire de lui apporter pour atteindre en solution, pour un rapport sol-solution fixé, une concentration en ions phosphate donnée (GACHON, 1966) fixée parfois en relation avec des considérations agronomiques (FOX et al., 1970). Cette caractéristique, fort utile à l'agronome, n'est cependant suffisante puisque, de l'avis général, des ions phosphate de la phase solide contribuent à la nutrition des plantes. C'est pourquoi les agronomes ont tenté de définir, pour un apport de phosphate donné, la fraction qui a perdu toute mobilité et qui est alors nommée fraction "rétrogradée" ; pour cela ils mesurent la frac-

tion qui est restée "échangeable". On peut affirmer que toutes les techniques d'extractions chimiques du phosphore "échangeable" ont servi de base à ce type de calcul ; mais on a également utilisé la quantité isotopiquement diluée et en particulier celle calculée lorsque l'équilibre isotopique est supposé atteint (MARINI et FARDEAU, 1970 ; BARBIER et al., 1971 ; GACHON, 1973). Cette dernière estimation doit maintenant être considérée comme erronée puisque le phosphore isotopiquement diluable en un temps donné ne constitue pas un ensemble homogène.

Par contre le pool le plus mobile peut servir de base au calcul de la fraction "rétrogradée". En effet :

a) il est homogène,

b) il est constitué uniquement d'ions phosphate, comme l'ajout.

Ainsi pour un apport donné q_i on peut définir une rétrogradation quantitative pour valeur :

$$Rq_i = \frac{q_i - [(M_1 + M_2)q_i - (M_1 + M_2)_0]}{q_i}$$

équation dans laquelle :

$(M_1 + M_2)q_i$ désigne le pool le plus mobile après l'apport q_i

$(M_1 + M_2)_0$ désigne le pool le plus mobile du sol témoin.

Ce nouvel indice ne suffit cependant pas encore à caractériser le comportement des sols puisque comme le notait SCHOFFIELD en 1955 "ce n'est pas la quantité de phosphore assimilable qui contrôle le prélèvement par les plantes mais le travail nécessaire pour le sortir du pool assimilable" ; il proposait alors de prendre en compte le potentiel phosphate comme index numérique de ce travail. C'est pourquoi nous pensons qu'il faut définir une rétrogradation en intensité, R_I , en faisant appel aux concentrations en phosphore des solutions.

Un apport q_i se traduirait par une concentration C_i en solution en l'absence de rétrogradation. On observe en réalité une valeur $(m_1)q_i$. La rétrogradation en activité

peut être calculée à partir de la formule :

$$R_{Ii} = \frac{C_i - [(m_1)q_i - (m_1)_0]}{C_i}$$

où $(m_1)_0$ est la valeur de la concentration en ions phosphate dans la solution du sol témoin.

On donne au *tableau 45* les valeurs calculées de R_q et R_I pour les apports de 30, 90 et 150 ppm P pour chacun des trois sols étudiés.

| Rétrogradation en % Sols et apports ($\mu\text{g P.g}^{-1}\text{sol}$) | | R_q | R_I |
|---|-----|-------|-------|
| SEURRE | 30 | 77,7 | 77,5 |
| | 90 | 68 | 71 |
| | 150 | 66 | 66 |
| PLUVET | 30 | 82,4 | 99,8 |
| | 90 | 77,5 | 95,56 |
| | 150 | 70,7 | 92,17 |
| GROIES | 30 | 99,5 | 99,8 |
| | 90 | 98,5 | 99,7 |
| | 150 | 97 | 98,8 |

Tableau 45 - Calcul des paramètres de la rétrogradation.

L'analyse de ces résultats permet de faire les remarques suivantes :

a) Pour deux des sols, SEURRE et GROIES, on modifie, dans la gamme d'apports choisis, de manière sensiblement parallèle, les paramètres de la rétrogradation alors qu'ils évoluent très différemment pour PLUVET puisque dans ce dernier sol on diminue significativement l'importance de la rétrogradation quantitative sans toutefois accroître de manière importante le potentiel des ions phosphate mobiles.

b) Les sols de SEURRE et de GROIES n'ont cependant pas un comportement identique puisqu'il est possible d'accroître pour le premier les réserves et leur potentiel alors que pour le second on ne modifie pratiquement ni l'un, ni l'autre. Il ne sera pas possible d'augmenter significativement les réserves phosphatées de ce sol ; l'objectif de l'agronome en cette circonstance sera alors d'atteindre au cours de la culture, suivant l'épandage de l'engrais, le coefficient d'utilisation le plus élevé possible.

c) Les valeurs de l'importance de la rétrogradation publiées ici sont bien supérieures à celles annoncées par le passé par l'ensemble des chercheurs. Mais ce résultat est normal dans la mesure où la forme diluable prise en compte est bien plus limitée que celle utilisée antérieurement.

En conclusion de cette partie du travail nous pouvons dire que nous disposons grâce à la technique des cinétiques de dilution isotopique d'une méthode qui ne conduit pas encore à définir exactement ce qu'est la fertilité phosphorique mais qui permet cependant d'en saisir les éventuelles variations en fonction de traitements agronomiques précis. Il est désormais possible d'apprécier, en particulier, les cas où l'on est en mesure d'"enrichir" les sols pauvres.

CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

L'observation de l'ensemble des cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 dans les systèmes sol-solution de sol met en évidence le parallélisme de comportement entre les solides phosphatés et le phosphore du sol ce qui permet d'étendre aux sols les concepts de temps moyen de séjour et de flux moyen d'échange entre le pool le plus mobile et l'ensemble des ions échangeables.

L'intérêt pour l'agronome de l'analyse des cinétiques de dilution isotopique réside dans le fait que les plantes puisent leur phosphore dans la fraction du phosphore du sol susceptible de subir un échange isotopique. Simultanément on montre que les valeurs E ou L n'ont aucun support physique et sont aussi fictives que la valeur A selon FRIED et DEAN. On en déduit même que en dehors du pool des ions les plus mobiles il ne sera pas possible de définir et de mesurer une quantité de phosphore assimilable homogène. Les applications agronomiques du ^{32}P n'en sont pas moins nombreuses pour autant mais son utilisation sera différente de ce qu'avaient imaginé les premiers chercheurs.

Par exemple une analyse globale des cinétiques suffit à montrer que :

- . les apports d'engrais phosphatés, même solubles, en quantité significativement plus importante que celle exportée du fait des récoltes ne modifient les cinétiques de dilution isotopique de manière significative que dans les sols ne possédant qu'un *pouvoir fixateur* très limité correspondant à une valeur de $\frac{r_1}{R_0} > 0,4$. Dès que $\frac{r_1}{R_0} < 0,2$ il ne paraît pas justifié, même si ce sol a le comportement d'un sol pauvre, de préconiser une fumure de redressement. Le supplément non prélevé pour la première récolte ne modifie pas de manière significative la mobilité du phosphore du sol. La seule politique sera la recherche d'une utilisation maximale de l'engrais immédiatement après son épandage.
- . il existe au sein d'une exploitation agricole des différences de fertilité phosphorique entre parcelles bien supérieures aux modifications qu'un apport même massif peut provoquer sur une parcelle. Un tel résultat devrait conduire à définir une politique culturale en relation avec la richesse d'un sol.

Une analyse détaillée des cinétiques permet d'aborder le problème de la rétrogradation des phosphates dans les sols un apport se traduisant selon les cas par un accroissement soit du temps de séjour moyen dans la solution du sol, soit du flux moyen d'échange. : on est ainsi conduit à définir à partir de l'analyse des variations du pool des ions phosphate les plus mobiles deux types de rétrogradation : l'une en quantité et l'autre en intensité.

Nous avons limité ici le nombre des exemples directement centrés sur les problèmes agricoles mais grâce à cette méthodologie il nous a été possible d'aborder des problèmes tels que ceux posés par l'enfouissement de résidus de récolte ou de boues résiduares chaulées contenant ou non du phosphore. Il est en fait possible d'évaluer les répercussions de n'importe quelle pratique culturale sur la mobilité du phosphore du sol.

CONCLUSION GENERALE

SCHOFFIELD affirmait en 1955 que la détermination d'une quantité de phosphore assimilable définie à partir de la quantité extraite par un réactif chimique ne présentait aucun intérêt et en profitait pour demander s'il était possible de donner un sens au terme "phosphore assimilable".

Dès 1950 des chercheurs animés par BARBIER avaient présenté que la méthode de dilution isotopique, riche de promesses, pourrait prendre une part importante pour la définition de la fertilité des sols, et ce sans faire appel au végétal ; c'est-à-dire que l'on envisageait de pouvoir décrire le phosphore du sol par un certain nombre de caractéristiques cinétiques ou thermodynamiques. Mais contre toute attente, en trente ans, la méthode de dilution isotopique n'a donné naissance, dans le domaine de l'étude du phosphore du sol, qu'à trois techniques supplémentaires de mesure des *quantités* de phosphore "assimilable", les valeurs E, L ou A. Elle a ainsi continué d'accréditer du fait du pouvoir quasi magique associé aux techniques nucléaires, voire de renforcer, l'idée de présence dans le sol d'une quantité finie de phosphore assimilable. Cette situation est d'autant plus surprenante que dès 1950 WIKLANDER mettait en évidence l'existence des cinétiques de dilution isotopique des ions phosphate révélant ainsi directement une hétérogénéité au sein des formes de phosphore isotopiquement diluable mais sans toutefois en prendre conscience et en signaler l'importance. Dix ans plus tard les cinétiques de dilution isotopique revenaient à l'ordre du jour (TALIBUDEEN) avec une formulation mathématique plus compatible que la précédente avec la théorie compartimentale mais qui ne recevait aucune vérification expérimentale directe. La succession des formulations mathématiques diverses a conduit des chercheurs à proposer différents mécanismes pour expliquer les données empiriques. C'est pourquoi dans l'optique de la définition de caractéristiques cinétiques des ions phosphate dans des systèmes solide-solution il a paru souhaitable, d'une part d'obtenir les modèles mathématiques les mieux adaptés à la description des cinétiques, et d'autre part de rechercher le mécanisme responsable de la dilution isotopique dans ces systèmes hétérogènes compatible avec les modèles.

Partant de composés chimiquement définis et simples nous avons observé deux relations empiriques traduisant l'évolution de la radioactivité spécifique (RAS) des ions phosphate de la solution au cours du temps.

La première obtenue avec un composé bien cristallisé, KH_2PO_4 , est de la forme :

$$(R(t)/R(o))/M_1 = \text{Cte}$$

et traduit une dilution instantanée dans un pool homogène d'un volume supérieur à celui de la solution du sol.

La seconde obtenue avec un composé amorphe, AlPO_4 , est de la forme :

$$(R(t)/R(o))/M_1 = [(R_1/R_o)/M_1] \cdot t^{-n}$$

C'est dire que l'on ne retrouve pas les fonctions somme d'exponentielles déduites de la théorie compartimentale simple. Cette dernière fonction ayant retenu notre attention, nous avons tenté de rechercher le mécanisme en cause parmi les trois proposés dans la littérature et qui étaient :

- . la présence d'une réaction chimique équilibrée d'ordre $m = 1 + \frac{1}{n}$,
- . l'existence d'une association cristallisation-dissolution,
- . la diffusion.

Il est relativement simple de trouver des expériences qui permettent de rejeter les deux premiers mécanismes. Il est beaucoup plus difficile d'en présenter qui prouveraient sans conteste que la diffusion est le seul mécanisme possible. C'est pourquoi les données expérimentales présentées permettent de dire que la diffusion est le mécanisme le plus probable et que rien actuellement ne conduit à l'éliminer. Mais le résultat le plus utile de cette recherche nous paraît se situer autre part puisque, chemin faisant, nous avons mis directement en évidence l'hétérogénéité de distribution de la radioactivité au sein de la phase solide. Cette information complétée par une analyse compartimentale globale autorise à conclure que chaque site d'échange est assimilable à un compartiment rendant, par là même, inopérante la méthode compartimentale "standard". Le traitement des résultats expérimentaux par la méthode stochastique permet par contre d'aboutir à la définition et à la mesure de :

- . la constante moyenne de vitesse, g_m , de transfert des ions PO_4 entre le solide et sa solution,

- . son inverse, le *temps moyen de séjour*, T_m , des ions PO_4 dans le pool d'injection,
- . le *flux d'échange moyen*, ϕ_m , d'ions phosphate entre le solide et sa solution.

Ces trois données cinétiques décrivant les échanges d'ions phosphate entre un solide et sa solution possèdent deux caractéristiques essentielles qui les différencient fondamentalement de toutes les informations recueillies en matière de phosphore.

1°) Il s'agit de valeurs moyennes provenant d'un nombre infini de valeurs distribuées selon une fonction de probabilités gamma, les systèmes se distinguant par les paramètres des fonctions gamma.

2°) Les valeurs sont *indépendantes de la période où sont réalisées les mesures*, résultat qui autorise à utiliser les durées les plus faibles possibles à l'opposé des techniques antérieures où l'on recherchait uniquement et inutilement l'équilibre isotopique (BARBIER et al., 1971).

La transposition de ces informations théoriques au cas du phosphore du sol semblait possible si les courbes cinétiques observées pour les ions phosphate étaient identiques aux précédentes. Nous avons pu montrer que d'une manière très générale la dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution de sol comportait deux phases :

- . la première est une dilution instantanée dans un pool de volume supérieur à celui de la solution du sol. Par une méthode de double dilution isotopique on peut déterminer la taille de ce compartiment des ions phosphate libres représentant la fraction la plus mobile.
- . la seconde est décrite par une loi en t^{-n} et correspond au transfert de la radioactivité du pool précédent vers les formes moins mobiles.

C'est dire que nous sommes dans les mêmes conditions que celles observées avec les modèles physico-chimiques et que nous avons, avec quelques contrôles, étendu nos conclusions au phosphore du sol. Mais ceci ne s'est pas fait sans un effort technologique important en matière de dosage des ions phosphate dans les solutions de sol. Il semble également important de signaler ici que les trois caractéristiques cinétiques g_m , T_m , et ϕ_m ne décriront le système que si les cinétiques de dilution isotopique sont effectuées sans entraîneur.

L'application à des sols permet de fournir à BARBIER une évaluation du temps de séjour moyen des ions phosphate dans le pool des ions libres : il est compris entre 10^{-1} et 10^{-6} minutes selon les sols. Nous pensons d'ailleurs qu'il s'agit là d'une information pour le moment "académique" puisque, dans les circonstances présentes, nous ne lui avons pas encore découvert d'application agronomique directe.

La méthode des cinétiques de dilution isotopique ne pouvait présenter de l'intérêt pour l'agronome, voire l'écologiste ou le pédologue, que si deux conditions étaient remplies et réunies : d'une part il fallait mettre en évidence une relation entre formes de phosphate isotopiquement diluables et formes assimilables et d'autre part il était souhaitable que les différentes caractéristiques des cinétiques soient sensibles à des interventions agricoles ordinaires. Nos données expérimentales ont montré que la RAS des ions phosphate de la solution du sol était la même que celle du phosphore de récoltes obtenues sur des sols dont on avait "marqué" le phosphore isotopiquement diluable révélant ainsi une relation directe entre formes isotopiquement diluables et formes assimilables. Les conclusions valables pour les premières s'étendent aux secondes. C'est ainsi que l'on peut déduire qu'en dehors du pool homogène des ions phosphate libres, l'ensemble des autres ions assimilables est hétérogène. Toute définition du phosphore assimilable d'un sol, c'est-à-dire de la fertilité phosphorique, devrait donc tenir compte de ces informations que la méthode d'analyse retenue soit isotopique ou chimique. Enfin nous avons pu constater que dans des circonstances précises les cinétiques étaient modifiées soit par les apports d'engrais, soit par des pertes de matière organique.

Cette mise au point a été utilisée pour aborder l'étude de la constitution, dans les sols pauvres en phosphore assimilable, de réserves phosphatées, objectif qui représente pour la majorité des agronomes européens "une nécessité absolue" (GACHON, 1977). Pour cela on a adapté au pool des ions phosphate les plus mobiles, mesurés par dilution isotopique, les concepts de quantité, d'intensité et de capacité proposés par WHITE et BECKETT pour définir la fertilité phosphorique. On a également été conduit à définir deux autres caractéristiques qui sont une rétrogradation en quantité et en intensité. Dans un des exemples présentés des apports même massifs ne modifient pas l'état des réserves mobiles : il ne semble donc pas toujours possible d'accroître par surfertilisation le niveau et l'activité des réserves disponibles dans un sol malgré tout l'intérêt que présenterait une telle politique. En fait pour tous les sols où le supplément de phosphore apporté par les engrais et non exporté par les récoltes ne modifie pas significativement les cinétiques de dilution isotopique, la seule voie raisonnable semble être le choix de l'efficacité maximale dès la première récolte. Ce problème, auquel la méthode des cinétiques de dilution isotopique ne fournit pas de réponse directe parce que la réponse, dépend de la croissance du végétal, peut être abordé par les mesures des coefficients d'utilisation.

De plus ces résultats montrent qu'il est illusoire de vouloir caractériser "la fertilité phosphorique" ou ce que d'autres nomment "le pouvoir alimentaire du sol en phosphore" par un unique indice puisque, intensité, capacité, quantité et rétrogradation ne sont pas systématiquement liés.

Seule est exploitée ici la phase initiale de la cinétique de dilution isotopique qui donne accès aux formes les plus mobiles immédiatement disponibles pour les plantes. La végétation épuise en priorité ce compartiment qui doit ultérieurement se reconstituer à partir des phosphates liés. On sait maintenant que la seconde phase de la dilution isotopique, dont l'équation générale est du type $k.t^{-n}$ correspond selon toute probabilité à un mécanisme de diffusion. L'analyse de cette seconde phase devrait permettre d'aborder l'étude de la restauration, par des fractions moins mobiles, de ce pool après son épuisement par les cultures.

En résumé cette étude des cinétiques de dilution isotopique des ions phosphate a permis d'obtenir de la méthode les potentialités qu'elle recèle, à savoir la définition et la mesure de caractéristiques cinétiques décrivant la mobilité actuelle des ions phosphate et indépendantes des périodes de mesure. Le plus intéressant est probablement d'avoir illustré l'hétérogénéité des formes de phosphore assimilable et d'avoir proposé d'en tenir compte dans la mise au point ultérieure de la définition du "phosphore assimilable". Le problème du phosphore du sol n'est pas résolu dans sa totalité pour autant puisque la mobilité est une chose et le prélèvement par une récolte en est une autre dans la mesure où, par exemple, la présence de mycorhizes modifie de manière hautement significative, pour un végétal donné, les possibilités d'extraction du phosphore du sol. C'est là certainement un domaine prometteur d'applications de la méthode.

BIBLIOGRAPHIE

- ABD EL AAL R.S. and ROMER W. 1978. *Labile and anion extractable phosphate in calcareous soil and their suitability for characterizing the phosphate availability.*
Z. Pflanzenernähr Bodenkd. 141, 655-663.
- ABEDI M.J. and TALIBUDEEN O. 1974. *The calcareous soils of Azerbaïdjan. II. Phosphate Status.*
J. of Soil Science, vol. 25, n° 3, 373-383.
- ADDA Y. et PHILIBERT J. 1966. *La diffusion dans les solides.*
Tomes I et II, P.U.F. 108, Bd St-Germain. PARIS VI.
- AMARGER N., MARIOTTI A., MARIOTTI F., DURR J-C., BOURGUIGNON C. and LAGACHERIE B. 1979. *Estimate of symbiotically fixed nitrogen in field grown soybeans using variation in ^{15}N natural abundance.*
Plant and Soil, 52, 269-280.
- AMER F., 1962. *Determination of ^{32}P phosphorus exchangeable in soils, Radioisotopes in soil-plant nutrition studies.*
Symposium held in BOMBAY. IAEA 1962, 43-48.
- AMER F., MAHDI S. and ALRADI A., 1969. *Limitations in isotopic measurements of labile phosphate in soils.*
J. of Soil Science. 20 (1), 91-100.
- ANGOT A., 1952. *Compléments mathématiques.*
Edition de la Revue d'Optique, 165, rue de Sèvres PARIS 15°.
- ANSIAUX J.R., 1977. *Le niveau de fertilité phosphorique des sols.*
Phosphore et Agriculture. (70), 1-11.
- ARAMBARRI P. and TALIBUDEEN O., 1959. *Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. Part. I. The effect of low concentrations of organic anions.*
Plant and Soil, XI, n° 4, 343-354.
- ARAMBARRI P. and TALIBUDEEN O., 1959. *Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. Part. II. The effect of base saturation with sodium and calcium in non calcareous soils.*
Plant and Soil, XI, n° 4, 355-363.
- ARAMBARRI P. and TALIBUDEEN O., 1959. *Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. Part III. The effect of temperature in some calcareous soils.*
Plant and Soil, XI, n° 4, 364-376.
- ARVIEUX J-C., 1972. *Contribution à la connaissance de l'évolution des engrais phosphatés en sol calcaire : Etude cinétique des réactions entre orthophates solubles et $CaCO_3$. Propriétés physico-chimiques des apatites phosphocalciques formées.*
Thèse de doctorat d'Etat. Université de NICE. N° CNRS AO 7101.
- ASLYNG H.C., 1954. *The lime and phosphate potentials of soils ; the solubility and availability of phosphates.*
Yearb. Royal Veter. and Agric. Coll. COPENHAGEN, 1-50.
- ASLYNG H.C., 1964. *Phosphate potential and phosphate status of soils.*
Acta Agriculturae Scandinavica, (14) (4), 261-285.

- ATKINSON R.J., HINGSTON F.J., POSNER A.M. and QUIRK J.P., 1970. *Elovich equations for the kinetics of isotopic exchange reactions at solid liquid interfaces.* Nature. Lond., 226, 148-149.
- BARBCKOCK K.L., 1963. *Theory of chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium.* Hilgardia. Vol. 34, n° 11, 417-538.
- BARBRE D., GRIERE L., CALBA H., FALLAVIER P., ROCHE P., 1980. *Comparaison des résultats de détermination de carence en phosphate par des tests biologiques et par une méthode chimique (extraction par résine) dans les sols tropicaux.* C.R. Acad. Agri. F. 1980, 459-466.
- BAERT L. et VAN DEN HENDE, 1967. *Aspects chimiques du phosphate isotopiquement échangeable des sols.* Pedologie, 27, 3, 326-340.
- BARBER S.A., 1962. *A diffusion and mass flow concept of soil nutrient availability.* Soil Science, 93 (2), 39-49.
- BARBIER G., HUSSON C. 1952. *Sur l'emploi de l'isotope radioactif ^{32}P dans l'étude de l'alimentation phosphatée des végétaux.* C.R. Acad. Sci. Fr. 234, 1, 126-128.
- BARBIER G. et TYSZKIEWICZ E. 1952. *Mobilité des ions phosphoriques fixés dans le sol, étudiée au moyen de ^{32}P .* Association Internationale de Science du Sol. Commissions II et IV. Dublin. 79-81
- BARBIER G., LESAIN M., TYSZKIEWICZ E. 1954. *Recherches, au moyen d'isotopes, sur les phénomènes d'autodiffusion dans le sol et sur l'alimentation des plantes.* Annales Agronomiques. 6, 923-959.
- BARBIER G. et TYSZKIEWICZ E. 1953. *Etude par échange isotopique du calcium diffusible des sols calcaires.* C.R. Acad. Sci. Fr. 236, 21, 2105-2106.
- BARBIER G. et LESAIN M. 1954. *Définition au moyen d'isotopes de P_2O_5 assimilable du sol et des engrais.* C.R. Acad. Sci. Fr. 238, 14, 1532-1534.
- BARBIER G. et TYSZKIEWICZ E. 1954. *Extension, par dessiccation, de l'autodiffusion des ions phosphoriques dans le sol.* C.R. Acad. Sci. Fr. 238, 19, 1908-1910.
- BARBIER G. et LESAIN M. 1956. *Etude avec l'aide de ^{32}P du mode d'action et d'arrière action à long terme des engrais phosphatés.* C.R. Acad. Agri. Fr. 42, 5, 240-243.
- BARBIER G., LESAIN M., QUILLON P. 1957. *Sur la dissolution de phosphates peu solubles dans le sol, étudiée par dilution isotopique.* Agrochimica 1, 3, 210-222.
- BARBIER G., HAAS ARPADNE L. 1961. *Contribution à l'étude de l'acide phosphorique de terres calcaires.* Annales Agronomiques 12, 4, 425-433.
- BARBIER G. et TROCME S. 1964. *Rôle comparé des engrais et des réserves nutritives du sol dans la production des récoltes.* Zeitschrift für Pflanzen, Dungung, Bodenkunde, 109, 2, 113-120.

- BARBIER G., CHABANNES J. 1965. *Influence des fumures azotées répétées sur l'aptitude du sol à libérer de l'azote minéral au printemps.*
Ann. Inst. Pasteur Paris, n° 3, suppl., 74-86.
- BARBIER G. 1965. *L'extension de l'agriculture sans bétail ; ses aspects économiques et sociaux ; ses conséquences pour la fertilité.*
C.R. Acad. Agric. Fr., 51, n° 6, 372-381.
- BARBIER G., BILAU J., BONIFACE R. 1965. *Contribution à l'étude de l'influence du pH sur la mobilité des ions phosphoriques du sol.*
Ann. Agron., 16, 6, 603-622.
- BARBIER G. 1969. *Applications des isotopes à l'étude des relations sol-plante.*
Bull. Inform. Sci. Techn., Fr., 141, 21-30.
- BARBIER G., FARDEAU J.-C. et MARINI P. 1971. *Sur la diffusibilité des ions phosphate dans les sols.*
Annales Agronomiques. (23), 3, 309-342.
- BARDIN R., DOMENACH A.M., CHALAMET A., 1977. *Rapports isotopiques naturels de l'azote. II. Application à la mesure de la fixation symbiotique de l'azote in situ.*
Rev. Ecol. Biol. Sol. 14 (3), 395-402.
- BARROW N.J., OZANNE P.G. and SHAW T.C., 1965. *Nutrient potential and capacity. I. The concepts of nutrient potential and capacity and their application to soil potassium and phosphorus.*
Austr. J. Agric. Res. (16), 61-76.
- BARROW N.J. and SHAW T.C., 1975. *The slow reaction between soil and anions. 3. The effects of time and temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate.*
Soil Science, Vol. 119, n° 3, 190-196.
- BARROW N.J. and SHAW T.C., 1977. *Factors affecting the amount of phosphate extracted from soil by anion exchange resin.*
Geoderma, 18, 309-323.
- BASSINGTHWAIGHTE J.B., 1970. *Blood flow and diffusion through Mammalian organs.*
Science 167, 1347, n° 3922.
- BHAT K.K.S. and NYE P.H., 1973. *Diffusion of phosphate to plant roots in soil. I. quantitative autoradiography of the depletion zone.*
Plant and Soil, 38, 161-175.
- BINH TRUONG, SOBRAHMANYA BHAT et Serge BOUYER, 1970. *Dosage du phosphore à l'état de traces dans les solutions en équilibre avec le sol.*
C.R. Acad. Sci. PARIS, t. 270, série D, 2943-2945.
- BINH TRUONG et PICHOT J., 1976. *Influence du phosphore des graines de la plante test sur la détermination du phosphore isotopiquement diluable (valeur L).*
6ème Congrès International sur la Fertilisation, MOSCOU.
- BINH TRUONG, PICHOT J, BEUNARD P., 1977. *Caractérisation et comparaison des phosphates naturels tricalciques d'Afrique de l'Ouest en vue de leur utilisation directe en agriculture.*
IRAT. Division Agronomie. Juillet 1977.

- BLANCHARD J., 1972. *Le système piérométrique.*
Energie nucléaire, 14 (1), 59-60.
- BLANCHET R., 1980. *Energie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes.*
Thèse de doctorat. PARIS, n° 4033.
- BLANCHET R., 1959. *Energie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes.*
Annales Agronomiques, 2, 125-153.
- BLANCHET R., 1959. *Energie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes.*
Annales Agronomiques, 3, 267-307.
- BLANCHET R., MORIZET J., CHAUMONT C., MAERTENS C., 1965. *Quelques exemples de l'utilisation d'un engrais phosphaté radioactif pour l'étude de l'alimentation phosphorique des plantes dans le sol.*
Ann. Agro., 1965, 16 (5), 535-551.
- BOYDG E., ADAMSON A.W., MYER L.S., 1947. *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II.*
Kinetics Journal of the American Chemical Society, vol. 69, 2836-2849.
- BUSSETTI (de) S.G., FERREIRO E.A., HELMY A.K., 1977. *Isotopic exchange of phosphate on some phosphatic compounds.*
J. of Soil Science, 28, 610-622.
- CARSLAW H.S. and JAEGER J-C., 1959. *Conduction of heat in solids.*
Clarendon Press. OXFORD.
- CHANG S.G. et JACKSON M.L., 1957. *Fractionation of soil phosphorus.*
Soil Sci., 84, 133-144.
- CHRISTENSEN Hans Herick and POSNER A.M., 1980. *The interaction of phosphate with an anion exchange resin.*
J. of Soil Science, 31, 447-455.
- COLLIER D., 1945. *Solubilité dans les acides forts et teneurs totales de l'acide phosphorique et de la potasse des sols ; résultats comparatifs avec les formes assimilables pour différents sols du Fuy-de-Dôme.*
Annales Agronomiques, 352-365.
- COULTER B.S., 1959. *Calculation of precision in isotopes dilution experiments.*
International Journal of Applied Radiation and Isotopes 1959. Vol. 20, 271-274.
- COURNIL Michel et THOMAS Gérard, 1977. *Diffusion dans un réseau cristallin imparfait.*
Journal de Chimie Physique, 74 (5), 545-551.
- CRANK J., 1975. *The mathematics of diffusion.*
Second Edition 1975. OXFORD University Press.
- CRISANTO T. and SUTTON C.D., 1973. *Measurements of available phosphate content of some Spanish soils.*
Plant and Soil, 39, 399-412.
- CROUZEL C., LE POEC V., JARRY E., KNIPPER R., COMAR D., 1976. *Automatic radioisotopes production devices adapted to a medical cyclotron.*
Nucl. Instrum. Methods.

- DIATTA S. et FARDEAU J.-C., 1979. *Etude au moyen de $^{35}\text{PO}_4^{3-}$ et $^{42}\text{K}^+$ de l'action des amendements organiques sur la régénération des sols rouges du Sénégal.* Colloque IAEA SM 235/37. COLOMBO, Décembre 1978, 301-312.
- DALAL R.C. and HALLSWORTH E.G., 1977. *Measurement of isotopic exchangeable soil phosphorus and interrelationship among parameters of quantity, intensity and capacity factors.* Soil Sci. Soc. amer. J., Vol. 41, 81-86.
- DAVIES C.W. and JONES A.L., 1955. *The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part. 2. Kinetics of growth of seed crystals.* Trans. Faraday, Soc, 51, 812-817.
- DEAN L.A. et al., 1947. *Application of radioactive tracer technique to studies of phosphatic fertilizer utilization by crops : I. Greenhouse experiments.* Soil Sci. Soc. amer. Proc., Vol. 12, 107-112.
- DEBYE P. and EDWARDS J.O., 1952. *Long-lifetime phosphorescence and the diffusion process.* The Journal of Chemical Physics, 20 (2), 236-239.
- DELMAS A.B., 1979. *Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates : approche cinétique.* Thèse de Docteur Es-sciences soutenue le 12.06.1979 à l'Université de PARIS 6.
- DEMOLON A., BOISCHOT P. et LAJON J., 1953. *Réaction des divers sols à l'apport des engrais phosphatés solubles, son importance dans l'établissement des fumures.* Annales Agro., 4, 291-330.
- DUNBAR A.D. and BAKER D.E., 1965. *Use of isotopic dilution in the study of inorganic phosphorus fractions from different soils.* Soil Sci. Soc. amer. Proc., 259-262.
- EDINGTON D.N., 1965. *A proposed mechanism for the uptake of radioactive tracers by an in vitro hydroxyapatite system.* Radiation Research, 25, 257-268.
- EMSCHWILLER G., 1951. *Chimie physique.* Tomes I, II et III P.U.F. PARIS.
- FARDEAU J.-C. et MARINI P., 1968. *Sur la détermination des cinétiques d'échange isotopique des ions phosphate d'un sol.* C.R. Acad. Sci. PARIS, 267 D, 324-327.
- FARDEAU J.-C. et MARINI P., 1968. *Détermination par échange isotopique en retour, du compartiment des ions phosphate les plus mobiles du sol.* C.R. Acad. Sci. PARIS, t. 267 D, 427-430.
- FARDEAU J.-C. et GUIRAUD G., 1972. *Determination of available soil and fertilizers phosphorus by the isotopic dilution method.* Phosphorus in Agriculture (60), 19-26.
- FARDEAU J.-C. et TRIBOI E., 1974. *Mesure au champ du phosphore disponible "L".* Plant and Soil (41), 293-302.
- FARDEAU J.-C. et GUIRAUD G., 1974. *Utilisation des filtres millipores en chimie du sol : application à la caractérisation des cinétiques de dilution isotopique des ions dans le sol.* Ann. Agron., 25 (1), 113-117.
- FARDEAU J.-C. et JAPPE J., 1976. *Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes : extrapolation des cinétiques de dilution isotopique.* C.R. Acad. Sci. PARIS, t. 282, D, 1137-1140.

FARDEAU J.-C., CHABOUIS C. et HETIER J.-M., 1977. *Méthode des cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 et K : application à l'analyse des modifications de fertilité dans les essais de très longue durée.*
Science du Sol. Bulletin de l'AFES n° 2, 111-122.

FARDEAU J.-C. et JAPPE J., 1978. *Analyse par dilution isotopique de la fertilité et de la fertilisation phosphoriques de quelques sols du Québec.*
Canadian Journal of Soil Science (58), 251-258.

FARDEAU J.-C. et JAPPE J., 1980. *Choix de la fertilisation phosphorique des sols tropicaux : emploi du phosphore 32 .*
Agronomie Tropicale.

FARES F., 1976. *Contribution à l'étude du phosphore associé à la matière organique des sols.*
Thèse Doctorat d'Etat INPL NANCY, 10.06.1976.

FELLER W., 1966. *An introduction to probability theory and its application.*
Vol. I et II. John Wiley and Sons Inc. 3ème Edition.

FERHI M.A., 1980. *Variations des $5^{18}O$ de la matière organique d'origine végétale. Application à l'étude des paléo-environnements.*
Thèse Doctorat d'Etat soutenue le 15 novembre 1980 à l'Université Pierre et Marie Curie PARIS 6.

FICK A., 1955.
Annal. Phys., 170, 59.

FOGG D.N. et WILKINSON N.T., 1957. *The colorimetric determination of phosphorus.*
The analyst., 83, 406-414.

FOX R.L. and KAMPRATH E.J., 1970. *Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc. (34), 902-907.

FRIED M. and MacKENZIE A.J., 1949. *Rock phosphate studies with neutron irradiated rock phosphate.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., 1949, vol. 14, 226-231.

FRIED M. et DEAN L.A., 1952. *A concept concerning the measurement of available soil nutrients.*
Soil Science, 73, 263-271.

FRISSEL M.J., 1978. *Developments in agricultural and managed-forest ecology 3. Cycling of mineral nutrients in agricultural ecosystems.*
Elsevier Scientific Publishing Company. AMSTERDAM..

GACHON L., 1966. *Observations sur la mesure du phosphore isotopiquement diluable des sols.*
C.R. Acad. Agri. n° 15, tome 52, 1103-1107.

GACHON L., 1969. *Les méthodes d'appréciation de la fertilité phosphorique des sols.*
Bulletin de l'AFES, n° 4, 17-29.

GACHON L., 1972. *Fractionnement du phosphore labile en relation avec le type de sol.*
Ann. Agr., 23 (4), 429-444.

GACHON L., 1973. *Vieillessement de divers engrais phosphatés en relation avec le type de sol étudié par la méthode CHANG et JACKSON.*
Ann. Agro., 24 (5), 585-613.

- GACHON L., 1977. *Utilité d'un bon niveau de réserves phosphatées du sol.* Phosphore et Agriculture n° 70, 27-33.
- GACHON L., 1979. *Mise au point d'un indice de fertilité phosphorique associant le phosphore isotopiquement échangeable et le pouvoir fixateur des sols.* Colloque International sur l'emploi des isotopes et des rayonnements dans la recherche en phytopédologie. COLOMBO, 11-15/12/78.
- GACHON L. et TRIBOI E., 1980. *Etude des méthodes d'appréciation de l'offre phosphorique du sol. II. Détermination du phosphore labile du sol ou valeur L.* à paraître dans Annales Agronomiques.
- GACHON L., 1980. *Comparaison des valeurs E et L.* à paraître dans Annales Agronomiques.
- GASTUCHE M.C., FRIPIAT J.J. et SOKOLSKI S., 1963. *Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés.* Pédologie XIII, 155-180.
- GIANINAZZI V. et al., 1980. *Source of additional phosphorus absorbed from soil by vesicular and arbuscular mycorrhizal soybeans.* Physiologie Végétale.
- GRAHAM-BRYCE I.J., 1963. *Self diffusion of ions in soil. II : Anions.* J. of Soil Science, Vol. 14, n° 2, 195-200.
- GROS A., 1962. *Engrais.* Guide pratique de la fertilisation. Ed. La Maison Rustique.
- GUILLET B., 1979. *Etude du renouvellement des matières organiques des sols par radioisotopes (¹⁴C).* In Pédologie. Tome 2. Constituants et propriétés du sol. 210-226. MASSON Editeurs.
- GUIRAUD G. et BUSCARLET L.A., 1975. *Comparaison entre spectrométrie de masse et spectrométrie d'émission pour les analyses isotopiques d'azote.* Int. J. Appl. Rad. Isot., 26, 187-193.
- GUNNARSSON O. and FREDERIKSSON L., 1951. *A method for determining "plant available" phosphorus in soil by means of P³².* Proc. Isotope Techn. Conf. OXFORD A (1951), 427-431.
- HAISSINSKY M., COTTIN M., VARJABEDIAN B., 1948. *Echanges entre les métaux et leurs ions en solution. I. : Expériences préliminaires.* J. Chim. Phys., 45, 212-223.
- HANDBOOK of Chemistry and Physics, 1964. 45th Edition. The chemical rubber Co 2310 Superior Avenue N.E. Cleveland OHIO. pp. A.144-A.146.
- HAUCK et al., 1972. *Use of variations in natural nitrogen isotopes abundance for environmental studies : a questionable approach.* Science, 177, 453-454.
- HETIER J-M., 1975. *Formation et évolution des andosols en climat tempéré.* Thèse Doctorat d'Etat. Université de NANCY I.
- HETIER J-M., FARDEAU J-C., 1977. *Estimation du fer mobile et assimilable des sols par dilution isotopique.* Science du Sol. Bulletin de l'AFES, (4), 231-244.

- HEVESY G., 1915. *The exchange of atoms between solid and liquid phase.* Phys. 2 (15), 727-804. Repris dans "Adventures in radioisotope research". The collected papers of George HEVESY in two volumes. Pergamon Press 1962, vol. 1, 97-102.
- HEVESY G., 1923. *The absorption and translocation of lead by plants.* Biochem. J., 17, 439-448.
- HIRA G.S. and SINGH N.T., 1978. *Prediction of phosphorus diffusion from fertilizer source.* Soil Sci. Soc. amer. J., vol. 42, 561-565.
- HOLTZMAN R.B., 1965. *A theory of the kinetics of alkaline earth and tracer metabolism.* Radiation Research, 25, 277-294.
- IGNAZI J-C., 1977. *Influence des conditions climatiques sur la réponse à l'acide phosphorique des cultures expérimentales.* Phosphore et Agriculture, n° 70, 95-107.
- IPINMIDUM W.B., 1973. *Assessment of residues of phosphate application in some soils of northern Nigeria. I : Examination of L and E values.* Plant and Soil (39), 213-225.
- JADIN P., FARDEAU J-C., 1979. *Estimation des besoins des sols sous cacaoyers en engrais phosphatés.* Colloque "culture cacaoyère" Nov. 1979, DOUALA.
- JOHNSON R.A. and O'ROURKE J.D., 1954. *The kinetics of precipitate formation : Barium sulfate.* J. amer. Chem. Soc., 76, 2124-2126.
- JOSE A.I. and KRISHNAMOORTHY K.R., 1972. *Isotopic exchange of phosphates in soil : E. value.* Soil and Fertilizers, 35.6, 620-627.
- JURINAK J.J., WHITMORE J.C. and WAGENET R.J., 1977. *Kinetics of salt release from a saline soil.* Soil Sci. Soc. amer. J., vol. 41, 721-724.
- KHASAWNEH F.E. and DOLL E.C., 1978. *The use of phosphate rock for direct application to soils.* Advances in Agronomy, 30, 159-206.
- KLUTE A. and LETEY J., 1958. *The dependance of ionic diffusion on the moisture content.* Soil Sci. Soc. amer. Proc., 22, 213-215.
- KOTZE W.A.G. and DIEST J., 1973. *The kinetics of the isotopic exchange of P and Ca on rock phosphate.* Agrochemophysica., 5, 57-60.
- KUKURA M., BELL L.C., POSNER A.M. and QUIRK J.P., 1973. *Kinetics of isotopes exchange on hydroxyapatite.* Soil Sci. Soc. amer. Proc., 37, 364-366.

- LAINE-BOSZORMENYI M., PAILLOTIN G., FALLOT P. et ROUX E., 1972. *Post-luminescence des chloroplastes intacts et altérés par dénaturation partielle : étude expérimentale, interprétation théorique et calcul d'énergie d'activation.*
Photochemistry and Photobiology, 15, 139-159.
- LARSEN S., 1952. *The use of P^{32} in studies on the uptake of phosphorus by plants.*
Plant and Soil (4), 1-10.
- LARSEN S., 1967. *Soil phosphorus.*
Advances in Agronomy (19), 151-210.
- LARSEN S., 1974. *Phosphorus - a limiting factor in future food production.*
Neth. J. Agric. Sci., 22, 270-274.
- LARSEN S. et SUTTON C.D., 1963. *The influence of soil volume on the absorption of soil phosphorus by plants and the determination of labile soil phosphorus.*
Plant and Soil (28), 1, 77-84.
- LEWIS D.G. and QUIRK J.P., 1967. *Phosphate diffusion in soil and uptake by plants. I. Self diffusion of phosphate in soils.*
Plant and Soil, XXVI, n° 1, 99-118.
- LI W.C. et al., 1972. *Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., 2, 179-285.
- LLOYD JENKINS W., 1966. *The relationship between "labile soil phosphorus" and the aluminium and iron bound phosphorus in tropical soils.*
Plant and Soil, n° 3, 407-422.
- MARINI P., 1965. *Contribution à l'étude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles.*
Thèse Docteur Ingénieur, TOULOUSE.
- MARINI P., FARDEAU J-C., 1970. *Evolution du superphosphate anciennement enterré : mesure par échange isotopique.*
C.R. Acad. Sci. PARIS, T 270, D, 3239-3242.
- MARIOTTI et al., 1980. *Fractionnements isotopiques de l'azote lors des processus d'absorption des nitrates et de fixation de l'azote atmosphérique par les plantes.*
Physio. Vég., 18, 1, 163-181.
- MATTINGLY G.E.G. and JOHNSTON A.E., 1976. *Long term rotation experiments at Rothamsted and Sarrumdhon experimental stations.*
Annales Agronomiques, 27, 5, 6, 743-769.
- MATT J., JOHN, 1970. *Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant material with ascorbic acid.*
Soil Science, vol. 109, n° 4, 214-220.
- McAULIFFE et al., 1947. *Exchange reactions between phosphates and soils : hydroxylic surfaces of soil minerals.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., vol. 12, 119-123.
- MEKHAEL D., AMER F. and KADRY L., 1965. *Comparison of isotope dilution methods for estimating plant-available soil phosphorus.*
Proc. IAEA/FAO Symp., ANKARA, IAEA VIENNE, 437-448.

- METWALLY S.Y., FAYEZ M. ABDOU, HAMDI H. and EL NENNAH M., 1969. *A comparison of seven methods for measuring labile soil phosphorus.*
J. Soil Sci. U.A.R. (2), 165-173.
- MONTEL G., 1969. *Sur l'étude physico-chimique des solides à structure d'apatite.*
Ann. Chim., 1969, T.4, 255-266.
- MOREL R., CHABOUI S., BOURGEOIS S., 1976. *Quelques résultats expérimentaux obtenus sur le champ Dehérain.*
Ann. Agronomiques, 27, 5, 6, 855-879.
- NANCOLLAS G.H. and PURDIE N., 1964. *The kinetics of crystal growth.*
Quarterly reviews, 18, 1-20.
- NELSON W.L. et al., 1947. *Application of radioactive tracer technique to studies of phosphatic fertilizer utilization by crops. II : Field experiments.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., vol. 12, 113-118.
- NYE P.H., 1966. *The measurement and mechanism of ion diffusion in soil. I : The relation between self diffusion and bulk diffusion.*
J. of Soil Science, 17, 1, 17-23.
- NYE P.H., 1971. *Nutrient uptake from soils - our recent studies using isotopes.*
Colloque FAO/AIEA. Symposium on the use of isotopes and radiation in recent research on soil-plant relationship including forestry SM 151/51, 3-9.
- NYE P.H., 1979. *Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays.*
Advances in Agronomy, 31, 225-272.
- OLSEN S.R., KEMPER W.D. and VAN SCHAICK J-C., 1965. *Self diffusion coefficients of phosphorus in soil measured by transient and steady-state methods.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., 29, (2), 154-158.
- PANETH Fritz und VORWERK Walter, 1922. *Über eine methode zur Bestimmung der oberfläche adsorbierender Pulver.*
Zeitschrift für physikalische chemie 1922, Band 101, 445-475.
- PANNETIER R., 1966.
Vademecum du technicien. Abaque universel D82-D84.
- PIERRE Daniel, 1979. *Variation de l'abondance naturelle de l'isotope ^{15}N dans le sol au cours de l'humification de la matière organique.*
Thèse Doctorat de Spécialité. Université Pierre et Marie Curie, PARIS 6.
- PONS W.A. and GUTHRIE J.D., 1946. *Determination of inorganic phosphorus in plant materials.*
Industrial and Engineering Chemistry, 18, (3), 184-186.
- PROBERT M.E. and LARSEN S., 1972. *Kinetics of heterogeneous isotopic exchange.*
The Journal of Soil Science, 23 (1), 76-81.
- ROBERTS O.T. and WHITE M.S., 1974. *Some factors affecting agronomic response to apatites and to calcined Christmas Island iron/aluminium phosphates.*
N.Z. Journal of Agricultural Research, 17, 479-484.

- ROCHE P., GRIERE L., BABRE D., CALBA H., FALLAVIER P., 1978. *La carence en phosphore dans les sols intertropicaux et ses méthodes d'appréciation.* Science du Sol. Bulletin de l'AFES, 4, 251-268.
- ROSEMBLUM C., 1957. *Principles of isotopes dilution assays.* Analytical Chemistry, 29, 12, 1740-1744.
- ROTH E., 1968. Chimie Nucléaire, 99-120, MASSON et Cie Editeurs.
- SAETZ L.F., 1954. *Phosphate activity measurements in soils.* Soil Science, 77, 43-51.
- SCHOFFIELD R.K., 1955. *Can a precise meaning be given to "available" soil phosphorus ?* Soils and Fertilizers (18), 373-375.
- SCHOFFIELD R.K. and GRAHAM BRYCE I.J., 1960. *Diffusion of ions in soils.* Nature London. December 17, 1960, vol. 188, 1048-1049.
- SCOTT RUSSEL R., 1959. *The values of measurements of isotopic dilution in the study of soil plant-relationships.* Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde. Band 84 (129), Seite 63-75.
- SHEPPARD C.W., 1972. *Basic principles of the tracer method.* Introduction to mathematical tracer kinetics. John WILEY and Sons.
- SHIM S.C., LEE H.K., VALENCIA I.G., 1972. *Phosphate characterization of some low productive soils in Korea by isotopic exchange.* Isotops and radiation in soil plant-relationship including forestry. IAEA SM 151/43, 153-166.
- SHIPLEY A.R. and CLARK R.E., 1972. *Tracers method for in vivo kinetics. Theory and applications.* Academic Press 1972.
- SIBBESEN E., 1977. *An investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction.* Plant and Soil, 46, 665-669.
- SIMONNET G. and ORIA M., 1980. *Les mesures de radioactivité à l'aide de compteurs à scintillateur liquide.* EYROLLES.
- SUTTON C.D. and LARSEN S., 1964. *Pyrophosphate as a source of phosphorus for plants.* Soil Science, 97 (3), 196-201.
- TALIBUDEEN O., 1958. *Isotopically exchangeable phosphorus in soils. III : The fractionation of soil phosphorus.* J. of Soil Science, vol. 9, n° 1, 1958, 120-129.
- TANDON H.L.S. and KURTZ L.T., 1968. *Isotopic exchange characteristics of aluminium and iron bound fractions of soil phosphorus.* Soil Sci. Soc. amer. Proc., 32 (6), 677-802.
- TAYLOR S.R., 1964. *Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 28, 1273-1285.

- TAYLOR A.W., GURNEY E.L. and LEHR J.R., 1963. *Decay of phosphate fertilizer reaction products in an acid soil.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., 145-148.
- TORBEN CLAUSEN, 1968. *Measurement of ^{32}P activity in a liquid scintillation counter without the use of scintillators.*
Analytical Biochemistry (22), 70-73.
- TRIBOI E. et GACHON L., 1980. *Détermination du phosphore isotopiquement échangeable ou valeur E.*
à paraître dans "Annales Agronomiques".
- TROCME S. et DELAS J., 1960. *Action des engrais phosphatés et bilan du phosphore au cours d'une expérience culturale de 13 années.*
C.R. Académie d'Agriculture de FRANCE. Séance du 20 janvier 1960, 81-88.
- TRUONG BINH, PICHOT J., BEUNARD P., 1978. *Caractérisation et comparaison des phosphates naturels tricalciques d'Afrique de l'Ouest en vue de leur utilisation directe en agriculture.*
Agronomie Tropicale, XXXIII (2), Avril/Juin 1978, 136-145.
- ULRICH B., LINH and KARAPURKARH, 1962. *Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates, soil solution and plant.*
Proceedings of Symposium "Radioisotopes in soil plant nutrition studies". IAEA 1962, STI/PUB/55, 59-74.
- VAIDYANATHAN L.V. and NYE P.H., 1966. *The measurement of ion diffusion in soils. Exchange resin paper method for measurement of the diffusive flux and diffusion coefficient of nutrient ions in soils.*
J. of Soil Science, 17, (2), 176-183.
- VAIDYANATHAN L.V. et TALIBUDEEN O., 1968. *Rate controlling processes in the release of soil phosphate.*
J. of Soil Sci., 19, 2, 342-353.
- VETTER R., 1977. *Importance pour la fertilité du sol de teneurs convenables en P.*
Phosphore et Agriculture, n° 70, 13-26.
- VOLK V.V. and McLEAN E.O., 1963. *The fate of applied phosphorus in four Ohio soils.*
Soil Sci. Soc. amer. Proc., 53-58.
- WEIKEL J.H., NEUMAN W.F. and FELDMAN I., 1954. *The surface chemistry of Bone. VIII : on the mechanism of ionic exchange.*
J. amer. Chem. Soc., 76, 5202-5207.
- WHITE R.E., 1976. *Méthodes de mesure des phosphates du sol isotopiquement échangeables.*
Phosphore et Agriculture, n° 67, 9-16.
- WHITE R.E. and BECKETT P.H.T., 1964. *Studies on the phosphate potentials of soils. Part. I. The measurement of phosphate potential.*
Plant and Soil, 20 (1), 1-16.
- WIKLANDER L., 1950. *Kinetics of phosphate exchange in soils.*
The Annals of the Royal Agricultural College of Sweden, 17, 407-424.
- WISE M.E., OSBORN S.B., ANDERSON J., TOMILSON R.W.S., 1968. *A stochastic model for turnover of radiocalcium based on the observed power laws.*
Mathematical Biosciences, 2, 199-224.

ANNEXE 1

UNITES DE RADIOACTIVITE

UNITES ABSOLUES

La quinzisième Conférence Générale des Poids et Mesures a adopté le becquerel, symbole Bq, à la place du Curie comme unité de mesure de la radioactivité.

La relation entre les deux unités est la suivante :

$$1 \text{ Curie} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 37 \text{ GBq}$$

et $1 \text{ Curie} = 3,7 \times 10^{10}$ désintégrations par seconde.

On constate que le Bq vaut 1 désintégration par seconde ou dpo.

UNITES RELATIVES

Dans la pratique on utilise en général des unités relatives telles que le Cpm ou l'ipm c'est-à-dire le coup par minute ou l'impulsion par minute. Il s'agit en fait d'une unité absolue multipliée par le rendement du dispositif de comptage.

ANNEXE 2

TECHNIQUES DE DOSAGE DES IONS PHOSPHATE DANS LES SOLUTIONS DE SOL

I - PROBLEMES GENERAUX

- . Les techniques présentées ici ne sont utilisables que pour les solutions de sol.
- . Toutes reposent sur le même principe : formation d'un complexe phospho-molybdique en milieu acide puis réduction du complexe phospho-molybdique par un réducteur plus ou moins énergétique.
- . L'interférence avec la silice est un problème constant. Les niveaux d'interférences sont évoqués directement dans la thèse.
- . La technique de préparation des réactifs comporte des points constants pour l'ensemble des méthodes.
 - Le sel de molybdène est dissous dans le minimum d'eau.
 - L'acide sulfurique est dilué dans le volume maximum d'eau, c'est-à-dire une quantité telle que le mélange solution molybdique-acide sulfurique soit très proche du volume final de solution.
 - Les deux constituants sont portés au congélateur pour atteindre des températures voisines de -10° C.
 - Le tout est mélangé. L'objectif est d'éviter un échauffement au cours des mélanges pour supprimer tous risques de réduction du molybdène.

II - TECHNIQUES

A. PONS et GUTHRIE (1946)

1. Réactifs de base

- . Dissoudre 50 g de $(\text{NH}_4)_6 \text{MO}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau.

- . Utiliser 400 ml de H_2SO_4 , 10 N pour 1 litre de solution.
- . Réducteur : solution mère. Dissoudre 10 g de $SnCl_2$ dans 25 ml HCl pur.
Solution fille à préparer pour chaque dosage : 1 ml de la solution mère dilué dans 200 ml d'eau.
- . Acide sulfurique : normal.

2. Dosage

- . Prendre jusqu'à 15 ml de solution à doser (ou compléter à 15 ml avec de l'eau distillée) et placer dans une ampoule à décanter.
- . Ajouter 5 ml de réactif sulfomolybdique et agiter.
- . Ajouter 10 ml d'alcool isobutylique, agiter 2 minutes.
- . Laisser décanter.
- . Eliminer la phase aqueuse.
- . Ajouter 10 ml de H_2SO_4 , N et agiter 1 minute puis laisser décanter.
- . Eliminer la phase aqueuse.
- . Ajouter 15 ml de $SnCl_2$ dilué. Agiter, laisser reposer. Eliminer la phase aqueuse.
- . Transférer dans une fiole jaugée de 25 ou 50 ml selon couleur.
Lecture conseillée à 730 nm.

B. FOGG et WILKINSON (1958)

1. Réactifs de base

- . Dissoudre 25 g de molybdate d'ammonium dans de l'eau.
- . Diluer au maximum 375 ml de H_2SO_4 36 N.

- . Mélanger pour obtenir un volume de un litre après très bon refroidissement.
- . Acide ascorbique solide.

2. Dosage

- . Dans des fioles tronc-côniques de 60 ml mettre de 0 à 40 ml de solution à doser. Compléter à 40 ml avec H₂O puis verser 4 ml de réactif molybdique.
- . Ajouter 100 mg d'acide ascorbique.
- . Porter à ébullition douce 2 minutes.
- . Laisser refroidir. Placer en fioles jaugées de 50 ml et compléter à 50 ml avec de l'eau.
- . Doser à 750 ou 830 nm.

C. MARINI (1965)

1. Réactifs

- a) Solution A à 2,5 % de molybdate de sodium dans de l'acide sulfurique 10 N.
- b) Solution B, à 0,15 % de sulfate d'hydrazine dans l'eau.

2. Protocole

Au moment du dosage on réalise le réactif AB en mélangeant 25 ml de réactif A à 10 ml du réactif B puis en complétant à 100 ml avec de l'eau distillée.

Le développement de la coloration se fait en tubes à essai de diamètre 16 mm. On place un volume x ml de la solution à doser tel que $0 < x \leq 12$, de l'eau distillée en quantité égale à $[12 - x]$ ml et 8 ml du réactif AB.

Après homogénéisation les tubes sont portés dans un bain-marie à ébullition pendant 10 minutes. La vitesse de montée en température ayant une influence sur le dosage colorimétrique nous conseillons d'utiliser un bain-marie le plus grand possible et qui soit effectivement porté à ébullition au moment de la plongée du tube. La lecture est réalisée à 750 nm ou 830 nm selon les photomètres disponibles.

NB. : Inutilisable si la quantité de N⁻NO₃ est supérieure à 20 ug

D. MATT K. JOHN (1968)

1. Réactifs

Pour un litre utiliser 20 g de molybdate d'ammonium, 450 ml de H_2SO_4 10 N et 100 ml d'une solution à 0,5 % de tartrate d'antimoine et potassium (Emétique).

2. Protocole

Au moment du dosage ajouter 1,5 g d'acide ascorbique à 100 ml du réactif précédent.

Le développement de la coloration est fait directement en fiole jaugée de 50 ml. Placer x ml $0 < x \leq 40$ ml de solution à doser, $(40 - x)$ ml d'eau distillée, 5 ml de réactif et compléter à 50 ml avec de l'eau distillée. Colorimétrer à 880 nm, 30 à 60 minutes après l'addition du réactif.

E. DUVAL (1962). Annales Agronomiques (13), 469-482. Quoique non utilisée ici nous en rappellerons les parties essentielles de la méthode.

1. Réactifs

Pour 1 litre de réactif.

. 25 g de molybdate d'ammonium.

. 280 ml de H_2SO_4 pur.

Préparer également une solution acide ascorbique à 10 g par litre.

2. Protocole

Utiliser un volume x ml, $0 < x \leq 8$, de solution à doser ; ajouter $(8 - x)$ ml d'eau puis 1,5 ml du réactif molybdique et enfin 0,5 ml de la solution acide ascorbique.

Les tubes sont portés au bain-marie bouillant pendant 10 minutes dans les mêmes conditions que celles de la méthode MARINI.

N.B. : L'interférence avec la silice est très légèrement supérieure à celle observée dans la méthode MARINI.

ANNEXE 3

PROGRAMME DE DETERMINATION AUTOMATIQUE DES CARACTERISTIQUES
n ET R₁/R₀ (L.A. BUSCARLET)

```

0001 CIPERASON Y(10,25),SY(25),S2Y(25),SXY(25),SUV(25),SVV(25),YM(10),R
0002 1CS FORMAT(7777)
0003 CALL RPSLID
0004 5 CALL RPSLCT(NI,NJ)
0005 CC1J=1,NJ
0006 CALL RPSLCE(X1J)
0007 1 CONTINUE
0008 CC2I=1,NI
0009 CC2J=1,NJ
0010 CALL RPSLDE(Y(I,J))
0011 2 CONTINUE
0012 CC3J=1,NJ
0013 X(J)=ALOG10(X1J)
0014 3 CONTINUE
0015 CC4J=1,NJ
0016 CC4I=1,NI
0017 Y(I,J)=ALOG10(Y(I,J))
0018 4 CONTINUE
0019 DD 33 J=1,NJ
0020 SY(IJ)=0
0021 S2Y(IJ)=0
0022 SYV(IJ)=0
0023 23 CONTINUE
0024 TVV=0
0025 DD 28 J=1,NJ
0026 DD 27 I=1,NI
0027 SY(IJ)=SY(IJ)+Y(I,J)
0028 S2Y(IJ)=S2Y(IJ)+Y(I,J)**2
0029 27 CONTINUE
0030 SVV(IJ)=S2Y(IJ)-(SY(IJ)**2/NI)
0031 28 CONTINUE
0032 CC 34 J=1,NJ
0033 TVV=TVV+SVV(IJ)
0034 24 CONTINUE
0035 WRITE(6,299) TVV
0036 299 FORMAT(77),SI=4,BIS=7)
0037 7CC DD 20 I=1,NI
0038 SY(I)=0
0039 S2Y(I)=0
0040 SYV(I)=0
0041 SUV(I)=0
0042 SVV(I)=0
0043 R(I)=0
0044 S(I)=0
0045 F(I)=0
0046 A(I)=0
0047 20 CONTINUE
0048 SX=0
0049 S2X=0
0050 SUV=0
0051 TUU=0
0052 TVV=0
0053 TVV=0
0054 AT=0
0055 ST=0
0056 ATVV=0
0057 SXV=0
0058 G1Y=0
0059 G2Y=0
0060 CC2IJ=1,NJ
0061 SX=SX+X(IJ)
0062 S2=S2+X(IJ)**2
0063 21 CONTINUE
0064 XM=SX/NJ
0065 DD 27 I=1,NI
0066 CC2EJ=1,NJ
0067 SY(I)=SY(I)+Y(I,J)
0068 S2Y(I)=S2Y(I)+Y(I,J)**2
0069 SXY(I)=SXY(I)+X(IJ)*Y(I,J)
0070 24 CONTINUE
0071 22 CONTINUE
0072 SLU=S2X-(SX**2/NJ)
0073 DD 23 I=1,NI
0074 SUV(I)=SXY(I)-(SX*SY(I)/NJ)
0075 SVV(I)=S2Y(I)-(SY(I)**2/NJ)
0076 YM(I)=SY(I)/NJ
0077 23 CONTINUE
0078 TUV=NI*SUV
0079 DD 24 I=1,NI
0080 TUV=TUV+SUV(I)
0081 TVV=TVV+SVV(I)
0082 24 CONTINUE
0083 G1X=SX*NI
0084 G2X=S2X*NI
0085 DD 25 I=1,NI
0086 G1Y=C1Y+SY(I)
0087 G2Y=C2Y+S2Y(I)
0088 GXY=GXY+SXY(I)
0089 25 CONTINUE
0090 NIJ=NI*NJ
0091 GLU=(G1X-G1Y)**2/NIJ
0092 GUV=GXY-(G1X+G1Y)/NIJ
0093 GVV=G2Y-C1Y**2/NIJ
0094 CCLN=GUV/SCRT(GUU*GVV)
0095 SYX=G1V*(1.-CCCN**2)
0096 SBY=SCRT(GVV/GUU*(1.-CCCN**2)/(NIJ-2))
0097 DD 30 I=1,NI
0098 R(I)=SUV(I)**2/SUU
0099 S(I)=SVV(I)-R(I)
0100 CCCR(I)=SUV(I)/SCRT(SUU*SVV(I))
0101 SEYX(I)=SCRT(SVV(I)/SLU*(1.-CCCR(I)**2)/(NJ-2))
0102 30 CONTINUE
0103 FM=TUV**2/TLL
0104 DD 31 I=1,NI
0105 RT=RT+R(I)
0106 ST=ST+S(I)
0107 31 CONTINUE
0108 HB=RT-FM
0109 RG=CUV**2/CLU
0110 HA=GVV-TVV-RG+RM
0111 WRITE(6,300)
0112 DD 32 I=1,NI
0113 32 WRITE(6,301)R(I),S(I),SVV(I),CCCF(I),SBYX(I)
0114 WRITE(6,302)RM,RT,ST,HB,TVV
0115 WRITE(6,303)AG,HA,GVV

```

```
0116 WRITE(6,3C4) SYX,CLL
0117 3C4 FCFORMAT(//7X,'SYX=',E15.7/7X,'GLU=',E15.7)
0118 5CG FCFORMAT(1H1,7X,'I',1C,'SCREG',18X,'SCRES',18X,'SVV',16X,'CCCR',
116), 'SBX')
0119 3C1 FCFORMAT(//7X,I2,5(E5),E15.7)
0120 3G2 FCFORMAT(//7X,'SCREG=',E15.7/7X,'SCREGT=',E15.7/7X,'SCREST=',E15.7/
17X,'SCPB=',E15.7/7X,'TVV=',E15.7)
0121 3C3 FCFORMAT(//7X,'SCRCGG=',E15.7/7X,'SCFA=',E15.7/7X,'GVV=',E15.7)
0122 IF(NI.EC=1)GOTO 55
0123 GO 40 I=1,NI
0124 ATVV=ATVV+ALCGT*ABS(SVV(T)/(NJ-I))
0125 4C CCNTITLE
0126 BART=2*EC2*NI*(NJ-I)*(ALCG(TVV/(NI*(NJ-I)))-T(I)/NI*ATVV)/
1(I)*(NI+1)/(3*(NI*(NJ-1)))
0127 WRITE(6,4CC)BART
0128 4CG FCFORMAT(///25X,'BART=',E15.7)
0129 F1A=HA/ST
0130 F1B=ST/HA
0131 F2A=HA/ST
0132 F2B=ST/HA
0133 WRITE(6,40E)
0134 4C2 FCFORMAT(///30X,'1E ST F * ALPHATEUF> CENCMINATEUF/30X,'AL1 EU
1KUMFATEUF')
0135 WRITE(6,40I)F1A,F1B,F2A,F2B
0136 4C1 FCFORMAT(///50X,'F1A=HA/ST=',E15.7/50X,'F2A=',E15.7//7CX,'F2B=HA/ST=',
1HA/ST=',E15.7/70X,'F2B
=',E15.7)
0137 DL SC I=1,NI
0138 B(I)=SUU(I)/SUU
0139 A(I)=S2(I)/NJ-B(I)*(SX/NJ)
0140 5C CCNTITULE
0141 WRITE(6,5CC)
0142 GO 51 I=1,NI
0143 51 WRITE(6,50I) I,B(I),A(I),YM(I)
0144 55 EM=1UU/1UU
0145 PG=GUU/GUU
0146 AG=(E1Y/NIJ)-(EG*(C1X/NIJ))
0147 WRITE(6,105)
0148 WRITE(6,50E) RM,PG,AG,AM
0149 WRITE(6,50E)CCCM,SBYM
0150 5CG FCFORMAT(1H1,4X,'I',1C,'B(I)',18X,'A(I)',18X,'YM(I)')
0151 5C1 FCFORMAT(//4X,I2,3(E5),E15.7)
0152 5C2 FCFORMAT(//7X,'BM=',E15.7/7X,'BG=',E15.7/7X,'AG=',E15.7/
17X,'XM=',E15.7)
0153 5C3 FCFORMAT(//7X,'CCCM=',E15.7/7X,'SBYM=',E15.7)
0154 GO TO 5
0155 END
```

ANNEXE 4

ANALYSE DES VEGETAUX MARQUES AU PHOSPHORE 32 OU 33

Le matériel végétal est en totalité séché à 80° C puis pesé. On procède à la calcination, pendant 4 heures au four électrique à 550° C, de fractions de matière sèche n'excédant pas deux grammes par coupelles de porcelaine de 10 cm de diamètre. Les cendres sont reprises par 5 à 15 ml de NH_4OH au 1/10 et portées à ébullition douce durant 5 minutes environ. Le tout est mis en fiole jaugée. Le phosphore total est très généralement dosé par la méthode de MISSION faisant appel à la coloration jaune très stable du phospho-vanado molybdate.

Le comptage de la radioactivité a été réalisé de plusieurs manières qui dépendent du ou des isotopes en présence.

Phosphore 32 seul

On peut le déterminer soit par scintillation liquide sur des volumes de solution compris entre 1 et 10 ml par effet CERENKOV sur un volume d'environ 10 ml.

Phosphore 33 seul

Il en peut en routine être mesuré que par scintillation liquide sur des volumes compris entre 1 et 10 ml.

Phosphore 32 et 33 en mélange

Le cas se présente chaque fois que l'on marque deux sources différentes au cours d'une unique expérience. Deux cheminements sont possibles. Dans le premier on n'utilise que la scintillation liquide mais on tient compte des différences d'énergie des rayonnements et 2 voies de mesures, l'une pour les basses énergies et l'autre pour les hautes, permettent de

séparer ^{32}P et ^{33}P en prenant soin de bien connaître la contribution du ^{32}P dans la voie de mesure du ^{33}P . Dans le second le ^{32}P est connu par effet CERENKOV et le ^{33}P par scintillation liquide en retranchant au comptage par scintillation le phosphore 32 déterminé par effet CERENKOV mais avec un rendement plus faible que par scintillation.

Ces deux processus nécessitent donc un étalonnage au moyen de chacun des isotopes dans une solution séparée. Il paraît utile de noter ici que les positions préréglées des compteurs à scintillation ne doivent jamais être utilisées en pareille circonstance dans la mesure où elles ont été réglées pour des échantillons non quenchés ce qui n'est jamais le cas en présence de jus de plante. Enfin il faut signaler qu'en mesure CERENKOV le ^{32}P "passe" sensiblement dans la voie ^3H .

Phosphore 32 et autres radioéléments

Ce cas se rencontre dans les récoltes obtenues à partir d'engrais irradiés aux neutrons lents. La méthode choisie consiste à prendre une partie aliquote de la solution, y ajouter une quantité de phosphore stable comprise entre 5 et 10 mg permettant une précipitation quantitative du phosphomolybdate d'ammonium. Le précipité est lavé à l'eau froide puis redissout par de l'ammoniaque $\frac{\text{N}}{10}$ afin de revenir à un comptage homogène par scintillation liquide. Cette méthode fastidieuse certes présente l'avantage d'éliminer tous les autres radioéléments provenant de l'irradiation.

ANNEXE 5

NOMENCLATURE NATIONALE EN MATIERE D'ENGRAIS

Les textes officiels existent sous forme de notes telles que la NF. U 42.001. On ne fait que rappeler ici les grandes lignes des appellations générales en matière d'engrais.

I - TITRE DES ENGRAIS COMPLEXES OU COMPOSES

Un engrais commercial est désigné par trois nombres :

- . Le premier indique la quantité d'azote exprimée en kgN pour 100 kg d'engrais.
- . Le second est la quantité de phosphore exprimée en kg P_2O_5 pour 100 kg d'engrais.
- . Le troisième est la quantité de potassium exprimée en kg K_2O pour 100 kg d'engrais.

II - ENGRAIS PHOSPHATES

On donne ici une classification traditionnelle comportant beaucoup d'arbitraire et basée sur la solubilité dans l'eau.

A. Engrais phosphatés solubles

1. Phosphate d'ammoniaque. Il s'agit dans la pratique commerciale d'un mélange de phosphate monoammonique et diammonique.
2. Superphosphate de chaux. Il se présente sous deux formes :
 - . Le superphosphate simple qui est un mélange d'une molécule de phosphate mono-calcique et de deux molécules de sulfate de calcium.

Le superphosphate triple, plus connu sous le nom de super triple, qui est du phosphate monocalcique presque pur.

B. Engrais phosphatés "hyposolubles"

1. Scories THOMAS. Mélange de phosphates tricalciques et de chaux. Très basiques.
2. Phosphal. Minerai alumino-calcique de phosphate qui est broyé et calciné à 600° C.
3. Phosphate bicalcique.
4. Phosphates fondus. Il s'agit de phosphates tricalciques naturels calcinés avec adjonction de silicate de magnésium.

C. Engrais phosphatés insolubles

Il s'agit de l'ensemble des minerais de phosphates calciques qui sont généralement des apatites.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

METHODOLOGIE ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

| | |
|---|----|
| EXPOSE SUR LA METHODE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET APPLICATION AUX SOLIDES PHOSPHATES Y COMPRIS LE SOL | 5 |
| I - BUT DE LA METHODE | 6 |
| II - HYPOTHESE DE BASE | 7 |
| III - NOTION DE R.A.S. | 8 |
| IV - MESURE D'UN ENSEMBLE HOMOGENE OU POOL | 9 |
| V - CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE | 12 |
| A. Analyse compartimentale | |
| B. Analyse stochastique | |
| C. Exemples de la méthode | 19 |
| VI - RAPPEL DE QUELQUES CONDITIONS D'UTILISATION DES TRACEURS | 24 |
| VII - APPLICATION A LA DETERMINATION DES CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE DANS UN SYSTEME HETEROGENE SOLIDE-SOLUTION | 25 |
| A. Conditions générales | 25 |
| B. Protocole actuel | 34 |

CHAPITRE II

| | |
|--|----|
| UTILISATION DU PHOSPHORE ³² DANS L'ETUDE DE LA FRACTION DU PHOSPHORE DU SOL ASSIMILABLE PAR LES PLANTES - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 36 |
| I - UTILISATION DANS LE CADRE DES CONCEPTS ADMIS | 38 |
| A. Estimation de la réserve du sol comme un ensemble homogène (E, L, A) | 38 |
| B. Analyse compartimentale | 41 |
| C. Etude de la diffusion des ions PO ₄ | 42 |

| | |
|---|----|
| II - OBSERVATIONS DES RESULTATS OBTENUS AVEC DU PHOSPHORE 32 - FONCTIONS MATHÉMATIQUES ASSOCIÉES | 44 |
| 1. Fonction logarithmique | 45 |
| 2. Fonction puissance | 45 |
| III - CONCLUSIONS SUR LES UTILISATIONS DU $^{32}\text{PO}_4$ DANS L'ÉTUDE DES RELATIONS SOL-SOLUTION-PLANTE | 51 |

DEUXIÈME PARTIE

| | |
|---|----|
| ECHANGE D'IONS PHOSPHATE ENTRE SOLIDE PHOSPHATE OU SOL ET SOLUTION MECANISME PROBABLE ET MODÈLE MATHÉMATIQUE PROPOSÉ | 53 |
|---|----|

CHAPITRE I

EQUATION EMPIRIQUE : $R(t)/R(o) = f(t)$ EN SOLUTION

| | |
|-------------------------------------|----|
| I - PHOSPHATES CHIMIQUEMENT DÉFINIS | 55 |
| A. Monopotassique | 55 |
| B. AlPO_4 | 57 |
| . Analyse compartimentale | 60 |
| . Approche stochastique | 61 |
| II - SUBSTRATS PHOSPHATES COMPLEXES | 62 |
| III - CONCLUSION | 66 |

CHAPITRE II

| | |
|---|----|
| RECHERCHE DU MECANISME DE TRANSFERT DU TRACEUR DE LA SOLUTION VERS LE SOLIDE | 67 |
|---|----|

| | |
|-------------------------------------|----|
| I - OBSERVATIONS DANS LA SOLUTION | 67 |
| A. Sans modification de la solution | 67 |
| . Dilutions isotopiques successives | 68 |
| . Double dilution isotopique | 70 |
| B. Modification de la solution | 75 |
| C. Modification du solide | 77 |
| D. Bilan | 78 |

| | |
|---|----|
| II - ETUDES PORTANT SUR LE SOLIDE | 79 |
| A. Etudes préliminaires | 80 |
| B. Pénétration du traceur en profondeur | 82 |
| III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE | 86 |
| IV - DIFFUSION ET FONCTION EN t^{-n} | 88 |
| A. Fonction : $t^{-\frac{1}{2}}$ | 88 |
| B. Cas général : t^{-n} | 88 |
| V - CONCLUSION | 92 |

CHAPITRE III

| | |
|---|-----|
| TEMPS MOYEN DE SEJOUR DES IONS PO_4 DANS LE POOL LE PLUS MOBILE | 94 |
| I - COMPARAISON DES FORMULES DE DILUTION ISOTOPIQUE DANS UN CAS LIMITE ET DE DIFFUSION EN MILIEU NON INFINI | 95 |
| II - RECHERCHE DE LA TRANSFORMEE DE LAPLACE | 96 |
| III - EQUATIONS EXACTES ET SIMPLIFIEES D'UNE CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE | 99 |
| IV - ETUDE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION $f(g_j)$ | 100 |
| V - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DES SYSTEMES SOLIDE-SOLUTION | 101 |
| A. Constante moyenne de vitesse | 101 |
| B. Temps moyen de séjour | 103 |
| C. Flux moyen d'échange | 103 |
| CONCLUSION DE LA SECONDE PARTIE | 105 |

TROISIEME PARTIE

| | |
|---|-----|
| APPLICATIONS AGRONOMIQUES DES CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE | 107 |
|---|-----|

CHAPITRE I

| | |
|---|-----|
| CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET PHOSPHORE ASSIMILABLE | 109 |
| I - CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE DES IONS PO_4 DANS LES SYSTEMES SOL-SOLUTION | 109 |

| | |
|--|-----|
| II - RELATIONS ENTRE LE PHOSPHORE ISOTOPIQUEMENT ECHANGE ET CELUI PRELEVE PAR LES CULTURES | 114 |
| III - COMPARAISON DE LA NATURE DU PHOSPHORE PRELEVE AU COURS DE CULTURES EN POTS ET AU CHAMP | 116 |

CHAPITRE II

| | |
|---|-----|
| CRITIQUE DES METHODES ISOTOPIQUES DE MESURE DE LA QUANTITE DE PHOSPHORE ASSIMILABLE | 121 |
| I - VALEUR "E" ET VALEUR "L" | 121 |
| A. Rappel de la présentation antérieure des données - Passage des R.A.S. au calcul des valeurs E ou L. | 121 |
| B. Hétérogénéité de distribution du $^{32}\text{PO}_4$ dans la fraction isotopiquement diluable du phosphore du sol | 122 |
| C. Représentation graphique d'une valeur E ou L | 124 |
| D. Variations des valeurs L en cours de culture | 125 |
| II - VALEUR "A" SELON FRIED ET DEAN - MESURE ASSOCIEE DU COEFFICIENT D'UTILISATION D'UN ENGRAIS | 129 |
| A. Valeur "A" | 129 |
| B. Coefficient d'utilisation | 130 |
| 1. Méthode directe | 130 |
| 2. Méthode indirecte | 130 |

CHAPITRE III

APPLICATIONS AGRONOMIQUES DES CINETIQUES DE DILUTION ISOTOPIQUE

| | |
|--|-----|
| I - DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS $^{32}\text{PO}_4$ DANS LA PHASE SOLIDE | 135 |
| II - ANALYSE D'ECHANTILLONS DE SOLS ORIGINAIRES D'ESSAIS CULTURAUX AU CHAMP | 136 |
| A. Cultures sans restitution | |
| B. Restitutions supérieures aux prélèvements | 137 |
| III - EXAMEN D'UNE EXPLOITATION AGRICOLE EN POLYCULTURE | 142 |
| IV - EFFICACITE D'UNE FUMURE LORS DE LA CONSTITUTION DES RESERVES ASSIMILABLES | 146 |

| | |
|---|-----|
| V - MODIFICATIONS DES PARAMETRES g_m , T_m et ϕ_m EN PHASE D'ENRICHISSEMENT | 148 |
| VI - APPLICATION DE LA METHODE DE DILUTION ISOTOPIQUE A L'ESTIMATION DE LA FERTILITE PHOSPHORIQUE | 150 |
| A. Adaptation des concepts de WHITE et BECKETT au pool le plus mobile | 151 |
| B. Résultats | 152 |
| C. Discussion | 154 |
| 1. Variabilité de comportement des divers sols | |
| 2. Rapport $C = d_q/d_I$ selon WHITE et BECKETT | |
| 3. Pouvoir fixateur et "rétrogradation" | |
| CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE | 158 |
| CONCLUSION GENERALE | 160 |
| BIBLIOGRAPHIE | 165 |
| ANNEXE 1 - UNITES DE RADIOACTIVITE | 177 |
| ANNEXE 2 - METHODES DE DOSAGE DES IONS $^{32}PO_4$ EN SOLUTION | 178 |
| ANNEXE 3 - PROGRAMME DE CALCUL DE R_1/R_0 ET n | 182 |
| ANNEXE 4 - DOSAGE ^{32}P ET ^{33}P DANS LES VEGETAUX | 184 |
| ANNEXE 5 - NOMENCLATURE NATIONALE EN MATIERE D'ENGRAIS | 186 |
| TABLE DES MATIERES | 188 |
| RESUME | 193 |

CINETIQUE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET
PHOSPHORE ASSIMILABLE DES SOLS

Jean-Claude FARDEAU

RESUME

L'objectif est d'analyser le mécanisme de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol-solution et de présenter les relations existant entre formes isotopiquement diluables et formes assimilables.

La première partie comporte deux chapitres essentiels. Dans le premier on expose les problèmes théoriques et pratiques de la méthode d'étude des systèmes complexes par la technique de dilution isotopique. Après avoir rappelé la complémentarité des méthodes compartimentale et stochastique, on expose, en les justifiant, certains points qu'il a été nécessaire d'adapter pour étudier les échanges isotopiques des ions phosphate entre sol et solution. Par rapport aux protocoles antérieurs, et pour se rapprocher au maximum de la théorie de l'emploi des traceurs, nous avons proposé :

- . de maintenir l'état stationnaire du système en supprimant l'entraîneur à l'instant de l'injection du radioisotope ;
- . d'effectuer des prélèvements et les séparations entre le sol et sa solution très rapidement (10 secondes environ) par emploi de filtres à pores calibrés ;
- . d'améliorer la détermination des radioactivités spécifiques des ions phosphate des solutions de sol en procédant à une centrifugation d'accélération supérieure à 120 000 g et en tenant compte de l'interférence silice.

Dans le second chapitre on résume les utilisations du $^{32}\text{P}\text{O}_4$, depuis leurs débuts en 1948 dans l'étude du phosphore assimilable. La synthèse des documents autorise les conclusions ci-après :

- . Il existe de manière quasi-générale une ambiguïté, sciemment maintenue, entre phosphore isotopiquement diluable et phosphore assimilable des sols.

- . Bien qu'un chercheur ait mis en évidence dès 1952 une cinétique d'échange isotopique des ions PO_4 entre le sol et sa solution, démontrant ainsi la pluricompartimentalité du système, la majorité des agronomes et pédologues continuent de calculer et d'utiliser des quantités échangeables qu'ils considèrent comme homogènes.
- . Les chercheurs ayant admis l'existence des cinétiques de dilution isotopique peuvent être divisés en deux écoles : dans la première on peut situer les "inconditionnels" de l'analyse compartimentale et dans la seconde ceux qui, constatant des distorsions sérieuses avec la théorie, proposent simultanément une équation et un mécanisme physico-chimique qui en rendent compte. C'est ainsi que l'on a fait appel à la présence de réactions chimiques équilibrées, à l'existence de cristallisations et dissolutions concomitantes, à la diffusion ou bien encore à de nombreux compartiments en série.

La seconde partie a traité à l'étude expérimentale puis à l'analyse théorique du transfert des ions PO_4 entre solide et solution dans les systèmes en état stationnaire.

Dans un premier chapitre on présente les modèles mathématiques les mieux adaptés à la simulation des données expérimentales. A partir de l'analyse de composés physico-chimiques connus on montre qu'il est possible d'observer 3 types différents de cinétiques susceptibles de rendre compte de l'évolution de la radioactivité, R_t , restant en solution en fonction du temps d'échange isotopique :

- . En présence d'un corps cristallisé en solution saturée, tel que KH_2PO_4 , la relation se limite à $R_t = cte$ (1).
- . En présence d'un échangeur d'ions du type résine la relation a la forme :

$$R_t = R_\alpha \cdot e^{-kt} + R_\infty \quad (2)$$

- . En présence d'un composé amorphe tel que $AlPO_4$ l'équation se limite à :

$$R_t = k \cdot t^{-n} \quad (3)$$

L'analyse compartimentale associée prouve qu'une cinétique du type (1) est le reflet d'un pool unique dont une fraction est présente sur la phase solide, qu'une cinétique du type (2) indique la présence de deux compartiments et qu'une cinétique du type (3) signifie que chaque site d'échange doit être assimilé à un compartiment possédant ses propres caractéristiques d'échange.

Le second chapitre est consacré à la recherche du mécanisme et à l'examen de la compatibilité des équations théoriques et empiriques.

Grâce à quelques expériences décisives on élimine l'association cristallisation-dissolution et l'existence de réactions chimiques équilibrées d'ordre $m = 1 + 1/n$ comme mécanismes responsables du processus de dilution isotopique. C'est en étudiant la distribution du traceur dans les particules de solide en fonction du temps de présence de la radioactivité en solution que l'on est en droit d'estimer que la diffusion est le mécanisme explicatif de la dilution isotopique des ions phosphate dans les solides phosphatés. Cette hypothèse est confirmée par l'examen de l'influence de la température sur le processus.

Le troisième chapitre représente l'application de la méthode d'analyse stochastique à ce problème. On commence par démontrer qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre certaines équations de diffusion en milieu limité et l'équation générale de dilution isotopique décrite par un nombre infini de termes exponentiels. Cette approche permet de définir et calculer des caractéristiques cinétiques du système indépendantes des périodes de mesures ce qui n'avait encore jamais été proposé et qui ne peut être qu'un progrès par rapport aux estimations des quantités de phosphore isotopiquement échangées antérieures. Il s'agit du temps de séjour moyen des ions phosphate en solution et du flux d'échange moyen des ions phosphate entre solide et solution.

La troisième partie est, pour l'essentiel, la transposition des résultats précédents, obtenus sur modèles, au cas du phosphore du sol. Grâce à un nombre de contrôles restreints on montre que :

- . Les cinétiques de dilution isotopique des ions PO_4 dans les systèmes sol-solution sont du même type que celles observées sur les modèles.
- . Les ions $^{32}PO_4$ sont distribués de manière hétérogène dans les différentes formes de phosphate des sols.

On déduit de ces informations que l'ensemble des ions phosphate isotopiquement diluables d'un sol est composé d'une part d'un pool sensu stricto constitué des ions phosphate en solution et d'une faible fraction de ceux présents sur les particules de sol c'est-à-dire ceux possédant l'activité thermodynamique la plus élevée dans le système et d'autre part d'un groupe d'ions qui n'est actuellement défini que par sa cinétique d'échange avec le précédent et dont on sait que son hétérogénéité peut être décrite par les paramètres d'une fonction de probabilité gamma.

Tout l'intérêt, pour l'agronome, de cette transposition tient au fait que les plantes puisent en conditions normales, aussi bien au champ qu'en vases de végétation, leurs ions phosphate dans le pool des ions au niveau d'activité thermodynamique la plus élevée, ce que nous avons montré par la voie expérimentale. La conséquence est que

Le phosphore assimilable d'un sol peut être décrit par les mêmes termes que le phosphore isotopiquement diluable. Il en résulte, par exemple, que les quantités E ou L ne sont que des concepts pratiques mais n'ont aucune réalité physique du moins telle qu'elle est prise en compte par les calculs actuels et que la fertilité phosphorique d'un sol ne pourra en aucune manière être définie uniquement par un terme de quantité : il est indispensable d'y adjoindre un terme cinétique ou thermodynamique.

Nous avons appliqué ces résultats à l'étude des fertilisations phosphatées "de redressement" et nous en avons conclu qu'il était illusoire de chercher à "enrichir" certains sols en formes assimilables : dans de tels cas l'agronome devra rechercher les conditions les mieux adaptées à l'obtention du coefficient d'utilisation des engrais phosphatés dès la première culture.

En conclusion les résultats présentés au cours des étapes successives de ce document obligent à modifier la conception traditionnelle de la fertilité phosphorique du sol décrite par une quantité homogène de phosphore disponible définie par une technique quelconque d'extraction ; on propose de lui substituer des données caractérisant la mobilité des ions phosphate déduite de l'analyse des cinétiques de dilution isotopique.

ISOTOPIC DILUTION KINETICS AND
AVAILABLE SOIL PHOSPHORUS

by

Jean-Claude FARDEAU

SUMMARY

The aim of this paper is the analysis of isotopic dilution kinetics of phosphate ions in soil-solution systems and the explanation of the relationships between isotopically diluable phosphorus and available soil phosphorus.

The first part is devoted to some theoretical and experimental problems when one studies complex systems by the isotopic dilution kinetics method.

To obtain available data in soil-solution system we modified the earlier procedure by :

- . the maintenance of the system in stationary state ;
- . the brevity of the sampling of the solution ;
- . the improvement of the specific radioactivity of phosphate ions.

In the second part one presents experimental data concerning the penetration of labelled phosphate ions in some solid compounds. There are three equations of isotopic dilution kinetics :

- . with a well crystallized compound, as KH_2PO_4 , the equation is :

$$R_t = k$$

- . with an exchange resin we have :

$$R_t = R_\alpha \cdot e^{-kt} + R_\infty$$

- . with an amorphous compound, as synthetic AlPO_4 , one finds :

$$R_t = k \cdot t^{-n},$$

equation which demonstrate that every exchange site is a pool with his own exchange characteristics.

With some clear experiments we demonstrate that crystallization-dissolution or chemical reaction with an order of $m = 1 + \frac{1}{n}$ are not the mechanism of the isotopic dilution of PO_4 ions in soil-solution systems. Diffusion is the most probable mechanism. The influence of the temperature, between $2^\circ C$ and $98^\circ C$, is in a good agreement with this explanation. The stochastic method is used for the calculation of a mean sejour time of phosphate ions in soil-solution and a mean exchange rate between soil and solution. These two index are independant of the time of their measure.

The third and last part of this paper concerns the transposition of the results obtained previously with known compounds to the soil phosphorus.

The labile phosphate ions in soil must be separate in two different group : the first is a pool sensu-stricto and the second is only defined by his isotopic exchange with the first pool.

One can demonstrate that the plant take the phosphorus from soil in the labile pool of phosphate ion.

We applied these results for studying the phosphatic fertilization of soils poor in available phosphorus. In many of these cases the excess of phosphorus which is not taken by the first harvesting does not increase available soil phosphate.

In conclusion, the results described here oblige to modify the traditionnal idea on soil phosphorus : there is not a defined quantity of available phosphorus but many quantity which must be defined by their thermodynamical characteristics.