

Dynamique à long terme du phosphore dans deux essais au champ du réseau SOERE-PRO

SOERE-PRO : Observatoire de recherche en environnement pour l'étude du recyclage agricole de Produits Résiduaux Organiques

Morel¹ C, Houot² S, Montenach³ D, Michaud² A, Hammel³ F., Mercier² V, Denoroy¹ P

¹ INRA/BordeauxScienceAgro, Centre Nouvelle-Aquitaine-Bordeaux, UMR ISPA, F-33140 Villenave d'Ornon,

² INRA/AgroParisTech, UMR ECOSYS, F-78850 Thiverval-Grignon

³ INRA, SEAV 0871 Plateforme expérimentale SOERE PRO, 68021 Colmar

Mots clefs : essai longue durée; boues ; fumier de vaches laitières; déchets verts; biodéchets; compostage.

INTRODUCTION

Les produits résiduaux organiques (PRO), contrairement aux engrais minéraux, contiennent beaucoup d'éléments nutritifs différents. Leur épandage induit des effets agronomiques bénéfiques, mais peut aussi impacter négativement les sols par des contaminations et des risques sanitaires (Houot et al 2014). Les nutriments essentiels à la production agricole sont présents à des teneurs et des formes variables suivant la nature des matières premières et les voies de leur transformation. Bien que le phosphore (P) contenu dans les PRO soit le 1^{er} gisement de P en France, il est sous utilisé en agriculture faute de bien connaître sa disponibilité pour les espèces cultivées en relation avec les types de sol. Le recyclage des PRO en agriculture est un enjeu important puisque le P des PRO peut se substituer au moins en partie à celui des engrais minéraux phosphatés de synthèse, tous issus de la transformation d'une ressource fossile non renouvelable et en voie de raréfaction, i.e. les phosphates naturels. Le recyclage de ce P est sous la dépendance de processus physico-chimiques et biologiques susceptibles de modifier à la fois le fonctionnement biogéochimique du cycle du P, i.e. ensemble des stocks et des flux de P conditionnant les transferts sol-plante, et les propriétés des sols.

Le P contenu dans les PRO est –contrairement à l'opinion courante- majoritairement sous des formes minérales et dans une moindre mesure, sous forme de composés organiques. Après épandage, suivant la spéciation du P, une partie peut être rapidement dissoute dans la solution de sol sous forme d'ions orthophosphate ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), désignés par P_{ions} dans la suite du texte, alors qu'une fraction plus insoluble le sera par dissolution des minéraux phosphatés et par minéralisation de composés organiques sur des périodes beaucoup plus longues suivant les conditions biologiques et physico-chimiques du sol. Ces P_{ions} libérés dans la solution du sol réagissent avec des sites situés sur la phase solide du sol ce qui modifie les équilibres à l'interface solide-solution. Les P_{ions} dissous sont les formes de P absorbées par les racines des plantes. Mais ils ne représentent qu'une toute petite partie, de l'ordre de 1%, de la quantité de P prélevé chaque année par les cultures. La quasi-totalité des P_{ions} absorbés chaque année après avoir transité par la solution du sol est donc issue de la phase solide du sol et est disponible pour les cultures dans des délais très variables, de quelques heures à plusieurs années suivant les conditions physico-chimiques du sol-récepteur et la spéciation du P des PRO.

Pour raisonner les épandages de PRO il faut connaître leur teneur en P et leurs effets sur la dynamique du stock de P disponible dans les sols afin d'évaluer l'intérêt et la valeur de ces produits à maintenir la fertilité phosphatée. **Pour répondre à cet objectif**, on a étudié l'impact de l'épandage répété de PRO sur la dynamique des stocks de P-total, P-organique, P-inorganique, et de P-disponible du sol en fonction du bilan, plus ou moins négatif ou positif, entre le P apporté et celui exporté dans les récoltes. Les deux plus anciens essais au champ du réseau SOERE-PRO, QualiAgro (INRA-AgroParisTech, Véolia) et PRO'Spective (INRA-Colmar), le premier initié en 1998 et le second en 2001, ont été analysés. Ils sont implantés sur deux types de sols, représentatifs de beaucoup de sols cultivés en France, avec des propriétés physico-chimiques contrastées. A QualiAgro le sol est un limon (Luvisol) non carbonaté avec un pH initial voisin de 7. Celui de PRO'Spective est carbonaté (11% $CaCO_3$) avec un pH de 8.3. Ces deux essais ont été menés sans apporter d'engrais minéral phosphaté (sauf sur la betterave dans PRO'Spective).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans QualiAgro il y a 5 traitements :

- Un témoin (**TEM**) ne recevant ni PRO ni fertilisation minérale phosphatée ;

- un fumier de vaches laitières (**FUM**) ;
- un compost de boue de station d'épuration urbaine mélangée avec des déchets verts (**DVB**) ;
- un compost d'ordures ménagères résiduelles (**OMR**) : compostage de la fraction résiduelle des ordures ménagères après collecte sélectives des emballages ;
- un compost de biodéchets (**BIOD**) : compostage de la fraction fermentescible des ordures ménagères collectée sélectivement, en mélange avec des déchets verts

Leur épandage a été raisonné sur une base de 4 t C/ha tous les deux ans. Les épandages ont débuté en 1998 puis se sont poursuivis en 2000, 2002, 2004, 2006, 2007, 2009 et 2011. L'essai est implanté sur un Luvisol de limon éolien du bassin parisien dans la commune de Feucherolles (Yvelines, 78). Le sol est de texture limono-argileuse, décarbonatée et neutre (pH= 7.1). La succession culturale est une rotation maïs grain et blé d'hiver. Tous les détails sur le dispositif, le contexte pédo-climatique, les mesures et le suivi, sont disponibles à <https://www6.inra.fr/qualiagro>.

L'essai PRO'Spective comprend six traitements:

- un témoin (**TEM**) sans apport de PRO ni de fertilisation minérale phosphatée
- une boue de STEP déshydratée (**BOUE**) ;
- cette même boue déshydratée co-compostée avec des déchets verts (**DVB**) ;
- un fumier de vaches laitières (**FUM**) ;
- ce même fumier composté pendant 2 mois (**FUMC**) ;
- un compost de biodéchets (**BIOD**) issu de la collecte sélective de la fraction fermentescible des ordures ménagères.

L'épandage des PRO a été effectué tous les deux ans (2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011 et 2013) et raisonné sur une base de 170 kg N-total/ha, limite réglementaire de la directive « Nitrates ». L'essai est localisé sur le domaine expérimental du centre INRA de Colmar. Il permet d'étudier de l'effet du compostage sur les impacts de l'épandage agricole de déchets sur la qualité des eaux, des sols et des cultures. Le sol est calcaire (11%), limoneux faiblement argileux à limoneux avec un pH de 8.3. La succession culturale est représentative des rotations régionales à base de maïs grain, blé d'hiver, betterave sucrière et orge de printemps brassicole. Un apport raisonné de triple-superphosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, phosphate monocalcique monohydraté, forme soluble dans l'eau, titrant 45% P_2O_5) a été effectué avant l'implantation de la betterave. La présentation détaillée du dispositif expérimental a été publiée par Montenach et Houot (2008).

Chaque site expérimental, QualiAgro ou PRO'Spective, comprend deux sous-dispositifs indépendants dans lesquels les traitements PRO et TEM ont été croisés avec une complémentation minérale azotée soit faible (Nfai), soit optimale (Nopt). Les traitements ont été répétés 4 fois. Tous les ans, les parties récoltées (grains, pivots des betteraves) ont été pesées avant de déterminer leur teneur en P après digestion par voie humide. Le flux annuel de P exporté dans les récoltes a été calculé en multipliant la teneur en P des produits par le rendement. Le bilan annuel entre le P apporté par les PRO et le P exporté dans les récoltes a également été calculé de même que le bilan cumulé de P en additionnant le bilan annuel de P année après année.

Des échantillons de terre de la couche labourée ont été prélevés tous les deux ans, séchés à l'air, tamisés à 2 mm et stockés avant de déterminer les principales propriétés physico-chimiques (<https://www6.npc.inra.fr/las>). D'autres prélèvements ont été réalisés pour déterminer la densité apparente. La teneur totale en P des sols a été obtenue par la dissolution avec les acides fluorhydrique et perchlorique concentrés suivant la norme NF X 31-147. La teneur en P organique a été calculée par différence de P extrait par une solution d'acide sulfurique 0.5 M entre un échantillon de sol calciné et non calciné (Saunders et Williams, 1955). Deux approches expérimentales ont été mises en œuvre pour évaluer la disponibilité du P du sol.

- L'une est une évaluation fonctionnelle, mécaniste et hiérarchisée, déjà présentée à des précédentes rencontres du Comifer-Gemas (Morel et al. 2011). Cette évaluation, prolongement des travaux de Barbier et al. (1971) et de Fardeau (Fardeau et al. 1991 ; Fardeau 1993), consiste à mesurer à la fois la concentration (C_p) des P_{ions} (formes de P absorbées par les racines) de la solution du sol (siège du prélèvement par les racines des plantes) et aussi les P_{ions} associés à la phase solide du sol susceptibles de participer à la nutrition des plantes sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux phases (Morel et al. 2000 ; Stroia et al. 2009; Morel et al. 2014 ; Messiga et al. 2015). Expérimentalement, cela revient à doser C_p après avoir mis un échantillon de terre en suspension (1g sol pour 10 ml d'eau) et à chiffrer et paramétrer les cinétiques rapides et lentes du réapprovisionnement de la solution par des P_{ions} sous l'effet de la diffusion à l'interface solide-solution en utilisant une technique de traçage

isotopique. La fonction mathématique suivante rend compte très précisément de la variabilité des observations expérimentales : $P_T = v \times (C_P^w) \times (P)$ avec $P_T < \text{valeur limite}$.

- L'autre méthode, appelée extraction Olsen, consiste à dissoudre le P du sol par une solution d'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) à 0,5 M de pH égal à 8,5. Le rapport d'extraction est de 1 g de sol pour 20 ml de solution et la durée d'extraction est de 30 minutes.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Caractéristiques des sols

Les principales propriétés physico-chimiques de la couche labourée des sols sont présentées dans le Tableau 1.

- Le sol de QualiAgro est un limon (78% limon fin et grossier) contenant 15% d'argile, avec un pH neutre, une teneur en phosphore total de 661 mg P/kg sol ce qui représente environ 2700 kg P/ha dans la couche labourée. Juste avant la mise en place de l'essai, la concentration des P_{ions} dans la solution de sol est de 1.04 mg P/L et le P extrait par la méthode Olsen est de 40 mg P/kg sol (91 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$). Ce sol peut être considéré comme ayant un statut phosphaté élevé au regard des critères actuels de raisonnement de la fertilisation phosphatée.
- Le sol de l'essai PRO'Spective est un Calcosol limoneux profond sur loess, faiblement argileux à limoneux calcaire, reposant en profondeur sur des alluvions sablo-caillouteuses de la Fecht (Montenach et Houot, 2008). Les horizons supérieurs sont décarbonatés par rapport au matériau originel. La teneur en P-total est de 1144 mg P/kg sol ce qui représente 4164 kg P/ha en prenant une densité de 1.3 et une profondeur de labour de 28 cm. Avant la mise en place de l'essai en 2001, la concentration des P_{ions} dans la solution de sol est de 0.69 mg P/L et le P extrait par la méthode Olsen est de 31 mg P/kg sol (71 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$). Ce sol peut également être considéré comme ayant un statut phosphaté élevé au regard des critères actuels de raisonnement de la fertilisation phosphatée.

Tableau 1. Principales propriétés physico-chimiques et indicateurs du statut phosphaté des échantillons de la couche labourée de sol juste avant la mise en places des essais QualiAgro (1998) et PRO'Spective (2000) dans les sous-essais recevant une fertilisation minérale azotée optimale.

		QualiAgro	PRO'Spective
Carbone (C) organique	g/kg	10.2	14.6
Azote (N) total	g/kg	1.02	1.39
pH _{H2O}		6.9	8.3
Calcaire (CaCO_3) total	%	nd	11.1
CEC cobaltihexamine	cmol+/kg	8.7	17.1
Calcium (Ca) échangeable	cmol+/kg	8.6	17
Magnésium (Mg) échangeable	cmol+/kg	0.5	1
Potassium (K) échangeable	cmol+/kg	0.4	0.3
P-total HF (acide fluorhydrique)	mg P/kg	661	1144
P-organique	mg P/kg	155	305
P-inorganique	mg P/kg	506	839
C_P -initiale	mg P/L	1.04	0.69
Ions P diffusibles en 24h à C_P -initiale	mg P/kg	51.0	31.1
Paramètres (v,w,p)		(8.2, 0.25, 0.25)	(12.9, 0.56, 0.15)
P-Olsen	mg P/kg	39.8	30.9

Caractéristiques des produits

La composition en éléments totaux des PRO épanchés à QualiAgro est présentée dans le Tableau 2. Bien que les PRO contiennent les principaux éléments nutritifs, les teneurs varient d'un PRO à l'autre avec pour conséquence que les flux d'éléments nutritifs peuvent considérablement varier suivant le traitement expérimental. Par exemple en considérant un apport théorique de 4t C/ha,

le tableau 3 donne les flux associés de N, P et K. Le **DVB** apporte plus de 4 fois plus de P que **OMR** et **FUM** apporte 3 fois plus de K que **OMR**.

Tableau 2 : composition des PRO épandus dans l'essai QualiAgro (moyenne des teneurs des 8 épandages réalisés entre 1998 et 2013)

		BIOD	FUM	DVB	OMR
Corganique	g / kg MS 105°C	211	324	265	310
N-total	g / kg MS 105°C	17.6	21.7	23.7	17.8
C/N	Sans unité	12.5	15.8	12.1	16.0
P-totalHF	g / kg MS 105°C	4.7	5.7	12.9	3.5
C/P	Sans unité	45	57	21	88
N/P	Sans unité	3.8	3.8	1.8	5.1
CaCO ₃	g / kg MS 105°C	90.2	47.0	27.1	69.0
Ca-totalHF	g / kg MS 105°C	57.6	28.8	40.1	58.8
K-totalHF	g / kg MS 105°C	21.2	35.2	14.8	10.4
Na-totalHF	g / kg MS 105°C	5.8	7.5	4.5	12.2
Mg-totalHF	g / kg MS 105°C	4.6	5.8	4.9	8.4
Al-total-HF	g / kg MS 105°C	25.8	8.2	25.9	15.7
Fe-totalHF	g / kg MS 105°C	16.4	7.5	18.0	8.7

Tableau 3 : Flux moyen des éléments majeurs apportés au sol pour un épandage théorique de 4 t C/ha.

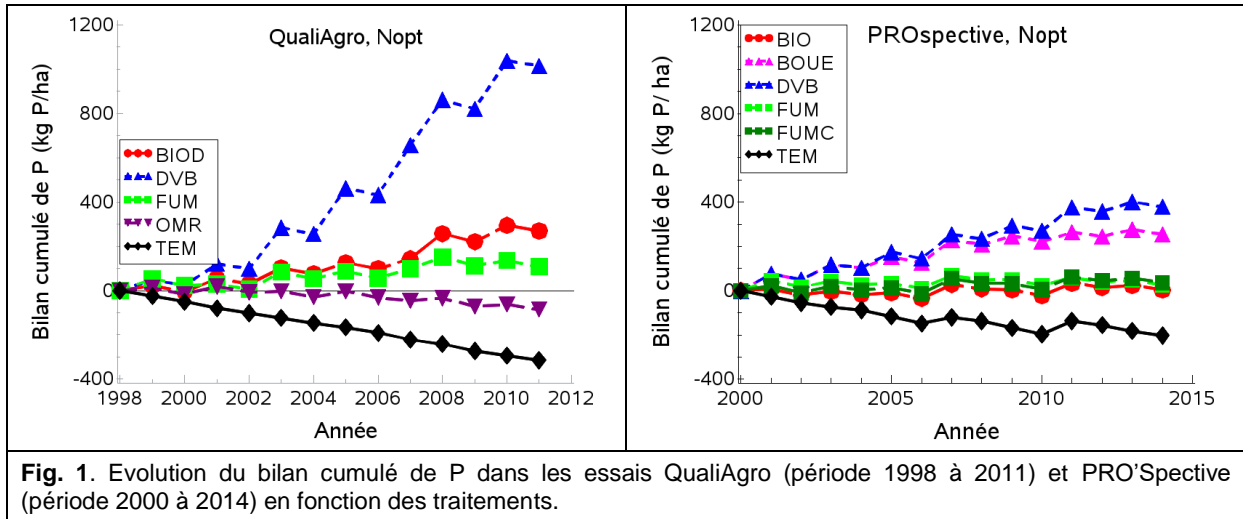
	BIOD	FUM	DVB	OMR
t C/ha	4	4	4	4
kg N/ha	334	268	359	230
Kg P/ha	89	70	194	46
kg K/ha	404	435	223	134

Bilan annuel et cumulé de P

A QualiAgro, les 7 premiers épandages de PRO ont apporté en moyenne **16, 30, 32** et **76** kg P/ha/an pour **OMR, FUM, BIOD,** et **DVB**, respectivement. Dans le sous-essai Nopt, le P exporté dans les récoltes est en moyenne de 25.3 (± 0.7) kg P/ha/an pour les 4 PRO et de 22.6 (± 0.8) kg P/ha/an pour **TEM**. Le bilan cumulé de P de 1998 à 2011, *i.e.* différence entre le P apporté et celui exporté, est présenté dans la Figure 1-gauche. En 2011, il est de **-315, -86, +109, +270** et **1015** kg P/ha pour **TEM, OMR, FUM, BIOD** et **DVB**, respectivement. Après seulement une douzaine d'années d'expérimentation, l'excédent de P apporté avec **DVB** est considérable puisqu'il représente 40 années d'exportations par les cultures.

Dans l'essai PRO'Spective, de 2001 à 2014 (14 années), 7 épandages de PRO ont été réalisés chacun sur la base de 170 kg Ntotal/ha. Le flux moyen annuel de P apporté est de **17.8, 22.6, 22.7, 38.8** et **47.7** kg P/ha pour **BIOD, FUMC, FUM, BOUE** et **DVB**, respectivement. Pendant cette période, le flux moyen annuel de P exporté (23.8 (± 0.4) kg P/ha) ne diffère pas significativement entre les 5 PRO. Il est légèrement plus faible dans **TEM** (22.9 kg P/ha (± 0.6)). Le bilan de P, cumulé de 2000 à 2014, est représenté dans la Figure 1-droite pour le sous-essai complété par la fertilisation minérale azotée. En 2014, il est respectivement de **-203, +3, +25, +35, +254** et **+380** kg P/ha pour **TEM, BIOD, FUM, FUMC, BOUE** et **DVB**. Dans le sous-essai Nfai, le bilan de P est systématiquement plus élevé de l'ordre de +50 kg P/ha en moyenne des traitements puisque le rendement grain et le P exporté est systématiquement un peu plus faible chaque année.

Ces écarts importants de bilan entre essais, et aussi entre PRO dans un essai donné, sont expliqués d'une part, par la base de raisonnement des épandages, 4t C/ha à QualiAgro et 170 kg Ntotal/ha à PRO'Spective et d'autre part, les différences de rapport C/P et N/P des PRO. Par ailleurs mais uniquement dans PRO'Spective, du triple-superphosphate a été apporté en 2007 et 2011 pour la culture de la betterave. Le traitement **TEM** a ainsi reçu 46 et 75 kg P/ha (soit 105 et 166 kg P₂O₅/ha) ce qui y a atténué notablement l'ampleur des bilans négatifs (Fig. 1 droite).

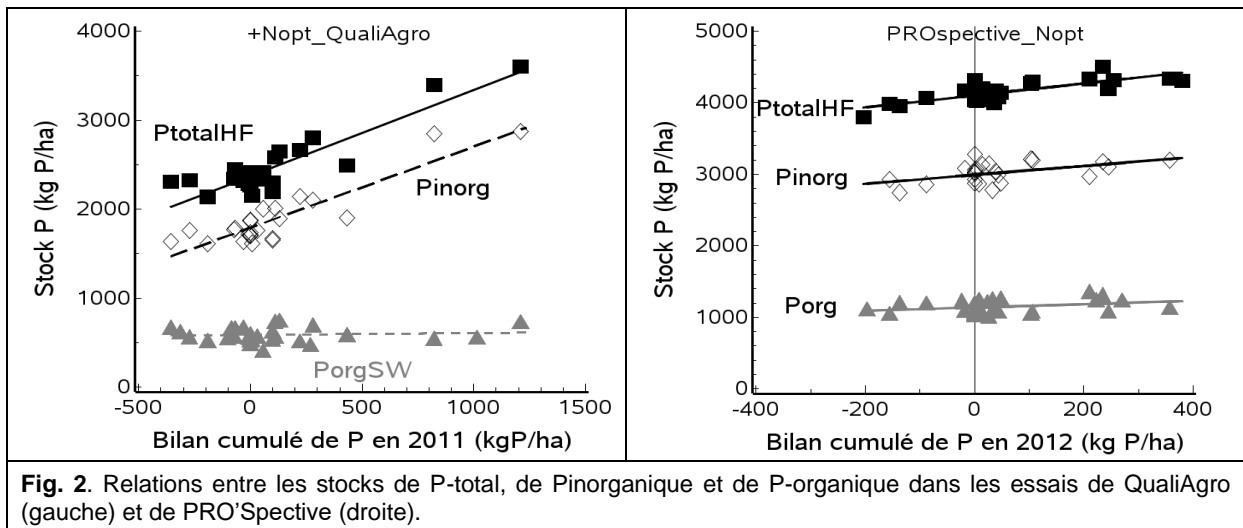


Relation entre le bilan cultural de P et le bilan analytique de P

La figure 2 présente l'évolution des stocks de P-total et de P-organique en fonction du bilan cumulé de P. Le stock de P-inorganique est la différence entre les deux. Dans les essais QualiAgro et PRO'Spective, les droites de régression ci-dessous rendent compte des évolutions :

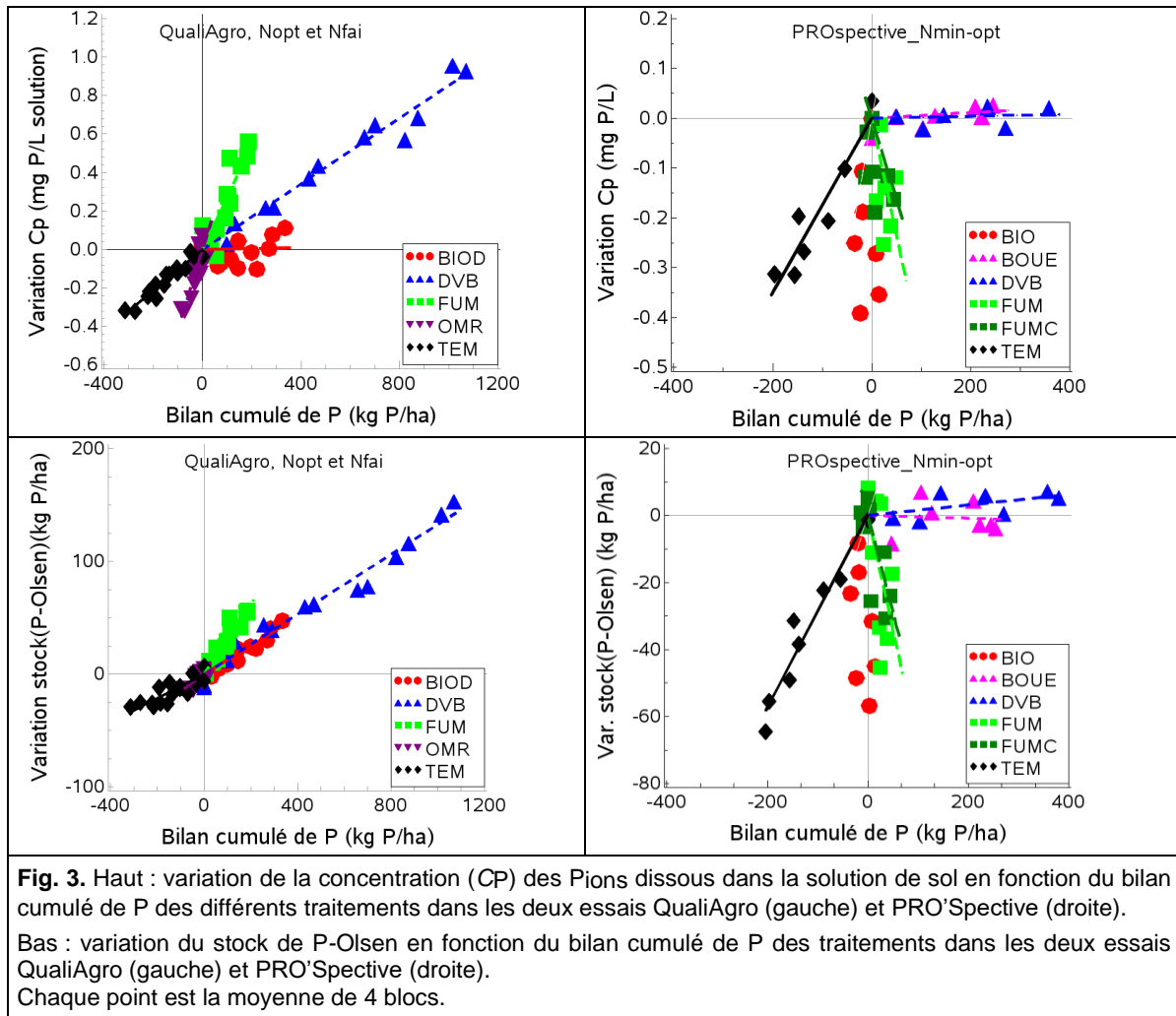
- QualiAgro : $y = 2373 + 0.97x$ ($r^2=0.81$, 24 observations) pour le stock de P total ;
- QualiAgro : $y = 589 + 0.02x$ ($r^2=0.01$ non significatif, 24 observations) pour le stock de P-organique ;
- QualiAgro : $y = 1792 + 0.91x$ ($r^2=0.80$, 24 observations) pour le stock de P-inorganique ;
- PRO'Spective : $y = 4105 + 0.83x$ ($r^2=0.63$, 30 observations) pour le stock de P-total
- PRO'Spective : $y = 1140 + 0.23x$ ($r^2=0.09$, 30 observations, non significatif) pour le stock de P-organique
- PRO'Spective : $y = 2995 + 0.62x$ ($r^2=0.25$, 30 observations) pour le stock de P-inorganique

Les deux essais fournissent des informations convergentes. Le bilan cumulé de P affecte significativement le stock de P-inorganique alors que le stock de P-organique ne varie pas significativement.



Dynamique de la disponibilité du P en fonction du bilan cumulé de P des différents traitements

Les évolutions des indicateurs de la disponibilité du P du sol pour les cultures, concentration (C_p) des Pions dans la solution de sol et P extrait par la méthode Olsen (P-Olsen), sont représentées dans la Figure 3 en fonction du bilan cumulé de P, observé dans les différents traitements des essais QualiAgro et PRO'Spective.



Type de sol et disponibilité du P des PRO

Pour un produit donné, la dynamique du P disponible diffère entre les deux sols.

Par exemple, si on considère deux produits résiduaire organique comparables comme le **DVB** (deux boues biologiques compostées avec des déchets verts provenant de deux stations d'épuration urbaine), la quantité de P_{ions} en solution, c'est-à-dire la solubilité du P du sol, augmente proportionnellement avec le bilan cumulé de P dans le limon neutre de QualiAgro alors qu'elle reste constante et invariante dans le sol carbonaté de PRO'Spective. Ce résultat diffère de celui observé dans l'essai d'Ensisheim (Morel et al. 2013), implanté sur un limon non carbonaté légèrement acide (pH=6.0). Dans cet essai, la disponibilité du P augmente proportionnellement aux bilans de P après l'épandage d'une boue originaire de la même station d'épuration urbaine que celle épandue dans PRO'Spective.

Pour **FUM**, la solubilité augmente également avec le bilan dans le sol de QualiAgro alors qu'elle baisse nettement dans le sol de PRO'Spective bien que le bilan de P soit légèrement positif.

Le même type de comportement est aussi observé avec le traitement **BIOD** : stabilité de la solubilité du P du sol de QualiAgro même avec des bilans de plus en plus positifs et diminution nette de la solubilité dans le sol de PRO'Spective à bilan nul. La solubilité en 2014 est même plus faible dans **BIOD** que dans **TEM** en 2014 malgré un bilan cumulé de P plus élevé dans **BIOD** que dans **TEM**.

Nature du PRO et disponibilité du P du sol

Pour un indicateur donné, les évolutions diffèrent entre les PRO pour un sol donné.

Dans le sol carbonaté (pH=8.3) de l'essai PRO'Spective, les variations de C_p et du P-Olsen sont parfaitement similaires pour un produit donné et la relation entre C_p et P-Olsen n'est pas affectée par la nature du PRO (Figure 4-droite). On observe une baisse (**BIOD**, **FUM** et **FUMC**) ou le maintien (**BOUE** et **DVB**) de la disponibilité du P du sol suite à leur épandage répété quel que soit l'indicateur. Aucun des PRO épandus ne permet d'augmenter le niveau initial de ces indicateurs. L'effet du

compostage n'est pas significatif puisque les relations sont identiques pour **FUM** et **FUMC** et **BOUE** et **DVB**.

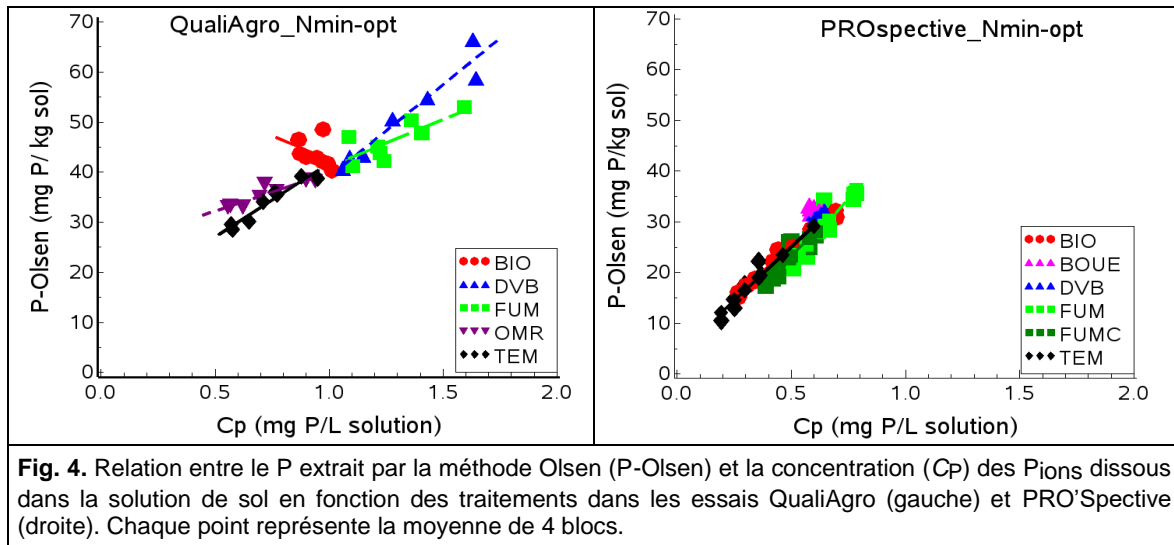


Fig. 4. Relation entre le P extrait par la méthode Olsen (P-Olsen) et la concentration (C_p) des P_{ions} dissous dans la solution de sol en fonction des traitements dans les essais QualiAgro (gauche) et PRO'Spective (droite). Chaque point représente la moyenne de 4 blocs.

Par contre, dans le sol de limon neutre (non carbonaté) de Qualiagro, les relations entre la variation de l'indicateur et le bilan cumulé de P sont fonction de l'indicateur. Ainsi, la variation de C_p avec le bilan cumulé de P suit une dynamique différente entre les produits. La variation de C_p varie avec le bilan selon une relation qui est propre à chaque PRO. Par contre, P-Olsen varie linéairement et proportionnellement au bilan cumulé de P et la nature du traitement, PRO et **TEM**, n'affecte que peu cette relation, si ce n'est le cas de **FUM**. Cette différence de comportement est mise en évidence dans la Figure 4-gauche. La méthode Olsen est une extraction de 30 minutes par une solution bicarbonate de sodium à 0.5 M avec un pH de 8.5. Cette condition de pH imposée par l'extraction Olsen a probablement modifiée la distribution des ions orthophosphate entre le sol et la solution puisque la proportion de $H_2PO_4^-$ et de HPO_4^{2-} , variable suivant le pH, a été uniformisée par les conditions d'extraction. A pH 8.5, les ions orthophosphates sont majoritairement présents sous forme d'ions HPO_4^{2-} . A un pH de 7.1 (égal à la constante de dissociation de ce couple acido-basique de l'acide orthophosphorique) il y a autant des deux espèces. Pour des pH inférieurs à 7.1, c'est l'espèce $H_2PO_4^-$ qui devient majoritaire.

Plusieurs processus sont susceptibles d'intervenir dans le contrôle de la solubilité du phosphore du sol et des PRO et donc de leur disponibilité pour les plantes. Ces processus interagissent à l'interface solide-solution du sol et régulent le changement de phases. Il y a l'échange d'ions, l'adsorption et la complexation de surface des P_{ions} par différents constituants du sol comme les oxyhydroxides de fer et d'aluminium, le carbonate de calcium, la matière organiques et les argiles minéralogiques, la précipitation de minéraux phosphatés, et la diffusion dans la phase solide (Sigg *et al.* 2000). L'intensité de ces réactions dépend de la quantité et des caractéristiques des différents constituants, de leur degré de cristallinité en particulier, et des conditions physico-chimiques du sol comme le pH en particulier.

Les résultats de la Figure 3 peuvent donc être analysés et expliqués par l'effet simultané de plusieurs facteurs indissociables et interagissant les uns sur les autres. Il y a :

➤ La spéciation du P des PRO

Dans les PRO (de même que dans les sols), il existe une grande quantité d'espèces chimiques différentes contenant du phosphore. On ne dispose pas encore d'informations précises sur celles présentes dans les PRO étudiés à QualiAgro et PRO'Spective. Les méthodes analytiques spécifiques ne sont disponibles que dans de rares cas. Cependant, l'analyse de la littérature scientifique contient des informations sur la spéciation du P de PRO comparables à ceux épandus dans ces deux essais. En particulier, les études par résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN-31P) fournissent des résultats fiables sur la nature et la quantité des différents composés phosphatés organiques ou inorganiques contenus dans les PRO. Frossard *et al.* (2002) ont mis en évidence la présence d'une gamme de phosphates de calcium peu solubles (Tableau 4) et cristallisés tels que des apatites ou des phosphates calciques amorphes dans des composts urbains suisses issus de déchets solides de cuisine et de jardin. C'est également le cas

dans des composts d'ordures ménagères (Grigatti *et al.* 2015) dans lesquels la présence de quantités importantes de calcium est susceptible de déplacer les équilibres chimiques vers la formation de phosphates de calcium de moins en moins solubles, réduisant ainsi la solubilité et la disponibilité du P du sol pour la nutrition des plantes. Hashimoto *et al.* (2014) ont également rapportés la présence d'hydroxyapatite dans des composts de litière de volaille induisant une baisse de solubilité en même temps qu'une augmentation de la fraction soluble aux acides forts. La RMN-31P met également en évidence la présence de formes de phosphore organique, comme le myo-inositol hexakisphosphate (phytate), dans des composts urbains (Frossard *et al.* 2002) et de litière de volaille (Hashimoto *et al.* 2014).

Tableau 4. Formule, solubilité dans l'eau et produit de solubilité des principales formes de phosphate de calcium (Dorozhkin, 2009). La solubilité représente la quantité maximale de produit que l'on peut dissoudre dans un solvant. Le produit de solubilité (Ks) est le produit des concentrations des ions présents à l'équilibre.

	Formule	pKs	Solubilité (g/L)
phosphate monocalcique monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.1	~18
phosphate bicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.6	~0.088
octacalcium phosphate	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97	~0.0081
tricalcium phosphate	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	29	~0.0025
Phosphate calcique amorphe	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	33	~0.0005
hydroxyapatite (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	117	~0.0003
fluoroapatite (FA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120	~0.0002

- Les propriétés physico-chimiques du sol qui reçoit les PRO
 La dissolution du P apatitique et des autres formes de phosphates de calcium peu solubles dans l'eau (phosphate tricalcique, phosphate octocalcique) dépend du pH du sol. Ainsi, l'utilisation du P des phosphates naturels par les plantes augmente significativement lorsque le pH baisse. L'utilisation de P apatitique, apporté sous forme de phosphate naturel, est de l'ordre du pourcent dans un sol carbonaté de pH=8.2 alors qu'elle est de plus de 80% dans des sols de pH inférieur à 5 (Morel and Fardeau 1990). L'écart de pH entre le sol de QualiAgro (pH=6.9) et le sol de PRO'Spective (pH=8.3) est un facteur qui pourrait donc expliquer les évolutions à la baisse de la solubilité du P des PRO dans PRO'Spective. En effet, les sols calcaires sont caractérisés par la présence de carbonates de calcium/magnésium qui imposent un pH élevé. Ces conditions sont propices à l'insolubilisation des P_{ions} sous forme de minéraux de plus en plus calciques. Arvieu (1980) en étudiant les réactions des P_{ions} en solution en présence de calcite a ainsi montré la succession des réactions chimiques qui conduisent à la formation de phosphate bicalcique, de phosphate octocalcique, phosphate tricalcique, voire de formes encore plus calciques de type apatitique (Tableau 4). Ces travaux et d'autres (Avnimelech 1980) permettent de penser que les P_{ions} des PRO libérés dans la solution du Calcosol peuvent s'engager dans un processus d'insolubilisation par formation de composés de plus en plus calciques et de moins en moins solubles. Dans ces conditions, c'est la phase avec la solubilité la plus faible, également inférieure à la solubilité du P du sol, qui contrôle la concentration des P_{ions} . Cependant on doit tenir compte du fait que les précipitations et les dissolutions d'une phase solide sont des réactions lentes et que les équilibres ne sont que rarement établis dans les sols cultivés.
- Les modifications de certaines propriétés physico-chimiques du sol (pH, teneur en C, CEC, teneur en calcium...) dues à l'épandage répété de PRO
 Le tableau 5 présentent les propriétés initiales des échantillons de terre de QualiAgro prélevés en 1998 juste avant la mise en place des traitements et celles mesurées à l'analyse après 7 épandages (13 années d'expérimentation). La teneur en oxyhydroxides de fer et d'aluminium, estimée par l'extraction à l'oxalate d'ammonium acide, reste inchangée à la fois entre les années d'échantillonnage et les traitements et n'est pas présentée dans ce tableau 5 bien que ces constituants jouent un rôle essentiel dans les réactions sol-solution des P_{ions} . Parmi les changements importants, on peut signaler en particulier le pH et la teneur en carbone organique du sol. La gamme des valeurs de pH varie de 6.7 dans **TEM** à 7.8 dans **BIOD** et la teneur en carbone organique est de 10.4 g kg⁻¹ dans **TEM** et passe à 15.6 g kg⁻¹ dans **DVB**.

La conséquence directe de ces modifications physico-chimiques est que la charge de la phase solide en P_{ions} susceptibles de passer et de réapprovisionner la solution varie entre les traitements. Nous avons déterminé et paramétré la dynamique du transfert sol-solution des P_{ions} en fonction du temps et de la concentration à l'aide la fonction cinétique de Freundlich, $P_r = v \times (C_p^w) \times (t^p)$ avec $P_r < \text{valeur limite}$ (Annexe 1A). A partir de cette caractérisation, nous avons calculé les quantités de P_{ions} transférées à l'interface solide-solution pour les mêmes conditions de durée de transfert et de concentration dans la solution. Les résultats sont présentés dans le tableau 6 pour l'essai QualiAgro en considérant la valeur de C_p égale à 0.5 mg P/L et des périodes de transfert de plus en plus en longues en partant de considérations sur les conditions de fonctionnement des racines et des systèmes racinaires (Fardeau 1993). Si nous avons choisi un autre niveau de C_p , les conclusions seraient similaires.

Tableau 5. Principales propriétés des sols échantillonnés en 1998 (avant le début de l'essai) et en 2011 (après 7 épandages de PRO) dans l'essai QualiAgro. Pour une année donnée, des lettres différentes indiquent une différence significative entre traitements.

Propriétés			TEM	DVB	OMR	BIOD	FUM
pH _{H2O}		1998	7.1	7.0	7.0	7.2	7.0
pH _{H2O}		2011	6.7 e	6.9 d	7.5 b	7.8 a	7.3 c
Corganique	g kg ⁻¹	1998	10.6	10.5	10.3	10.7	10.5
Corganique	g kg ⁻¹	2011	10.4 d	15.6 a	12.8 c	15.2 ab	14.4 b
CEC cobalthiexamine	cmol+ kg ⁻¹	1998	10.0 a	9.3 b	9.2 b	9.7 ab	9.6 ab
CEC cobalthiexamine	cmol+ kg ⁻¹	2011	8.4 b	10.1 a	9.9 ab	11.3 a	10.2 a
Ca échangeable	cmol+ kg ⁻¹	2011	8.5 a	7.9 b	7.8 b	8.3 ab	8.3 ab
Ca échangeable	cmol+ kg ⁻¹	2011	8.3 c	9.6 b	9.9 b	11.0 a	9.0 bc

Pour les mêmes conditions de durées de transfert de C_p , le tableau 6 montre que la quantité est plus élevée dans les sols ayant reçu des amendements organiques que dans le sol témoin. Les différents traitements se classent dans l'ordre suivant : **FUM**<**BIOD**<**OMR**<**DVB**. La variation absolue et relative de P_r entre les différents PRO et TEM augmente avec la durée de transfert. En considérant une durée de transfert d'un an, l'accroissement de P_r varie entre +20% et +65% pour respectivement **FUM** et **DVB**.

Les mêmes tendances, que celles relevées dans QualiAgro, sont également observées dans l'essai PRO'Spective. Seules deux propriétés du sol, la teneur en matière organique et la capacité d'échange cationique, sont significativement affectées par l'épandage répété de PRO à 170 kg N/ha tous les deux ans. Les variations de P_r par rapport au **TEM** entre les différents traitements sont présentées en annexe dans le Tableau 2A. Comme dans l'essai QualiAgro, il y a un gain significatif du transfert sol-solution des P_{ions} entre le sol **TEM** et les sols ayant reçu les différents PRO. En considérant une durée de transfert de un an et une valeur de C_p égale à 0.5 mg P/L, l'accroissement de P_r varie entre +18% et +62% pour respectivement **BIOD** et **BOUE**.

Tableau 6. Quantités (P_r) d'ions phosphate transférées entre les phases solide et liquide du sol. Les valeurs ont été calculées avec les paramètres du Tableau A1, une concentration de 0.5 mg P/L et des durées de transfert de plus en plus longues, 1 minute (1min), 1 jour, 3 mois et un an.

Traitement	C_p (mgP/L)	$P_r(1min)$	$P_r(1jour)$	$P_r(3mois)$	$P_r(1an)$
	mg P/L	mg P/kg	mg P/kg	mg P/kg	mg P/kg
TEM	0.5	6.5	31.7	66.6	114.9
DVB	0.5	7.8	45.5	103.7	189.9
BIOD	0.5	8.7	41.7	86.6	148.2
OMR	0.5	8.2	44.3	97.5	174.1
FUM	0.5	7.9	39.3	83.1	144.0

CONCLUSIONS

La concentration de la phase liquide du sol en P_{ions} et les quantités de P extrait par la méthode Olsen sont le résultat des interactions entre la solution et la phase solide du sol. La spéciation du P des produits, la précipitation et la diffusion à l'interface solide-solution des P_{ions} associés par adsorption et complexation à la phase solide du sol y jouent un rôle décisif. Les dynamiques différentes de la solubilité du P entre les traitements pour un sol donné, soit le Luvisol de QualiAgro soit le Calcosol de PRO'Spective, et entre les sols pour un traitement donné, le sol témoin ou les sols recevant les différents PRO, peuvent être expliquées par les effets combinés, indissociables et simultanés de :

- a. La spéciation du P dans les PRO. Par exemple, la présence de phosphates de calcium peu solubles de type apatitique dans certains PRO (**BIOD**) explique la baisse de solubilité (et donc de disponibilité) du P dans le sol carbonaté. Cette composante apatitique a la solubilité la plus faible et contrôle la concentration des P_{ions} dans la solution de sol.
- b. Les propriétés physicochimiques du sol. En effet, la solubilité des phosphates calciques de type apatitique varie en particulier avec le pH, la concentration en ions calcium et P_{ions} .
- c. Les modifications de la dynamique sol-solution des P_{ions} diffusibles suite aux épandages de PRO. Par exemple, à QualiAgro, la phase solide des sols amendés contient plus de P_{ions} susceptibles de réapprovisionner la solution sur des périodes longues que dans **TEM**. Cela est lié à des changements de propriétés physico-chimiques du sol (pH, teneur en MO, CEC...).

REMERCIEMENTS

QualiAgro et PRO'spective sont 2 sites du SOERE-PRO, réseau de sites au champ de longue durée dédiés à l'étude des effets d'apports répétés de PRO, et font partie de l'infrastructure nationale de Recherche ANAEE-France (Analyses et Expérimentations pour les Ecosystèmes), financée par l'ANR dans le cadre des programmes d'investissement d'avenir.

Le site QualiAgro fait l'objet d'un partenariat INRA-Veolia Recherche et Innovation.

La plateforme expérimentale PRO'Spective est un partenariat INRA-SMRA68-ARAA-UHA-ADEME-AERM-Veolia-SITEUCE-Arvalis-TerralyS-SEDE-COVED-SM4-Kronenbourg (2001-2015). Nos remerciements vont également à l'UE SEAV 0871 et au SMRA68 pour leur contribution aux échantillonnages de sols et PRO.

RÉFÉRENCES

- Arvieu, J.C. 1980. Réactions des phosphates minéraux en milieu calcaire : conséquences sur l'état et la solubilité du phosphore. Bull. A. F. E. S. 3, 179-189.
- Avnimelech A., 1980. Calcium-carbonate-phosphate surface complex in calcareous systems. Nature 290, 288-257.
- Barbier G., J.-C. Fardeau, P. Marini, 1971. Sur la diffusibilité des ions phosphate du sol. Ann. Agron., 22, 309-342.
- Dorozhkin S. V., 2009. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. Materials, 2, 399-498. doi:10.3390/ma2020399.
- Fardeau J.-C., 1993. Le phosphore biodisponible des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. Agronomie, 13, 317-331.
- Fardeau J.-C., C. Morel et R. Boniface, 1991. Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol: paramètres caractéristiques. Agronomie, 11, 787-797.
- Frossard E., P. Skrabal, S. Sinaj, F. Bangerter, O. Traore, 2002. Forms and exchangeability of inorganic phosphate in composted solid organic wastes. Nutr. Cycl. Agroecosys., 62, 103-113.
- Grigatti M., Boanini E., Cavani L, Ciavata C., Marzadori C. 2015. Phosphorus in digestate-based compost: chemical speciation and plant-availability. Waste Biomass Valor., 6, 481-493
- Hashimoto Y., Takamoto A., Kikkawa R., Murakami K., Yamaguchi N. 2014. Formations of hydroxyapatite and inositol hexakisphosphate in poultry litter during the composting period: sequential fractionation, P K-edge XANES and Solution ^{31}P NMR investigations. Environ. Sci. Technol., 48, 5486-5492.

- Houot S., Pons M.N., Pradel M., Caillaud M.A., Savini I., Tibi A. (éditeurs) 2014. Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier. Expertise scientifique collective, INRA-CNRS-Irstea.
- Montenach D. et S. Houot 2008. Conséquences de l'épandage de produits résiduaire organiques sur la qualité des sols et des produits récoltés. Expérimentation de longue du site de Colmar. Bilan des 5^{ème} et 6^{ème} campagnes 2005-2006. Rapport d'étape. 61 pages.
- Morel C., Ziadi N., Messiga A., Bélanger G., Denoroy P., Jeangros B., Jouany C., Fardeau J.-C., Mollier A., Parent L.-E., Proix N., Rabeharisoa L., Sinaj S., 2014. Modeling of P dynamics in contrasting agroecosystems using long-term field experiments. Canadian J. Soil Sci., 94, 377-387.
- Morel C. Schaub A., Valentin N., Houot S. 2013. Dynamics of plant-available phosphorus for 11 years in a French loamy soil amended with biological sewage sludge amended or not with lime. S4.02. In: 15th RAMIRAN. Recycling of organic residues for agriculture: from waste management to ecosystem services, Versailles, France, 3-5 June 2013.
- Morel C., H. Tunney, D. Plénet and S. Pellerin, 2000. Transfer of phosphate ion between soil and solution. Perspectives in soil testing. J. Environ. Qual., 29, 50-59.
- Morel C. and J.C. Fardeau, 1990. Agronomical evaluation of phosphate fertilizer as a nutrient source of phosphorus for crops: isotopic procedure. Fertilizer Research, 24, 115-122.
- Messiga A.J., Ziadi N., Mollier A., Parent L.-E., Schneider A., Morel C. 2015. Process-based mass-balance modeling of soil phosphorus availability: testing different scenarios in a long-term maize monoculture. Geoderma, 243-244, 41-49.
- Sigg L., Behra P., Stumm W. 2000. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3^{ème} édition. Dunod Paris. 567 pages.
- Stroia C., Jouany C., Morel C. 2011. Nitrogen fertilization effects on grassland soil acidification: consequences on diffusive phosphorus ions. Soil Sci. Soc. Am. J., 75, 112-120.

ANNEXES

Tableau A1. Paramètres de la fonction ($P_r = v C_p^w t^p$) décrivant la dynamique du transfert (P_r , mg P/kg) des ions orthophosphate entre les phases solide et liquide de terre en suspension en fonction de la concentration (C_p , mg P/L) des ions phosphate en solution et de la durée du transfert (t , min). Obs. est le nombre d'observations expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres par régression non linéaire: QualiAgro= [(4 blocs)×(5 à 8 apports de P-KH₂PO₄)×(3 durées de dilution isotopique)]; PRO'Spective= [(4 blocs)×(2 répétitions)×(5 apports)×(3 durées de dilution isotopique)].

Essai	Traitement	v	w	p	Obs.
QualiAgro-2011	TEM	8.2 (0.7)	0.33 (0.03)	0.22 (0.02)	71
QualiAgro-2011	DVB	10.0 (0.7)	0.35 (0.03)	0.24 (0.02)	91
QualiAgro-2011	OMR	10.2 (0.9)	0.32 (0.03)	0.23 (0.02)	72
QualiAgro-2011	BIOD	11.0 (0.7)	0.34 (0.03)	0.22 (0.01)	70
QualiAgro-2011	FUM	9.8 (0.9)	0.31 (0.04)	0.22 (0.01)	77
PRO'Spective-2012	BIOD	12.0 (0.3)	0.52 (0.01)	0.17 (0.01)	120
PRO'Spective-2012	BOUE	10.8 (0.4)	0.43 (0.02)	0.19 (0.01)	119
PRO'Spective-2012	DVB	10.6 (0.3)	0.46 (0.01)	0.19 (0.01)	119
PRO'Spective-2012	FUM	8.6 (0.4)	0.45 (0.02)	0.19 (0.01)	105
PRO'Spective-2012	FUMC	9.2 (0.4)	0.47 (0.02)	0.19 (0.01)	119
PRO'Spective-2012	TEM	12.9 (0.5)	0.56 (0.02)	0.15 (0.01)	104

Tableau A2. Quantités (P_r , mg P/kg) d'ions phosphate transférées entre les phases solide et liquide du sol. Les valeurs ont été calculées avec les paramètres du Tableau A1, une concentration de 0.5 mg P/L et des durées de transfert de plus en plus longues de 1 jour, 3 mois et un an.

Traitements	C_p mg P/L	$P_r(1j)$ mg P/kg	$P_r(3mois)$ mg P/kg	$P_r(1an)$ mg P/kg
TEM	0.5	26.3	51.8	64.0
DVB	0.5	30.5	71.7	93.6
BOUE	0.5	32.9	78.7	103.3
BIOD	0.5	28.2	59.7	75.5
FUMC	0.5	25.6	59.2	76.8
FUM	0.5	26.0	62.2	81.6