

La rétention du phosphore dans les sols:  
principe d'étude, modélisation, mécanismes  
et compartiments du sol impliqués.

L'institut  
français  
de recherche  
scientifique  
pour le  
développement  
en coopération

ORSTOM

CENTRE DE NOUMÉA

# DOCUMENTS SCIENTIFIQUES et TECHNIQUES



l'Institut  
français  
de recherche  
scientifique  
pour le  
développement  
en coopération

Publication éditée par :

Centre ORSTOM de Nouméa  
BP A5, 98845 Nouméa Cédex  
Nouvelle-Calédonie  
Téléphone : (687) 26 10 00  
Fax : (687) 26 43 26  
Telex : (687) 3193 NM

L'ORSTOM propose des programmes regroupés en départements pluridisciplinaires :

- I TOA Terre Océan Atmosphère
- II DEC Eaux Continentales
- III MAA Milieux Activités Agricoles
- IV DES Santé
- V SUD Société, Urbanisation, Développement

**Modèle de référence bibliographique à cette revue :**

Dupont J., 1995. Les sols ferrallitiques du sud. ORSTOM Nouméa, *Doc. Sci., Tech.* III 6, 58 p.

---

ISSN 1245 - 222X

Numéro III3 - Novembre 1997

Copyright © ORSTOM 1997,

Distribué pour le Pacifique par le Centre de Nouméa.

---

**Mots clés :**

BIBLIOGRAPHIE; SYNTHÈSE; SOL; RÉTENTION DU PHOSPHORE; ADSORPTION; DÉSORATION; MODÉLISATION;  
OXYDE DE FER; OXYDE D'ALUMINIUM; APPLICATION AGRONOMIQUE.

**La rétention du phosphore dans les sols:  
principes d'étude, modélisation, mécanismes  
et compartiments du sol impliqués.**

Igor DUBUS



**La rétention du phosphore dans les sols:  
principes d'étude, modélisation, mécanismes  
et compartiments du sol impliqués.**

Igor DUBUS  
Juillet 1997

## Sommaire

<b>AVANT-PROPOS / REMERCIEMENTS</b>	<b>7</b>
<b>RESUMÉ / ABSTRACT</b>	<b>9</b>
<b>I. ÉTUDE AU LABORATOIRE DE LA RÉTENTION DE MOLÉCULES DANS LES SOLS : PRINCIPES ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE LABORATOIRE</b>	<b>11</b>
1. Démarche expérimentale .....	12
2. Expériences menées dans le domaine de la rétention des molécules dans les sols .....	14
3. Influence des paramètres de laboratoire sur la rétention du phosphore .....	17
<b>II. LA MODÉLISATION DE L'ADSORPTION ET SES INDICES DESCRIPTIFS</b>	<b>21</b>
1. La modélisation des isothermes d'adsorption .....	21
2. La modélisation des cinétiques d'adsorption .....	27
3. La modélisation des isothermes de désorption .....	28
4. Le modèle de Bowden et al .....	28
5. La définition d'indices liés à la rétention du phosphore .....	29
<b>III. LES OXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM : DESCRIPTION ET RÔLE DANS L'ADSORPTION DES ANIONS ORTHOPHOSPHATE</b>	<b>33</b>
1. Présentation des oxydes de fer et d'aluminium .....	33
2. Description de la charge des oxydes .....	34
3. Description de la surface des oxydes et de l'interface solide-liquide .....	37
4. Les mécanismes et réactions impliqués dans l'absorption des anions orthophosphate .....	38
<b>IV. COMPARTIMENTS DU SOL IMPLIQUÉS DANS LA RÉTENTION DU PHOSPHORE ET RAISONNEMENT DES APPORTS PHOSPHATÉS</b>	<b>43</b>
1. Les compartiments du sol impliqués dans la rétention du phosphore .....	43
2. Apports de phosphore : amélioration de leur efficacité et risques engendrés .....	48
<b>RÉFÉRENCES CITÉES</b>	<b>53</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>75</b>



## Avant-propos et remerciements

Les pages qui suivent résultent d'un travail de synthèse bibliographique portant sur la rétention du phosphore dans les sols, que j'ai mené durant l'année 1996 dans le cadre de mon Volontariat à l'Aide Technique, au sein du Laboratoire d'Agropédologie de l'ORSTOM Nouméa.

Une synthèse bibliographique est un cliché des travaux ayant déjà été publiés sur le sujet étudié. Un tel travail ne peut être exhaustif et doit être constamment remis à jour en fonction des nouvelles publications. Faute de temps, je n'ai pas pu apporter d'illustrations à ce document et approfondir certains domaines, qui mériteraient sans doute d'être complétés dans le texte. Mon objectif était avant tout d'établir un document pouvant servir de guide pour la recherche de références concernant l'adsorption du phosphore, plus que de construire une synthèse précise et complète sur le sujet. Ce rapport est donc avant tout un document de travail.

Je tiens à remercier B.Bonzon, Responsable du Laboratoire d'Agropédologie, et T.Becquer, Chargé de Recherche dans ce même laboratoire, pour m'avoir laissé une libre orientation dans la conduite de mon travail sur l'étude de la fixation du phosphore dans les sols oxydiques de Nouvelle Calédonie. Cela m'a permis de travailler très tôt à une synthèse bibliographique sur l'adsorption du phosphore, qui s'imposait par la masse considérable de littérature sur le sujet.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux personnes qui ont bien voulu relire ce document. Que soient donc ici remerciés les Professeurs Calvet<sup>1</sup> et Herbillon<sup>2</sup>, le Docteur Becquer<sup>3</sup>, ainsi que M. Bonzon<sup>3</sup>, pour leur contribution à ce travail. Je tiens particulièrement à adresser mes sincères remerciements à Thierry Becquer pour ses encouragements, son aide dans les contacts avec les relecteurs, ses relectures et la prise en charge des mises en page et impression finales.

Igor Dubus<sup>4</sup>,  
Juillet 1997.

<sup>1</sup> INRA Grignon, Unité de Science du Sol, 78850 Thiverval-Grignon, France.

<sup>2</sup> CPB Nancy, BP 5, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

<sup>3</sup> ORSTOM, Laboratoire d'Agropédologie, BP A5, Nouméa, Nouvelle Calédonie.

<sup>4</sup> Adresse permanente : 14, rue de la Vallée, 53240 Saint Jean sur Mayenne, France.





## Résumé

Ce document est une synthèse bibliographique sur l'étude de la rétention du phosphore dans les sols.

Dans un premier temps sont rappelés les principes d'étude au laboratoire des phénomènes de sorption dans les sols, ainsi que les expériences les plus couramment menées. Les principaux facteurs de laboratoire susceptibles d'influencer les résultats (température, durée de l'expérience, etc) sont présentés.

La seconde partie s'intéresse aux différentes modélisations appliquées aux résultats des expériences. De complexité variée, elles permettent de définir des indices simples caractérisant la rétention des molécules.

Le troisième volet de ce document concerne les oxydes de fer et d'aluminium, qui jouent un rôle majeur dans la rétention des anions orthophosphate dans les sols. Après un rappel des propriétés singulières des sesquioxydes, les mécanismes d'adsorption sur ces surfaces à charge variable sont explicités.

Dans la dernière partie sont présentés les compartiments du sol qui sont concernés par la rétention du phosphore, à savoir les sesquioxydes, les minéraux argileux, le carbonate de calcium, ainsi que les facteurs déterminants que sont la matière organique et le pH. Enfin, on s'intéresse aux différentes stratégies utilisées pour tenter d'éviter une fixation irrémédiable du phosphore sur les particules de sol, et donc d'améliorer son efficacité vis-à-vis des plantes.

## Abstract

This document is a review on phosphate sorption in soils. Its first part concerns the basic principles on which the sorption is investigated, and the most commonly carried out experiments. The influence of important experimental factors, such as temperature or experiment duration, are also presented.

The second part of the document deals with the modelling of sorption results. Varied models usually lead to simple sorption indices which are representative of sorption extent or intensity.

The next part presents iron and aluminium oxides and their properties. These soil components are indeed the main phosphate sorption surfaces. Adsorption and desorption mechanisms on these variable charge surfaces are detailed.

Finally, the fourth part of the manuscript presents the nature of the relations that are usually found between P sorption indices and soil properties, and the influence of organic matter and pH on P sorption. On a more applied viewpoint, the relevance of the different agronomical strategies that are applied to avoid P irreversible bonding on soil particles, is discussed.



# ÉTUDE AU LABORATOIRE DE LA RÉTENTION DE MOLÉCULES DANS LES SOLS : PRINCIPES ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE LABORATOIRE

Le principal atout de l'expérimentation au laboratoire face aux expérimentations en serre ou au champ est de permettre l'étude des phénomènes en s'affranchissant des variabilités climatiques (précipitations, températures), qui sont source de grande variabilité. L'étude des transferts de molécules dans les sols n'échappe pas à cette règle : alors que les modélisations de transfert dans des conditions de laboratoire contrôlées donnent satisfaction mais au prix d'une certaine artificialisation, la modélisation de transfert au champ se heurte à une grande variabilité intrinsèque.

L'étude des phénomènes de transfert de molécules dans les sols est d'un double intérêt : d'un point de vue agronomique, elle permet de connaître la disponibilité des éléments fertilisants pour le couvert végétal ; d'un point de vue plus environnementaliste, elle permet d'estimer les risques de pollution par les éléments inorganiques (engrais, métaux lourds) ou organiques (pesticides et autres molécules de synthèse). Le phénomène de transfert regroupe d'une part le passage de la solution du sol à travers une matrice poreuse (transfert *strico senso*) et d'autre part la rétention qui correspond aux interactions physico-chimiques entre la solution et la matrice poreuse. Les phénomènes de rétention jouent un rôle important au sein des phénomènes de transfert, puisqu'ils influent notablement sur la mobilité d'un élément dans un sol (Johnson et Farmer, 1993), sur sa biodisponibilité et donc sur sa dégradation.

Dans le cas d'espèces chimiques en solution, la rétention se définit comme le passage d'une espèce chimique d'une phase liquide à une phase solide, sans préjuger des phénomènes impliqués. La rétention est généralement due à différents phénomènes qui sont :

- l'adsorption, définie comme le passage d'un soluté d'une phase liquide à une phase solide, qui entraîne son accumulation à l'interface solide-liquide (Calvet, 1989). La désorption se définit alors comme le phénomène inverse.

- la précipitation,
- la fixation chimique, dans le cas des molécules organiques, qui consiste en la formation de liaisons covalentes entre les molécules organiques et les constituants organiques des adsorbants (Andreux et al., 1992).

- la diffusion intra-agrégats,
- l'absorption par des micro-organismes.

L'adsorption se distingue de la précipitation par le fait qu'il n'y a pas développement d'une structure tridimensionnelle (néoformation de minéraux plus ou moins cristallisés) à la surface des entités du sol impliquées (Sposito, 1984).

## 1. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

L'étude de la rétention de molécules en laboratoire peut se faire par deux types d'expériences complémentaires mais qui sont souvent menées exclusivement : expériences sur des colonnes de sol et expériences avec des suspensions ("en batch"). Bien que les études portant sur la rétention des molécules soient très nombreuses, il n'existe pas à notre connaissance de méthode standard, ni pour les expériences sur colonnes, ni pour celles en suspension. Par ailleurs, ces méthodes n'ont été que rarement comparées, bien qu'elles produisent toutes les deux des données sur la rétention de molécules.

### 1.1. Principe des expériences sur des colonnes de sol

Une solution de la molécule à étudier est appliquée au sommet d'une colonne de sol et percole à un certain débit à travers la colonne. On procède régulièrement à une analyse du filtrat pour déterminer la quantité de molécule qui a percolé. L'expérience peut être menée soit sur une colonne de sol qui aura été prélevée à l'aide d'un cylindre, soit sur un sol remanié.

La quantité de produit retenue par le sol est calculée par différence entre la quantité initiale apportée au sol et la quantité récupérée dans les filtrats. L'analyse des courbes de concentrations obtenues pour la molécule étudiée, comparativement à celles obtenues pour l'eau, permet de calculer l'effet retard induit par la rétention de la molécule le long de la colonne. Cette technique repose sur l'hypothèse que les molécules non retrouvées dans les lixiviats sont adsorbées sur le sol. Cette hypothèse doit être confirmée par l'établissement d'un bilan de molécules. On réalise à cet effet une extraction des molécules de la colonne de sol à la fin de l'expérimentation.

### 1.2. Principe des expériences en suspension ("en batch")

Une solution de la molécule à étudier est mise en contact avec une faible quantité de sol et agitée. Au bout d'une durée prédéterminée d'agitation, l'ensemble est centrifugé et le surnageant est récupéré afin de procéder au dosage de la molécule. On détermine ainsi la concentration de la molécule à l'équilibre ( $C_e$ ) dans le surnageant de centrifugation. La quantité de produit adsorbé par unité de masse de sol ( $X$ ) est calculée par différence entre la concentration initiale ( $C_o$ ) et la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ). L'hypothèse sous-jacente est que la disparition de la molécule de la solution est due à sa rétention sur le sol. On néglige les phénomènes éventuels de dégradation, volatilisation, précipitation et adsorption sur les parois des tubes. La quantité de produit fixé sur le sol s'obtient par la relation :

$$X = \frac{(C_o - C_e) * V}{M}$$

où  $V$  est le volume de solution et  $M$  la masse de sol.

Les conditions expérimentales varient suivant les molécules étudiées et les auteurs. Nous reviendrons dans un prochain paragraphe sur l'influence sur les résultats d'expériences en suspension de quelques paramètres de laboratoire contrôlables tels que les concentrations utilisées, la durée d'agitation, le rapport sol/solution, la composition ionique du milieu, la température.

Dans le cas particulier du phosphore, le dosage du phosphore en solution est généralement réalisé par la méthode de Murphy et Riley (1962), basée sur le dosage colorimétrique du complexe phosphomolybdate, sauf lorsque d'éventuelles complexations du molybdate par d'autres molécules que les anions orthophosphate peuvent intervenir. Wolf et Baker (1990) ont proposé

une méthode alternative dans le cas d'extractions à l'oxalate d'ammonium.

L'importance des phénomènes biologiques ou chimiques de dégradation dans le cas de molécules organiques nécessite souvent de prendre des précautions dans la conservation des échantillons avant dosage.

### 1.3. Intérêts comparés des deux types d'expériences

Les avantages des expériences sur colonnes sont d'une part la conduite d'expériences dans des conditions pas trop éloignées de celles du champ (prise en compte de la porosité du sol, immobilité de la phase solide par rapport à la phase liquide), ratio sol/solution élevé et d'autre part, l'obtention de cinétiques de rétention. Les inconvénients de cette méthode sont une moins bonne répétabilité que celle obtenue pour les expériences en suspension, l'utilisation de débits plus importants que ceux observés au champ, la difficulté de prise en compte des phénomènes de bordure, la non conservation de la structure du sol, une possibilité de modifications physico-chimiques (engorgement en fond de colonne par exemple), et la lourdeur de l'expérience.

Au contraire des expériences sur colonne, les expériences en suspension sont des expériences rapides qui ne requièrent qu'une faible quantité de sol et qui présentent une bonne répétabilité. Les conditions sont toutefois très différentes des conditions rencontrés *in situ*.

L'expérimentation en suspension est de très loin la méthode la plus utilisée pour étudier l'adsorption de molécules dans les sols (Johnson et Farmer, 1993). Néanmoins, de nombreux auteurs s'interrogent sur la pertinence de l'utilisation de données provenant d'expériences en suspension, donc d'un système thermodynamique fermé, dans les modèles prédictifs ouverts des transferts de solutés au champ (Persaud et al., 1983 ; Hodges et Johnson, 1987 ; Miller et al., 1989).

Les résultats de comparaison des données obtenues par les deux méthodes montrent que l'expérimentation en suspension conduit généralement à des valeurs d'adsorption supérieures aux valeurs obtenues par expérimentation sur colonnes (Hodges et Johnson, 1987 ; Theis et al., 1988), sauf dans le cas de percolations importantes sur colonnes (Akratanakul et al., 1983). La raison la plus couramment avancée pour expliquer cet écart est la stabilité de composition chimique de la solution percolante des expériences sur colonnes. Dans le cas des expériences en suspension, la concentration en éléments adsorbés diminue mais celle en ions désorbés n'augmente pas dans les mêmes proportions (Sparks, 1986). Les conditions expérimentales jouent par ailleurs un rôle sur les valeurs obtenues (Miller et al., 1989) : l'adsorption d'anions orthophosphate sur une goéthite par une expérience sur colonne est par exemple d'autant plus élevée que le débit injecté dans la colonne est élevé (Miller et al., 1989).

La seconde cause de cet écart résiderait dans la différence de ratios sol/solution (on les estime à 1:1 pour une colonne de sol, tandis qu'ils peuvent varier de 1:5 à 1:500 pour les expériences en suspension) . Ce rapport affecte en effet les valeurs d'adsorption obtenues en suspension (Larsen et Widdowson, 1964 ; Murali et Aylmore, 1983). Hope et Syers (1976) ont montré que l'équilibre est plus rapidement atteint dans les expériences en suspension pour de forts rapports sol/solution mais qu'en définitive, l'équilibre est identique. Ce point est confirmé par les travaux de Sparks (Sparks et Reichcigl, 1982 ; Carski et Sparks, 1985 ; Sparks, 1986) qui montrent par ailleurs que les vitesses d'adsorption sont plus importantes dans le cas d'expériences en suspension mais que l'équilibre atteint dans les cas d'expériences en suspension et sur colonnes est identique. La différence de vitesse d'adsorption est due à la moins bonne accessibilité des sites d'adsorption dans le cas des expériences sur colonnes, et à une vitesse de diffusion des anions orthophosphate dans la matrice du sol très faible. Miller et al. (1989) ont suggéré que la différence suspension/colonne pourrait s'estomper avec la diminution du rapport sol/solution.

## 2. EXPÉRIENCES MENÉES DANS LE DOMAINE DE LA RÉTENTION DES MOLÉCULES DANS LES SOLS

L'étude de la rétention de molécules dans les sols, qu'elles soient organiques ou inorganiques, passe généralement par la caractérisation de la rétention à l'aide d'expériences qui sont menées "classiquement" (cinétique de rétention, isothermes d'adsorption, de désorption). Des expériences plus ciblées suivant le type de molécule et les résultats obtenus dans ces premières caractérisations s'appliquent ensuite (variations de l'adsorption en fonction du pH, traitement des échantillons par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, par exemple). Nous nous limiterons ici volontairement aux expériences classiques menées sur les ions inorganiques.

### 2.1. Cinétique d'adsorption

Cette expérience consiste dans le suivi de l'adsorption et/ou de la désorption au cours du temps. C'est un préalable à l'étude des phénomènes d'équilibre. Les réactions entre les molécules et les particules adsorbantes n'étant pas instantanées, ce type d'expérience peut permettre de déterminer la durée minimale d'agitation des expériences d'adsorption et de désorption permettant d'atteindre un équilibre (Barrow, 1978 ; White, 1980 ; Lopez et al., 1990). Les valeurs de 18 et de 24h sont généralement retenues par commodité pour conduire les expériences, dans le cas où il a été montré que l'équilibre est atteint pour ces durées d'agitation.

### 2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre la quantité de produit fixée sur le sol (X) et la quantité de produit en solution à l'équilibre (C). Dans la pratique, l'expérience consiste à déterminer ces deux variables pour des concentrations initiales C<sub>0</sub> différentes. L'établissement d'une isotherme d'adsorption repose sur l'observation de la disparition d'une molécule en solution.

On distingue 4 types d'isothermes en fonction de leur allure (Giles et al., 1960 ; Giles et al., 1974), qui peuvent dans certains cas apporter des informations sur les mécanismes d'adsorption (Sposito, 1984 ; Calvet, 1989). L'allure des isothermes dépend de facteurs tels que l'affinité relative du soluté et du solvant pour la surface solide, le nombre de sites disponibles pour l'adsorption, ou l'interaction entre les molécules adsorbées (Muljadi et al., 1966).

- *les isothermes de type S* se rencontrent lorsque l'adsorption devient plus aisée au fur et à mesure que la concentration en solution augmente. On considère par ailleurs que le type S traduit une forte compétition entre les molécules d'eau et la molécule étudiée pour les sites d'adsorption.

- *les isothermes de type L* correspondent à une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption lorsque la concentration en solution augmente. La forme de type L indique une plus grande affinité pour les surfaces adsorbantes de la molécule que pour les molécules d'eau de solvation. Ce type d'isothermes est observé pour de nombreuses molécules.

- *les isothermes de type H* sont un cas particulier des isothermes de type L. Elles sont observées quand la surface adsorbante possède une grande affinité pour la molécule adsorbée et quand une saturation des sites d'adsorption est observée pour les faibles concentrations en solution (Weber et Miller, 1989).

- *les isothermes de type C* indiquent une proportionnalité de répartition de la molécule

entre les phases solide et liquide. Elles sont généralement observées dans le cas de composés organiques hydrophobes sur des matières organiques.

La quantité de phosphore adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en solution (pente des isothermes positive) mais le pourcentage de phosphore adsorbé ( $P_{\text{ads}}/P_{\text{ini}} \cdot 100$ ) diminue avec cette même concentration initiale. Pour des concentrations faibles, les sites d'adsorption facilement accessibles et libres sont immédiatement occupés, tandis que pour des concentrations plus fortes, les anions orthophosphate se fixent sur des sites plus difficiles d'accès, moins nombreux (Doula et al., 1996).

Les isothermes d'adsorption sont fréquemment établies dans les études de rétention et peuvent être décrites par différents modèles. On peut dès lors caractériser l'adsorption par un faible nombre de paramètres. Ceci est intéressant pour comparer des sols entre eux, pour interpoler des observations, et pour identifier des types de mécanismes donnant des courbes d'une certaine allure (Barrow, 1990).

L'expression "isotherme d'adsorption" a été critiquée puisque ce terme ne s'applique que dans le cas où l'adsorption dépend uniquement de la température et des concentrations (des pressions partielles pour les gaz) (Hayward et Trapnell, 1964). Dans la pratique, les expériences menées dépendent de nombreux paramètres (§ 3.) et une expérience menée à température constante n'est pas complètement décrite par la connaissance de la relation entre l'adsorption et les concentrations à l'équilibre. Certains auteurs ont suggéré de remplacer le terme d'isotherme d'adsorption par le terme de graphique Q/I (Quantité/Intensité), la quantité désignant la quantité de phosphore sur la phase solide et l'intensité la concentration de phosphore en solution (Barrow, 1978). Par ailleurs, la restriction des phénomènes englobés par la construction d'isothermes aux seuls phénomènes d'adsorption est abusive car il est difficile de distinguer véritable adsorption et précipitation (Veith et Sposito, 1977) à l'aide de ces courbes. Il faudrait donc en toute rigueur parler de sorption (Sibbesen, 1981).

### **2.3. Détermination du coefficient d'adsorption pour une concentration initiale unique**

Les isothermes d'adsorption apportent de précieuses informations sur l'adsorption de molécules mais nécessitent de mettre en place des expériences assez lourdes en termes de matériel et de personnel. Certains auteurs préfèrent dès lors étudier l'adsorption en se limitant à une seule concentration initiale : on obtient ainsi une quantité de molécule adsorbée et une concentration à l'équilibre pour une concentration initiale  $C_0$ . La variable généralement utilisée pour exploiter les résultats est le rapport de ces deux données, généralement notée  $K_d$ , qui exprime une quantité de molécule adsorbée par unité de masse de sol, c'est-à-dire le coefficient de distribution entre le sol et la solution.

Etant donné que l'allure des isothermes est généralement similaire pour les sols d'une région donnée, l'adsorption mesurée à une concentration donnée est corrélée avec l'adsorption mesurée à une autre concentration (Ozanne et Shaw, 1967).

### **2.4. Influence du pH sur l'adsorption**

Les sols voient généralement leurs propriétés modifiées en fonction de leur pH. De la même façon, certaines molécules (ions pluriacides, molécules ionisables) présentent des formes différentes selon le pH de la solution dans laquelle elles se trouvent. Il est donc intéressant



d'étudier les variations de l'adsorption de telles molécules en fonction du pH. On modifie à cet effet le pH des suspensions de sols par ajout d'un acide fort ou d'une base forte.

## 2.5. Isothermes de désorption

La désorption se traduit par la capacité d'une surface adsorbante à libérer en solution une molécule adsorbée. Son étude est primordiale puisqu'au même titre que l'adsorption, elle régit les phénomènes de transport, de biodisponibilité et de dégradation de molécules. Les désorptions sont couramment réalisées par retrait du surnageant de centrifugation après une expérience d'adsorption et remplacement de ce surnageant par une solution vierge de la molécule considérée. Il y a donc passage de la molécule de la phase adsorbée vers la phase liquide. Le remplacement des surnageants est réalisé plusieurs fois. On constate couramment un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption, correspondant au phénomène d'hystérésis. Ce décalage, qui traduit la non réversibilité de l'adsorption, serait l'indice d'une modification des interactions phase solide-molécule qui aboutirait à une plus grande affinité de cette molécule pour la surface (Barrow, 1983 ; Bolan et al., 1985). Cette méthode de désorption par remplacement du surnageant est la plus simple et largement utilisée (Barrow, 1983) mais n'extrait toutefois qu'une faible part du phosphore initialement présent dans un sol (Freese et al., 1995).

D'autres méthodes peuvent être utilisées afin d'étudier la désorption d'une molécule. Dans le cas particulier du phosphore :

- Il est possible de faire percoler une solution vierge de phosphore à travers une colonne de sol (Sawhney, 1977 ; Miller, 1979 ; Stuanes et Enfield, 1984 ; Nagpal, 1986 ; Van der Zee et Gjaltema, 1992). Cette méthode difficile à mettre en oeuvre donne de très bons résultats sur les sols riches en phosphore mais de nombreux volumes poraux de percolation sont nécessaires pour des sols à faibles réserves en phosphore. Le système est par ailleurs coûteux et difficile à mettre en place, ce qui limite son utilisation pour un grand nombre de sols (Freese et al., 1995).

- Les résines échangeuses d'anions sont censées représenter un puits pour le phosphore. Un certain temps après la mise en contact, il suffit de séparer la résine du sol et de doser le phosphore fixé sur la résine. Les résines peuvent être utilisées in situ et permettent de définir des tests de biodisponibilité. De nombreuses études ont été menées avec cette technique (Amer et al., 1955 ; Cooke et Hislop, 1963 ; Bache et Ireland, 1980 ; Dalal, 1985 ; Sayin et al., 1990 ; Abrams et Jarell, 1992 ; Tran et al., 1992 ; Yang et Skogley, 1992), qui présente néanmoins les inconvénients suivants : la difficulté de séparer la résine du sol, l'adsorption/désorption non spécifique de différents anions, et l'incapacité de la résine à agir en pratique comme un puits pour le phosphore et donc à maintenir une concentration faible de phosphore en solution (Amer et al., 1955 ; Barrow et Shaw, 1977 ; Skogley et al., 1990). L'utilisation de membranes échangeuses d'anions a toutefois amélioré le premier point (Cooperband et Logan, 1994). La capacité des résines à fixer le phosphore dépend de sa forme chimique (Sibbesen, 1978 ; Bache et Ireland, 1980). Des résines saturées par des anions compensateurs différents se classent selon l'ordre croissant d'extraction du phosphore suivant : résine-Cl<sup>-</sup>, résine-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, résine-F<sup>-</sup>, et résine-OH<sup>-</sup> (Sen Tran et al., 1992). Ces mêmes auteurs ont constaté que les résines Cl et HCO<sub>3</sub> étaient les plus aptes à prédire l'absorption de phosphore et le rendement relatif d'orge cultivé sur 34 sols. L'utilisation de la forme bicarbonate induit une augmentation du pH de la solution du sol (Abrams et Jarrell, 1992). Dans le cas du nitrate, contrairement au phosphore, le choix de l'extractant influence les résultats (Schnabel, 1995).

- Le P<sub>i</sub> soil test a été proposé récemment pour déterminer le phosphore non irrémédiablement fixé sur les sols (Van der Zee et al., 1987 ; Menon et al., 1988 ; Sharpley, 1991 ; Bramley et Roe, 1993 ; Sharpley, 1993). Cette méthode utilise un papier filtre imprégné d'oxydes de fer et d'aluminium, et agirait comme un meilleur puits que les résines (Van der Zee et al.,

1987). L'utilisation de cette méthode est toutefois inappropriée pour les désorptions de longue durée car les "paper strips" se désagrègent pour des temps de désorption de quelques semaines et par ailleurs, il est difficile de séparer les papiers des particules fines de sol des échantillons, ce qui entraîne une surestimation des quantités désorbées (Whelan et al., 1994).

- Freese et al. (1995) ont récemment proposé une méthode à base d'une suspension de ferrihydrite enfermée dans une membrane de dialyse, permettant d'étudier la désorption à long terme.

### 3. INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE LABORATOIRE SUR LA RÉTENTION DU PHOSPHORE

*Notre propos concernait jusqu'ici la rétention des molécules, qu'elles soient organiques ou inorganiques, ionisées ou non. Notre attention se portera désormais sur l'étude de l'adsorption des anions orthophosphate, molécules inorganiques ionisées.*

Les conditions expérimentales d'étude de la rétention de molécules n'étant pas normalisées, chaque laboratoire utilise des procédures d'étude différentes. La non-identité des protocoles expérimentaux amènent des résultats variables pour un même sol et une même molécule, et des difficultés pour la comparaison de résultats (Ryden et Syers, 1975). Les facteurs influençant les résultats sont très nombreux : la température et la durée de contact entre le sol et la solution, la méthode d'agitation, le rapport sol:solution, la nature et la concentration de l'électrolyte de fond, l'humidité du sol avant la mise en présence de la solution, les additions de phosphate passées et la nature des ions adsorbés sur les surfaces adsorbantes (Barrow, 1978).

#### 3.1. Influence de la durée d'agitation

Les réactions entre le phosphore et le sol se poursuivent après des mois de mise en contact mais à une vitesse de plus en plus faible (Munns et Fox, 1976 ; Parfitt, 1977 ; Andersen et al., 1985 ; Doula et al., 1996). Elles ne semblent pas atteindre un équilibre. Ces réactions lentes sont à l'origine d'une perte de disponibilité du phosphore pour les plantes (Boyer, 1982). On constate généralement que l'adsorption des anions orthophosphate se réalise en deux étapes : une rapide, qu'il est possible de décrire par des expériences en suspension, et une plus lente, qui est à l'origine de la non-atteinte d'un équilibre (Hsu, 1964 ; Larsen, 1967 ; Kuo et Lotse, 1973 ; Van der Zee et Van Riemsdijk, 1986 ; Torrent, 1987 ; Barrow, 1990). Le choix de la durée d'agitation est raisonné de telle façon que les analyses tiennent compte de l'adsorption rapide sans trop inclure d'adsorption lente (Helyar et al., 1976).

La seconde phase de l'adsorption correspond à une cinétique de premier ordre (Chen et al., 1973). Giles et al. (1974) attribue cette non-atteinte d'un équilibre à une diffusion de la molécule adsorbée dans la microporosité du sorbant, mais Naono et al. (1987) ont constaté le phénomène sur une goethite synthétique, très peu microporeuse. Kunnishi et Taylor (1975) ont estimé la part de la fixation due à l'adsorption et à la diffusion. Kuo et Lotse (1974) expliquent pour leur part la lente adsorption progressive par une augmentation de la charge négative de surface avec l'adsorption, à une diminution de l'énergie d'adsorption, et par une augmentation des répulsions électrostatiques.

D'un point de vue pratique, la réalisation d'expériences en suspension sur l'adsorption

des anions orthophosphate devrait se baser sur une durée d'agitation de 48 à 96 h, puisqu'il y a une relative constance de la concentration de phosphore en solution à partir de ces durées pour des oxydes purs (Ainsworth et al., 1985 ; Sigg et Stumm, 1981). Selon Obihara et Russell (1972) et Lopez et al. (1990), un équilibre relatif serait atteint dans les sols au bout de 4 à 5 jours d'agitation. Il est possible d'estimer rapidement les valeurs d'équilibre théoriquement atteintes après des mois d'agitation. L'expérience consiste à suivre l'évolution de l'adsorption au cours du temps et à représenter les concentrations en solution en fonction de l'inverse du temps ( $\text{heure}^{-1}$ ). L'extrapolation des droites obtenues pour un temps infini donne la valeur théorique de la concentration en solution à l'équilibre.

Les pentes des isothermes d'adsorption de Freundlich dans la représentation logarithmique sont indépendantes du temps d'agitation (Fitter et Sutton, 1975 ; Kuo et Lotse, 1974). Enfin, même si les durées de contact sol/solution peuvent parfois sembler arbitraires, l'interprétation des résultats est toutefois intéressante (Barrow, 1978).

### **3.2. Influence du rapport sol/solution**

La comparaison de résultats d'adsorption du phosphore entre études suppose en premier lieu une vérification de l'identité du rapport sol/solution utilisé. De nombreux ratios ont été utilisés, de 1:1 (Hope et Syers, 1976) à 1:1000 (Ryden et al., 1972). La modification de ce rapport entraîne une modification de la concentration à l'équilibre en solution (Hope et Syers, 1976 ; Barrow et Shaw, 1979), qui peut être notamment due à des modifications des propriétés du solide.

Les résultats concernant l'influence du rapport sol/solution sont conflictuels : certains auteurs ont mis en évidence une augmentation de l'adsorption avec l'augmentation du rapport sol/solution (Hope et Syers, 1976), d'autres une diminution de l'adsorption (Barrow et al., 1965), et enfin, certains concluent à la non influence de ce paramètre (Kurtz et al., 1946).

Hope et Syers (1976) expliquent l'augmentation de l'adsorption avec le rapport sol/solution par une différence dans la vitesse d'atteinte de l'équilibre : à un temps  $t$  donné, les suspensions de sols qui ont les rapports sol/solution les plus forts sont plus proches de l'équilibre théorique, déterminable par extrapolation pour un temps d'agitation infini. Cette différence est particulièrement marquée pour les fortes concentrations en phosphore.

Barrow et Shaw (1979) ont montré par ailleurs que des rapports sol/solution différents n'entraînent des différences dans l'adsorption du phosphore que pour certains sols. En outre, certains modes d'agitation favoriseraient l'apparition de différences pour des rapports sol/solution variables. Selon ces auteurs, les rapports sol/solution n'ont une influence que si les sols sont susceptibles de se désagréger pendant l'agitation. Une plus forte agitation tendrait à disperser les particules de sol, augmentant ainsi la surface de réaction et favoriserait donc l'adsorption.

En théorie et à l'équilibre, l'adsorption du phosphore est donc indépendante du rapport sol/solution. Dans la pratique, étant donné que l'équilibre n'est jamais atteint dans les expériences en suspension, ce rapport joue un rôle sur l'adsorption.

### **3.3. Influence de la composition ionique du milieu**

Une augmentation des concentrations de sels de chlore ou de nitrate contenant du calcium, du magnésium, du sodium, du potassium ou de l'ammonium se traduit par une augmentation de l'adsorption des anions orthophosphate sur des suspensions de sol, d'oxydes ou d'argiles (Helyar et al., 1976 ; Eze et Loganathan, 1990).

Un apport de sels neutres à des suspensions de sol aboutit à une baisse du pH de ces suspensions, sauf dans le cas où les sols présentent une charge nette positive (Mekaru et Uehara,

1972). Cette acidité entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption des anions orthophosphate par des oxydes de fer et d'aluminium (Hingston et al., 1967).

Selon Helyar et al. (1976), l'adsorption d'anions orthophosphate sur une gibbsite est fortement affectée par l'ion calcium pour des concentrations à l'équilibre comprises entre 1 et 100  $\mu\text{mol/l}$  alors que la présence des ions sodium, potassium, et magnésium n'entraîne aucune conséquence sur l'adsorption, quelle que soit la concentration en phosphore utilisée. Ces auteurs postulent que l'augmentation de l'adsorption en présence de calcium est due à une complexation entre le calcium et les anions orthophosphate adsorbés qui réduit la répulsion entre les molécules d'anions orthophosphate. L'association avec les anions orthophosphate serait spécifique du calcium (Helyar et al., 1976).

Dans les sols, contrairement aux suspensions d'oxyde, tous les ions cités précédemment augmentent l'adsorption des anions orthophosphate sur la phase solide, selon l'ordre croissant Na, K, Mg, Ca (Helyar et al., 1976 ; Eze et Loganathan, 1990).

L'électrolyte de fond généralement utilisé dans la préparation de toutes les solutions utilisées dans les expériences en suspension est le chlorure de calcium 0,01M. L'utilisation de calcium minimise les phénomènes d'échanges de cations et le chlore n'a pas de propriétés de remplacement spécifiques pour cette concentration (Schoffield, 1955 ; Ryden et Syers, 1975). Le calcium est généralement l'anion majoritaire du complexe d'échange. D'autres électrolytes ont toutefois été utilisés : KCl (Mattson et al., 1950), NaCl (Syers et al., 1970), ou eau distillée (Woodruff et Kamprath, 1965). En fait, le calcium pourrait être adsorbé spécifiquement sur des oxydes métalliques (Breeuwsma et Lyklema, 1973) et augmenterait la charge positive de surface (Kinniburgh et al., 1975). Une concentration trop élevée en calcium peut en outre entraîner la précipitation de phosphates di- et octo-calciques.

Un certain nombre d'anions organiques ou inorganiques sont enfin capables d'entrer en compétition avec les anions orthophosphate pour les sites d'adsorption (Borggaard, 1983 ; Violante et al., 1991) et peuvent donc influencer sur les résultats des études d'adsorption en laboratoire dans le cas où il sont présents sur les particules de sol.

### **3.4. Influence de la température**

Le phosphore peut se trouver sous trois formes dans un sol : soit en solution, soit adsorbé à l'interface solide-liquide selon un équilibre, soit sous une troisième forme non-labile, où le phosphore est fortement retenu et non régi par un équilibre avec la solution du sol. La température affecte la répartition du phosphore selon ces trois formes. D'une manière générale, de nombreuses observations montrent qu'une élévation de température tend à diminuer la disponibilité du phosphore pour les plantes. La conservation d'échantillons séchés et stockés à l'air libre aboutit à une diminution de la disponibilité du phosphore (Bramley et al., 1992 ; Bolland et Barrow, 1996). Par contre, la congélation des échantillons, qu'ils soient humides ou secs avant le refroidissement, stoppe les réactions entre le sol et les anions orthophosphate (Bramley et al., 1992).

Bien qu'une température élevée augmente la vitesse de transfert du phosphore vers une forme fortement retenue (et donc baisse la concentration en solution), il semble que l'effet de la température sur l'équilibre sol-solution joue dans l'ordre inverse (augmentation de la concentration en solution). Ces deux phénomènes antagonistes se concurrencent. Dans le cas classique où le passage vers des formes insolubles est lent, une augmentation de température se traduit donc au final par une augmentation de la concentration du phosphore en solution.

Dans le cas où on procède à des désorptions de phosphore (par lixiviation, par extraction et remplacement de la solution, par simple dilution ou par résines échangeuses d'anions), la température augmente le taux de désorption.

Ces trois effets de la température (modification de l'équilibre sol-solution, vitesse de transfert du phosphore adsorbé vers des formes insolubles et vitesse de transfert du phosphore insoluble vers des formes adsorbées) sont difficilement dissociables par expérimentation (Barrow, 1974). L'adsorption des anions orthophosphate est endothermique (une augmentation de température résulte en une augmentation de l'adsorption), tandis que le phénomène d'adsorption est généralement exothermique (Muljadi et al., 1966 ; Barrow, 1979).

Sanyal et al. (1993) ont constaté que l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption restait assez faible. Ceci suggérerait que la sorption est contrôlée par des phénomènes de diffusion. Quand on met en contact une solution de phosphore et des particules de sol, le phosphore s'adsorbe, réduisant ainsi la concentration en phosphore de la solution immédiatement adjacente à la surface. Il y a donc création d'un gradient de concentration à travers le film d'eau entourant chaque particule. Les anions orthophosphate doivent alors diffuser dans cette couche pour rejoindre la surface adsorbante. Ce phénomène de diffusion est nécessairement plus lent que la réaction qui s'opère quand la molécule d'anion orthophosphate atteint la surface. La sorption serait donc globalement un phénomène contrôlé par une diffusion d'après Sanyal et al. (1993). A cette diffusion en solution s'ajouterait une diffusion à travers des structures solides (minéraux, matière organique).

La valeur d'énergie d'activation généralement relevée lors de l'adsorption est de 80 kJ mole<sup>-1</sup> (Barrow, 1990). Cette valeur signifie que la vitesse de réaction est multipliée par 3 pour chaque augmentation de 10°C. Il existe donc une possibilité de réduire considérablement les durées d'agitation tout en émettant des conclusions sur des durées plus longues (en travaillant à 60°C par exemple, une étude d'une semaine est équivalente à une étude d'un an). En outre, la valeur d'énergie d'activation nous indique que le phénomène limitant n'est pas la diffusion en solution, contrairement à ce qu'avancent Sanyal et al. (1993) car celle ci fait intervenir des énergies beaucoup plus faibles. En revanche, une diffusion solide à l'intérieur de particules avec une telle énergie pourrait être envisageable. L'énergie d'activation des désorptions est également de 80 kJ mole<sup>-1</sup>, ce qui souligne que l'étape limitante est la même que pour l'adsorption.

### **3.5. Influence d'apports phosphatés antérieurs**

Dans le cas d'un sol précédemment amendé par du phosphore, la pente des isothermes d'adsorption diminue (Barrow, 1974). Bache et Williams (1971) ont observé qu'une fertilisation préalable de phosphore entraîne un décalage des isothermes d'adsorption vers le bas. La prise en compte du phosphore initialement adsorbé déterminable par isotopie entraîne la superposition des courbes. Dans ce cas, on observe qu'un apport préalable de phosphore déplace les différents points d'équilibre sur la courbe, sans qu'elle soit modifiée : l'isotherme traduit donc dans cette représentation une caractéristique du sol tandis que la position sur l'isotherme dépend de l'historique de fertilisation. Lopez et al. (1990) ont pour leur part constaté une diminution de la pente des isothermes après l'application de superphosphates, bien qu'ils aient tenu compte du phosphore initialement présent dans le sol.

# LA MODÉLISATION DE L'ADSORPTION ET SES INDICES DESCRIPTIFS

## 1. La modélisation des isothermes d'adsorption

La description quantitative de l'interaction particules de sol-anions orthophosphate est particulièrement intéressante car elle peut permettre d'estimer les besoins du sol en matière de fertilisation phosphorique (Ozanne et Shaw, 1967), les quantités de phosphore pour un développement optimum de plantes (Fox et Kamprath, 1970 ; Holford et Mattingly, 1976) et l'efficacité d'un amendement (Barrow, 1978).

Les équations de Freundlich, Langmuir, et Tempkin sont souvent utilisées pour décrire les relations Quantité-Intensité entre les phases solide et liquide du sol (Olsen et Watanabe, 1957 ; Bache et Williams, 1971 ; Sanyal et De Datta, 1991). Ces modèles ne s'appliquent généralement que pour des gammes assez étroites de concentrations en phosphore (Syers et al., 1973 ; Holford et al., 1974 ; Fitter et Sutton, 1975).

Les principales motivations pour décrire les isothermes d'adsorption sont d'une part la volonté de disposer d'un nombre limité de paramètres permettant de décrire les caractéristiques d'adsorption d'un sol, sans qu'il soit nécessaire de se référer à une courbe (Barrow, 1978) et d'autre part, de comprendre la nature des phénomènes d'adsorption.

### 1.1. Le formalisme de Freundlich

C'est de loin le plus utilisé du fait de sa simplicité et de sa bonne adéquation aux données, mais également le plus ancien. L'équation a été utilisée pour la première fois pour le phosphore en 1916 par Russell et Prescott. C'est un modèle empirique dont les constantes n'ont aucune correspondance physique (Gunary, 1970 ; Holford et al., 1974 ; Olsen et Watanabe, 1957), bien qu'il soit possible de relier l'exposant de l'équation de Freundlich à différentes caractéristiques physico-chimiques du sol (Fitter et Sutton, 1975). Le modèle a été amélioré par adjonction d'un terme permettant de tenir compte du phosphore initialement adsorbé sur les particules de sol, sans qu'il soit fait appel à la technique du phosphore isotopique (Fitter et Sutton, 1975 ; Holford et al., 1974 ; Yuan et Lavkulich, 1994).

L'équation s'écrit :

$$X = K_f \cdot C^{n_f} \quad (1)$$

où X est la quantité de phosphore fixée par unité de masse de sol (mg/kg ou mol/kg),

C est la concentration à l'équilibre (mg/l ou mol/l),

$K_f$  et  $n_f$  sont deux constantes ( $n_f < 1$ ).

La linéarisation de l'équation amène :

$$\ln X = \ln K_f + n_f \cdot \ln C \quad (2)$$

La représentation de  $\ln X$  en fonction de  $\ln C$  donne une ligne droite dans le cas où les

paramètres  $K_f$  et  $n_f$  sont constants, ce qui permet théoriquement de n'avoir besoin que de deux points pour décrire l'adsorption du phosphore dans un sol. L'équation de Freundlich est donc particulièrement intéressante pour une description de l'adsorption en routine dans le cas d'isothermes linéaires.

On définit très souvent le rapport de la concentration solide sur la concentration liquide par le terme de coefficient de distribution ou coefficient de partage ou coefficient d'adsorption, noté  $K_d$  :

$$K_d = X / C, \text{ avec } K_d \text{ en l/kg}$$

Ce coefficient est générique et peut donc servir de terme de comparaison entre des molécules différentes. Il correspond en fait au cas particulier d'une isotherme d'adsorption linéaire ( $n = 1$ ).

Certains travaux ont montré que la représentation double-logarithmique (équation 2) pouvait ne pas engendrer des lignes droites mais des courbes. Deux types d'explications peuvent être apportées :

- la représentation log-log nécessite une transformation qui fournit aux valeurs de faible concentration un poids important. L'importance donnée à ces faibles concentrations ne doit pas faire oublier la faible précision sur ces mesures (Russell et al., 1954).

- la seconde explication réside dans la difficulté de tenir compte du phosphore initialement présent dans le sol. Le terme  $X$  de l'équation de Freundlich désigne en effet la somme du phosphore initialement présent dans le sol et du phosphore adsorbé qui a été amené lors de l'expérience (Fitter et Sutton, 1975). La majorité des travaux sur le phosphore concerne des sols australiens très déficitaires en phosphore. Il est donc normal que l'équation de Freundlich donne de bons résultats pour ces sols. Pour les sols contenant initialement du phosphore, le phosphore labile peut être déterminé directement soit à l'aide de résines échangeuses d'ions (Fitter et Sutton, 1975), soit par des méthodes isotopiques (Olsen et Watanabe, 1957 ; Bache et Williams, 1971 ; Holford et al., 1974). Les résultats de modélisation de ces études sont alors en parfaite adéquation avec les données expérimentales. Cette modélisation donne satisfaction non seulement pour les sols (Barrow, 1980) mais aussi pour des argiles (Torrent, 1987) et des sesquioxides (Torrent et al., 1992 et 1994).

Il a été suggéré que les termes  $K_f$  et  $n_f$  seraient respectivement corrélés à la capacité et à l'énergie d'adsorption de la molécule considérée (Kaila, 1963 ; Fitter et Sutton, 1975 ; Calvet, 1989). Le modèle de Freundlich tient compte de la diminution de l'affinité pour une surface entraînée par l'augmentation de l'adsorption sur cette surface (Hayward et Trapnell, 1964).  $n_f$  est une mesure de la non-linéarité de l'adsorption et est donc un facteur de courbure (Sibbesen, 1981 ; Soon, 1991).

## 1.2. Le formalisme de Langmuir (Langmuir, 1918 ; Olsen et Watanabe, 1957)

Les conditions d'application de l'équation de Langmuir sont une adsorption monocouche, une identité de tous les sites d'adsorption, et l'absence d'interactions latérales sur la surface adsorbante (Miller et al., 1989). Sous ces hypothèses, l'équation de Langmuir s'écrit :

$$X = \frac{K_l \cdot C \cdot X_{\max}}{1 + K_l \cdot C} \quad (4)$$

où  $K_l$  est une constante d'équilibre résultant de l'adsorption-désorption, reliée à l'énergie de liaison ( $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$  de phosphore), et où  $X_{\max}$  est la capacité maximale d'adsorption monocouche de Langmuir ( $\mu\text{g}$  de phosphore  $\text{g}^{-1}$ ).

L'équation linéarisée de Langmuir s'écrit (Holford et al., 1974) :

$$\frac{C}{X} = \frac{C}{X_{\max}} + \frac{1}{K_f \cdot X_{\max}} \quad (5)$$

Cette équation ne donnerait satisfaction que pour des gammes de concentrations peu étendues (Olsen et Watanabe, 1957; Rennie et McKercher, 1959 ; Weir et Soper, 1962; Syers et al., 1973), le maximum d'adsorption à faible concentration pouvant être dépassé à forte concentration (Barrow, 1978). Le non respect de cette contrainte se traduit dans les faits par une non linéarité dans les graphiques réalisés à partir de l'équation 5 (Weir et Soper, 1962 ; Olsen et Watanabe, 1957 ; Rennie et McKercher, 1959 ; Gunary, 1970 ; Bache et Williams, 1971 ; Kuo et Lotse, 1972 ; Griffin et Jurinak, 1973 ; Syers et al., 1973 ; Holford et al., 1974). Bache et Williams (1971) ont par exemple obtenu une linéarité seulement sur l'intervalle  $[0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} ; 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$  pour leurs isothermes d'adsorption. L'introduction d'une courbure serait due à la non prise en compte dans le modèle du constat selon lequel l'affinité d'un ion pour une surface diminue avec l'augmentation de l'adsorption sur cette surface (Hingston et al., 1972 ; Sawhney, 1974 ; Bowden et al., 1977), de la non prise en compte de la diffusion des anions orthophosphate dans les minéraux (Bache et Williams, 1971), de la variation de l'énergie d'adsorption due à l'hétérogénéité de la surface, ou d'une augmentation des interactions entre molécules adsorbées et molécules en solution avec l'augmentation du recouvrement de la surface (Adamson, 1967 ; Clark, 1970). Taylor et Ellis (1978) ont pour leur part attribué la courbure à une modification des mécanismes d'adsorption, les anions orthophosphate formant d'abord un complexe binucléaire puis mononucléaire avec la surface.

La linéarisation de l'équation de Langmuir (équation 4) est très largement utilisée sous la forme présentée ci-dessus (équation 5). Toutefois, d'autres linéarisations sont possibles (Veith et Sposito, 1977) :

$$X = X_{\max} - \frac{1}{K} \cdot \frac{X}{C} \quad (6)$$

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_{\max}} + \frac{1}{K \cdot X_{\max}} \cdot \frac{1}{C} \quad (7)$$

Les différentes constantes sont obtenues par le calcul des pentes et des abscisses à l'origine dans la représentation X en fonction de X/C (équation 6) et 1/X en fonction de 1/C (équation 7). Dowd et Riggs (1965) ont démontré que l'utilisation de l'équation 6 pour estimer les paramètres de l'équation 4 est préférable à l'utilisation de l'équation 5, pourtant couramment utilisée, puisque l'erreur sur la détermination de X peut être assez grande. Par ailleurs, l'utilisation de l'équation 6 permet de mieux voir la déviation de la linéarité que l'équation 5. Enfin, Dowd et Riggs ont suggéré de ne jamais utiliser l'équation 7.

Dans le cas d'une compétition de deux ions A et B pour une surface adsorbante, l'équation de Langmuir devient (Griffin et Au, 1977 ; Harter et Baker, 1977 ; Sposito, 1979 ; Miller et al., 1989) :

$$\frac{X_A}{C_A / C_B} = (K_A / K_B) \cdot b - (K_A / K_B) \cdot X_A \quad (8)$$

Cette modification de l'équation de Langmuir est justifiée dans le cas où la représentation de  $X_A / (C_A / C_B)$  en fonction de  $X_A$  donne une ligne droite.



### 1.3. L'équation de Langmuir à "double surface" (Holford et al., 1974)

Devant le manque d'adéquation entre l'équation simple de Langmuir et les données d'adsorption relatives au phosphate (Gunary, 1970 ; Bache et Williams, 1971), Holford et al. (1974) et Syers et al. (1973) ont proposé une modification de cette équation en rajoutant un nouveau terme. L'hypothèse qui est alors faite est que l'adsorption se fait sur deux types de sites d'énergies différentes. La restriction à deux types de sites d'énergie d'adsorption différente semble difficile à justifier dans une optique de recherche sur les réactions chimiques intervenant dans l'adsorption du phosphore (Barrow, 1978 ; Posner et Bowden, 1980).

On doit théoriquement ajouter le même nombre de termes à l'équation qu'il y a de surfaces d'adsorption d'énergies différentes (Langmuir, 1918). Dans la pratique, l'utilisation de modèles descriptifs doit se baser sur un nombre minimum de paramètres. L'hypothèse sous-jacente dans l'équation binaire de Langmuir est que les deux types de sites définis arbitrairement regroupent en fait une grande diversité de sites d'adsorption (Vo Ding Quang et al., 1996). Certains auteurs considèrent pour leur part que l'adsorption des anions orthophosphate se réalise sur trois types de sites d'énergies différentes (Muljadi et al., 1966 ; Ryden et al., 1977).

L'expression mathématique de l'équation de Langmuir "à double surface" est la suivante :

$$X = \frac{K_1 \cdot X_{\max 1} \cdot C}{1 + K_1 \cdot C} + \frac{K_2 \cdot X_{\max 2} \cdot C}{1 + K_2 \cdot C} \quad (9)$$

Les constantes ont les mêmes significations que dans l'équation de Langmuir à un seul terme. Les indices numériques expriment l'adsorption sur des sites hypothétiques de haute et de basse énergies. Les valeurs des quatre constantes ( $X_{\max 1}$ ,  $X_{\max 2}$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ) peuvent être obtenues par régression non-linéaire.

De nombreux auteurs ont obtenu de très bonnes adéquations aux données expérimentales à l'aide de cette équation (Holford et al., 1974 ; Rajan et Fox, 1975 ; Holford et Mattingly, 1975 ; Holford et Patrick, 1979 ; Mead, 1981 ; Vo Dinh Quang et al., 1996). 90% des anions orthophosphate adsorbés le serait sur les sites de plus grande énergie dans la majorité des sols (Holford et al., 1974). Vo Ding Quang et al. (1996) ont observé que pour une concentration en solution de 0,2 mg/l de phosphore, 95% des sites de haute énergie seraient occupés, contre seulement 4% pour les sites de basse énergie. L'adsorption sur les sites de faible énergie n'interviendrait donc qu'après saturation des sites de haute énergie (Rajan et Fox, 1975 ; Ryden et al., 1977).

Ce modèle plus précis pose néanmoins des problèmes quand on dérive les constantes de l'équation afin d'obtenir des paramètres qui ont une signification physico-chimique (Syers et al., 1973 ; Holford et al., 1974). En toute rigueur, l'utilisation des paramètres de Langmuir ne devrait se faire que lorsque seul le phénomène d'adsorption entre en jeu (Veith et Sposito, 1977). L'adéquation des données expérimentales à l'équation de Langmuir à double surface ne permet pas de conclure que deux types de sites d'énergie différente rentrent en jeu (Sposito, 1982) car toute courbe d'adsorption concave qui tend asymptotiquement vers un maximum peut être ajustée par une équation de Langmuir à double surface (Posner et Bowden, 1980).

Les deux équations de Langmuir ne reposent pas sur l'hypothèse que l'affinité pour une surface diminue quand l'adsorption sur cette surface augmente. L'adsorption spécifique d'anions augmente en effet la charge négative de la surface adsorbante (Barrow, 1978).

#### 1.4. Autres formalismes

Le formalisme de Tempkin a été utilisé en 1964 par Hayward et Trapnell. Les deux formes les plus couramment utilisées sont (Hayward et Trapnell, 1964 ; Barrow, 1978) :

$$X = K_1 \cdot \ln(K_2 \cdot C) \quad (10)$$

$$X = \alpha + \beta \cdot \ln C \quad (11)$$

où X est la quantité de phosphore dans le sol, incluant le phosphore initialement présent dans le sol ( $\mu\text{g/g}$  de sol), C est la concentration finale à l'équilibre ( $\mu\text{g/ml}$ ),  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes.

Un graphique représentant X en fonction de  $\ln C$  doit donc théoriquement donner une ligne droite. Cette représentation possède l'avantage de pouvoir représenter des résultats sur des gammes de concentrations étendues (Bache et Williams, 1971 ; Barrow, 1978). L'hypothèse de fond du modèle est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface (Hayward et Trapnell, 1964). Bien que la prise en compte de cette hypothèse soit une amélioration comparée aux équations de Langmuir, le modèle ne décrit généralement pas de manière satisfaisante les observations (Barrow, 1978).

Gunary (1970) a proposé l'adjonction d'un terme en racine à une forme linéarisée de l'équation de Langmuir :

$$X = \frac{1}{X_{\max} + K/C + D/\sqrt{C}} \quad (12)$$

où D est une constante.

L'hypothèse qui est faite est qu'une partie des anions orthophosphate s'adsorbe avec une très forte énergie, une autre partie avec une énergie un peu moins forte, une autre partie avec une énergie encore plus faible, etc.

Sibbesen (1981) a pour sa part remplacé les coefficients des équations de Langmuir et de Freundlich qui rendent compte de l'allure de la courbe ( $n_f$  pour Freundlich, K pour Langmuir) par des termes variant avec la concentration en solution :

$$X = KC^{nC^{-D}} \quad (\text{équation de Freundlich étendue}) \quad (13)$$

$$\text{et, } X = \frac{K \cdot C^{-D} \cdot C \cdot X_{\max}}{1 + K \cdot C^{-D} \cdot C} \quad (\text{équation de Langmuir étendue}) \quad (14)$$

où D est une constante.

L'équation BET (Brunauer et al., 1938) a donné satisfaction pour des ajustements où l'équation de Langmuir fournissait une courbure (Griffin et Jurinak, 1973). Elle s'écrit :

$$\frac{C}{X \cdot (C_o - C)} = \frac{1}{k \cdot X_m} + \frac{(k-1) \cdot C}{k \cdot X_m \cdot C_o} \quad (15)$$

où C est la concentration à l'équilibre,  $C_o$  est la concentration maximale de la molécule étudiée que l'on peut trouver en solution, sans qu'il y ait de précipitation, X est la quantité de molécule adsorbée par unité de masse de sorbant, k est un terme constant relié à l'énergie libre de transfert de la molécule de la solution à la surface adsorbante (Taylor et Ellis, 1978). Le terme  $X_m$  désigne la capacité d'adsorption monocouche et s'obtient par ajustement aux données. Cette équation a été à l'origine établie pour l'adsorption multicouche de gaz.

Dalal (1979) a utilisé l'équation de Dubinin-Radushkevich qui s'écrit :

$$X = X_m \cdot \exp(-B \cdot \varepsilon^2) \quad (16)$$

où X est la quantité de phosphore adsorbée,  $X_m$  est le maximum d'adsorption, B est une constante, et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi (1920) qui s'exprime de la façon suivante :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \quad (17)$$

avec R, la constante des gaz parfaits, T la température absolue (K), et C la concentration en phosphore à l'équilibre.

Le terme  $X_m$  de l'équation 16 est sensiblement égal au terme  $X_{max}$  de l'équation simple de Langmuir (Dalal, 1979).

### 1.5. Comparaison des différentes équations

Un certain nombre d'auteurs ont comparé certaines des modélisations présentées ci-dessus. L'équation qui semble décrire au mieux les isothermes d'adsorption est celle de Langmuir à double surface, suivie par l'équation de Freundlich, puis celle de Langmuir à simple surface et enfin celle de Tempkin (Holford et al., 1974 ; Mead, 1981). Dans ces deux études, les énergies de liaison et les maximums d'adsorption pour les deux types d'équation de Langmuir sont du même ordre. D'autres travaux soulignent que la modélisation de Freundlich est supérieure à celle de Langmuir (Polyzopoulos et al., 1985 ; Ratkowsky, 1986 ; Soon, 1991), notamment pour les fortes concentrations (Sanyal et al., 1993).

L'utilisation de l'équation de Freundlich pour déterminer les caractéristiques d'adsorption d'un sol possède de nombreux avantages sur les trois autres types de modélisation (Mead, 1981) :

- seuls deux points sont théoriquement nécessaires pour la détermination des deux paramètres de Freundlich puisque la représentation de  $\ln X$  en fonction de  $\ln C$  donne une ligne droite dans le cas où le phosphore labile initialement contenu dans le sol est inclus dans le terme X de Freundlich.

- Les équations simple et double de Langmuir nécessitent au moins quatre et huit points respectivement pour leur construction (Holford, 1979) et les paramètres doivent être déterminés par régression non-linéaire (Sample et Kamprath, 1973 ; Ryden et al., 1977).

- Le paramètre  $K_f$  de l'équation de Freundlich donne une bonne approximation de la capacité d'adsorption d'un sol, même si cette valeur est environ deux fois et demi inférieure au maximum d'adsorption de l'équation de Langmuir (Kaila, 1963). Le paramètre  $X_{max}$  de Langmuir sous-estime également la quantité de phosphore pouvant être fixée par un sol (John, 1972 ; Hassett, 1974 ; Harter et Baker, 1977). Par contre, la somme des paramètres de l'équation de Langmuir à double surface aboutit à une surestimation (Harter et Baker, 1977).

- Le paramètre  $n_f$  de Freundlich est corrélé ( $P < 0,01$ ) avec les paramètres d'énergie des équations simple et double de Langmuir (Fitter et Sutton, 1975).

- L'équation de Freundlich fournit des sommes des carrés des résidus inférieures à celle obtenue avec l'équation de Langmuir. Il n'y a donc pas de raison statistique à préférer utiliser des équations à multiples coefficients (Mead et Pike, 1975).

- L'équation de Freundlich tient compte d'une baisse exponentielle de l'affinité pour une surface quand l'adsorption augmente (Sposito, 1984). Ce n'est pas le cas pour les équations de Langmuir qui reposent sur une affinité constante (Barrow, 1978).

Ces différents points font que l'équation de Freundlich est considérée comme une très bonne équation pour l'étude des caractéristiques d'adsorption aussi bien dans le cas de recherches (Barrow, 1978), qu'en routine (Mead, 1981). Néanmoins, cette équation peut être moins performante dans le cas de gammes de concentrations à l'équilibre étendues (Barrow, 1978). Barrow (1990) suggère dans ce cas d'utiliser des formes modifiées de l'équation telles que celles de Sibbesen (1981).

Par ailleurs, certains auteurs recourent préférentiellement à l'équation simple de Langmuir car elle peut donner une estimation de la capacité maximale d'adsorption du phosphore (Kanani et MacKenzie, 1991 ; Mozaffari et Sims, 1994). Cette démarche est critiquable car l'adéquation des données aux formalismes de Freundlich ou de Langmuir ne devrait donner lieu à aucune implication mécanistique (Sposito, 1982 et 1994). Par ailleurs, une interprétation n'est envisageable que dans le cas où il a été montré que l'adsorption est le seul phénomène intervenant dans la rétention de la molécule considérée (Veith et Sposito, 1977 ; Sposito, 1982). Pour le phosphore, il est connu que les phénomènes rapides d'adsorption sont suivis de phénomènes de diffusion et de précipitation (Hsu et Rennie, 1962, Larsen, 1967 ; Chen et al., 1973 ; Ballaux et Peaslee, 1975 ; Veith, 1977 ; Veith et Sposito, 1977 ; Vo Ding Quang et al., 1996). Enfin, une étude statistique menée par Ratkowsky (1986) a montré que l'estimation des différents paramètres de l'équation de Langmuir est fortement biaisée et que leurs distributions ne sont pas normales.

## 2. La modélisation des cinétiques d'adsorption

L'équation la plus utilisée pour décrire les cinétiques d'adsorption s'écrit (Kuo et Lotse, 1974 ; Barrow et Shaw, 1975) :

$$X = K_a \cdot C_o \cdot t^{1/m} \quad (18)$$

où X est la quantité de phosphore adsorbée sur le sol,  $C_o$  la concentration initiale en phosphore, t désigne le temps, m une constante et  $K_a$  une constante représentant la quantité de phosphore adsorbée par unité de temps et de concentration en phosphate.  $K_a$  traduit la vitesse à laquelle le système se rapproche de l'équilibre (Sanyal et al., 1993).

De la même façon, Barrow et Shaw (1979) ont défini une équation de Langmuir étendue :

$$X = \frac{M_1 \cdot K_1 \cdot C \cdot t^p}{1 + K_1 \cdot C} \quad (19)$$

où  $M_1$ ,  $K_1$ , et p sont des paramètres calculables par régression non-linéaire.

Afif et al. (1995) ont utilisé pour leur part une autre forme de l'équation de Langmuir avec un terme d'affinité fonction du temps :

$$X = \frac{M_2 \cdot (K_2 + r \cdot \ln t) \cdot C \cdot t^q}{1 + (K_2 + r \cdot \ln t) \cdot C} \quad (20)$$

avec  $M_2$ ,  $K_2$ , r, et q des paramètres à ajuster.

Une autre équation plus générale permet de regrouper à la fois les effets du temps et des concentrations sur l'adsorption (Barrow, 1990).

$$X = K \cdot C^{b_1} \cdot t^{b_2} \quad (21)$$

où X est la quantité adsorbée par unité de masse de sol, C est la concentration en solution, t est le temps et  $b_1$  et  $b_2$  sont deux coefficients.

Si le coefficient  $b_2$  est égal à 1, l'adsorption est reliée linéairement au temps. S'il est proche de 0, la réaction d'adsorption est instantanée. Une faible valeur traduit donc que la réaction est rapide au début mais qu'elle se poursuit très lentement après ; une forte valeur rend compte d'une réaction peu rapide au début mais se poursuivant. En pratique, la gamme de valeurs de  $b_2$  est étendue, les maximums variant de 0,03 à 0,36 (Barrow et Shaw, 1975 ; Barrow, 1980a ; Barrow, 1980b, Mendoza et Barrow, 1987 ; Torrent, 1987). Cette équation a donné des résultats satisfaisants pour des sols (Barrow, 1980 ; Afif et al., 1995), mais aussi pour des argiles (Torrent, 1987) et pour des sesquioxydes de fer (Torrent et al., 1992 et 1994).

### 3. La modélisation des isothermes de désorption

La modélisation des isothermes de désorption peut se faire de façon classique par le recours au formalisme de Freundlich. On calcule de la même manière que pour l'adsorption, les deux paramètres  $K_{f_{des}}$  et  $n_{f_{des}}$  de l'équation de Freundlich par ajustement mathématique. Le rapport  $n_{f_{des}}/n_{f_{ads}}$  est un indice d'évaluation de l'hystérésis (Barriuso et al., 1994). Si ce rapport est compris entre 0,7 et 1, on ne peut pas conclure à la présence d'hystérésis.

Les isothermes de désorption ont également été décrites par des équations dérivées de celle de Freundlich. D'après Schiavon et al. (1990) :

$$X_0 - X = K_{des} * (C_0 - C)^{n_{des}}, \quad (22)$$

$$\text{ou, } \text{Log}(X_0 - X) = \text{Log}K_{des} + n_{des} * \text{Log}(C_0 - C) \quad (23)$$

où  $X_0$  et  $C_0$  sont respectivement la quantité adsorbée (g/kg) et la concentration à l'équilibre (mg/l) après l'adsorption et avant la première désorption.  $X$  est la quantité restant adsorbée (g/kg) et  $C$  la concentration du surnageant après désorption.  $K_{des}$  et  $n_{des}$  sont deux paramètres empiriques que l'on peut estimer par régression linéaire.

L'intérêt du recours à cette équation est que l'on peut estimer la proportion non désorbable de la molécule, par extrapolation de l'équation pour  $C=0$ .

### 4. Le modèle de Bowden et al.

Ce modèle développé (Bowden, 1973) et complété par Bowden (Bowden et al., 1973 ; Bowden et al., 1977) est à mettre en marge des modèles présentés précédemment en raison de la complexité des équations sur lesquelles il repose. Ce modèle mécanistique ne se limite pas à la description des isothermes d'adsorption mais décrit également les effets de l'adsorption sur les concentrations des ions en solution, les modifications de pH induites, les modifications de charge dues à l'adsorption, les modifications de potentiels de la surface adsorbante et de la couche adsorbée. De plus, ce modèle ne s'applique pas seulement aux anions orthophosphate mais à tous les ions, quelle que soit leur charge, susceptibles d'être adsorbés spécifiquement (arsenate, chromate, molybdate, sulphate). Le modèle a permis de décrire de manière satisfaisante les adsorptions de tous ces ions sur des surfaces synthétiques. Ce modèle reste toutefois difficile à mettre en oeuvre, compte tenu du grand nombre de paramètres et de l'absence de signification physique pour certains.

Le modèle de Bowden a permis de revenir sur les hypothèses de certains auteurs ayant étudié l'adsorption du phosphore. En premier lieu, il n'y aurait pas lieu d'envisager deux types de surface ou plus, avec des affinités différentes (Muljadi et al., 1966 ; Syers et al., 1973 ; Holford et al., 1974 ; Holford et Mattingly, 1976 ; Ryden et al., 1977). La résolution des équations différentielles indique en effet qu'il y a un maximum d'adsorption commun à tous les pH et à toutes les forces ioniques. Ces résultats seraient par ailleurs en contradiction avec les hypothèses émises par Hingston et al. (1972) selon lesquelles le nombre de sites de fixation serait modifié par le pH.

Goldberg et Sposito (1984) ont également proposé un modèle pour décrire la fixation des anions orthophosphate sur les sesquioxydes de fer et d'aluminium, en tenant compte des variations du pH. Le 'Constant Capacitance Model', qui ne tient pas compte des réactions de précipitation, comprend 6 paramètres, dont 5 sont estimables par les données de sorption et par titration potentiométrique.

## 5. La définition d'indices liés à la rétention du phosphore

Une des approches d'étude de l'adsorption consiste, on l'a vu, à mettre en équilibre du sol avec une solution de phosphore et à déterminer la quantité de phosphore fixée sur le sol. Cette méthode peut être appliquée pour une unique concentration initiale (Bache et Williams, 1971) ou pour plusieurs concentrations initiales. Dans ce dernier cas, la construction d'isothermes d'adsorption permet d'avoir accès à la quantité fixée sur le sol pour une concentration à l'équilibre donnée (Ozanne et Shaw, 1967 ; Fox et Kamprath, 1970). La définition d'indices de rétention s'appuie sur ces deux démarches.

Le recours à des tests pour estimer le phosphore disponible pour les plantes nécessite qu'ils soient rapides, peu exigeants en main d'oeuvre, et exécutables en routine sur un grand nombre d'échantillons (Indiati et Sharpley, 1995). Ils seront donc principalement basés sur des extractions chimiques. Si l'objectif est environnemental, on se tournera plutôt vers des études de désorption du sol et de biodisponibilité pour les organismes aquatiques.

Les paramètres utilisés pour décrire l'adsorption du phosphore sont relativement nombreux (Holford, 1974) et les principaux sont le P Buffer Capacity (Ozanne et Shaw, 1967), le Maximum Adsorption Capacity (Olsen et Watanabe, 1957), le Maximum Buffer Capacity (Holford et Mattingly, 1976), le Sorption Index ou P Retention Index (Bache et Williams, 1971), le Sorption Capacity (Piper, 1942), le Sorption Test (Ozanne et Shaw, 1967), et le Buffering Index (Holford, 1979). Certains tests sont basés sur la construction d'isothermes d'adsorption (Kuo, 1991), d'autres sur l'équilibre atteint pour une unique concentration initiale (Indiati et Sharpley, 1995).

### 5.1. Les indices liés à la modélisation des isothermes d'adsorption

L'utilisation de ces indices nécessite de modéliser les isothermes d'adsorption par les formalismes de Freundlich et de Langmuir. Les plus utilisés sont le  $K_f$  de Freundlich et la capacité d'adsorption maximale  $X_{max}$  de Langmuir. La constante  $K_f$  peut être considérée comme un indice d'adsorption du phosphore pour une concentration à l'équilibre unitaire (par exemple 1 mmol/l P) et peut donc estimer la capacité de fixation des sols (Biggar et Cheung, 1973 ; Sanyal et al., 1993). Klages et al. (1988) ont montré que les besoins en phosphore pour un blé d'hiver étaient mieux approchés par des indices dérivant de la construction d'isothermes d'adsorption que par le test Olsen.

### 5.2. Le P Buffer Capacity (PBC)

Le PBC est interpolé à partir des isothermes d'adsorption du phosphore et se définit comme la quantité de phosphore adsorbé quand la concentration à l'équilibre passe de 0,25 à 0,35  $\mu\text{g P / ml}$  (Ozanne et Shaw, 1967).

Il est généralement considéré comme l'indice donnant la meilleure estimation du phosphore adsorbé (Moody et Barry, 1983 ; Moody et Radcliffe, 1986 ; Bolland et al., 1996), du fait de sa définition reliée aux isothermes d'adsorption bien définies et du fait qu'il soit indépendant de l'historique de fertilisation de la parcelle (Ozanne et Shaw, 1967), tout du moins pour des concentrations pas trop élevées (Barrow, 1974).

### 5.3. L'index de rétention du phosphore de Fox et Kamprath

Sa définition est basée sur une expérience en batch avec un ratio sol/solution de 1/10, dans du  $\text{CaCl}_2$  0,01M et une durée d'agitation de 6 jours. L'index se définit comme la quantité de phosphore adsorbée pour une concentration à l'équilibre de 0,2  $\mu\text{g P / ml}$  (Fox et Kamprath, 1970). Il nécessite donc la construction de l'isotherme d'adsorption.

La définition de cet indice est basée sur des expériences au champ couplées à des expériences en batch. La concentration de 0,2 mg P / l, suggérée par Beckwith (1965), correspond à un développement optimal de céréales (Fox et Kamprath, 1970 ; Juo et Fox, 1977 ; Agbenin et Tiessen, 1994). Cet indice est cité par certains auteurs comme le Standard Phosphate Requirement ou SPR (Juo et Fox, 1977 ; Adepoju, 1993). Une classification des sols, différenciant 5 catégories en fonction du SPR, a été proposé par Juo et Fox (1977).

Au Nigéria, Fox et Kang (1978) ont constaté que les rendements maximaux sur céréales étaient obtenus pour une valeur de  $C=0,05$  mg P / l, alors que Kang et Juo (1979) rapportent des valeurs de 0,01 mg P / l sur maïs. Ozanne et Shaw (1967) avaient opté pour une concentration de 0,03 mg P / l.

### 5.4. Les P Retention Index (PRI) ou P Sorption Index (PSI) (Bache et Williams, 1971)

Le P Retention Index 1 (PRI1) se définit comme le rapport de la quantité adsorbée sur le sol ( $\mu\text{g P / g}$  de sol) et de la concentration en phosphore à l'équilibre ( $\mu\text{g P / ml}$ ). Les conditions expérimentales permettant de déterminer cet indice sont une agitation de 5 g de sol avec 100 ml d'une solution de concentration 10  $\mu\text{g P / l}$ , dans un milieu de KCl 0,02M (Allen et Jeffery, 1990). Simard et al. (1994) ont pour leur part utilisés cet indice par contact de 1,5 g de phosphore par kilogramme de sol, pendant 40h, dans du KCl 0,01M, avec un rapport sol/solution de 1/40. L'indice s'exprime en l/kg de sol.

Le second PRI défini par Bache et Williams (1971) est le rapport de phosphore adsorbé et du logarithme décimal de la concentration en phosphore à l'équilibre. Les auteurs recommandent d'utiliser l'unité  $\mu\text{mol/l}$  et  $\mu\text{mol/g}$  plutôt que mg/100g et mg/l (ppm), de façon à limiter l'étendue des valeurs du PRI.

Ces deux indices sont des estimations de la pente des isothermes d'adsorption pour une unique concentration initiale et ne nécessitent donc pas la construction de toute l'isotherme.

### 5.5. Autres indices

D'autres indices ont été proposés par certains auteurs. Citons par exemple le  $P_{\text{FIX}}$  basé sur l'utilisation de  $^{32}\text{P}$  (Frossard et al., 1993), et le  $\text{pH}_{\text{NaF}}$  déterminé dans du fluorure de sodium (Fieldes et Perrott, 1966 ; Alvarado et Buol, 1985 ; Singh et Gilkes, 1991 ; Gilkes et Hughes, 1994). Le fluorure de sodium est un extractant de l'aluminium des allophanes dans les sols volcaniques, mais qui, dans les sols qui en sont dépourvus, extrait l'aluminium associé à l'humus, l'aluminium des constituants similaires aux allophanes et celui des silicates mal cristallisés (Mizota et Wada, 1980 ; Singh et Gilkes, 1991). La valeur du  $\text{pH}_{\text{NaF}}$  serait une mesure de la libération des ions hydroxyl des surfaces alumineuses consécutive à l'adsorption du phosphore (Perrott et al., 1976).

### 5.6. Comparaison des indices

L'index de Fox et Kamprath et les P Retention Index diminuent avec l'augmentation de la

concentration en solution, ce qui limite leur utilisation (Bolland et al., 1996).

Le meilleur indice pour la caractérisation de l'adsorption du phosphore est le PBC (Moody et Barry, 1983 ; Moody et Radcliffe, 1986), introduit par Ozanne et Shaw (1967). Malheureusement, le PBC ne peut être utilisé en routine car sa détermination est longue et coûteuse. L'indice le mieux corrélé au PBC est le PRI2, qui donne donc une meilleure évaluation de l'adsorption que le PRI1 (Bolland et al., 1996). Simard et al. (1994) ont obtenu une très bonne corrélation entre le PRI et le paramètre  $X_{max}$  de Freundlich. Cet indice est par ailleurs intimement relié au fer extractible dans les sols non calcaires (Loveland et al., 1983), à la quantité d'argiles dans les sols très altérés (Sharpley et al., 1989), et au taux de carbonate de calcium dans les sols calcaires (Sharpley et al., 1989 ; Brar et Cox, 1991).

Les études des corrélations entre la croissance de plantes et les indices d'adsorption du phosphore sont importantes car ces indices, définis en routine, peuvent servir de bonne base à des recommandations agronomiques sur les apports de phosphore. Dans la partie occidentale de l'Australie, les apports phosphoriques sont raisonnés sur la quantité de fer extractible par l'oxalate (McKeague et Day, 1966), bien qu'il n'existe pas de publication sur la relation entre cette analyse et l'adsorption du phosphore (Brennan et al., 1994). Il a donc été proposé de raisonner les apports en fonction des résultats des valeurs des indices d'adsorption.





**LES OXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM :  
DESCRIPTION ET RÔLE  
DANS L'ADSORPTION DES ANIONS ORTHOPHOSPHATE**

## **1. PRÉSENTATION DES OXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM**

Les oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse ou de silicium sont des composés d'altération de minéraux primaires, au même titre que les argiles. Au cours de l'altération, ces éléments sont libérés sous forme soluble ou complexée mais alors que certains ions conservent leur solubilité, d'autres évoluent plus ou moins rapidement vers des formes insolubles (Duchaufour, 1995). Les oxydes représentent l'étape ultime de l'évolution des sols. Ils peuvent se former directement à partir de minéraux primaires silicatés ou par hydrolyse et désilicification de minéraux argileux (minéraux silicatés secondaires), tels que smectite ou kaolinite (Sposito, 1984). Sauf cas particuliers, les oxydes n'existent pas en tant qu'entité individuelle dans les sols mais sont associés à des argiles et/ou de la matière organique. Ils sont généralement présents en faibles quantités dans les sols (0-10%) mais peuvent s'accumuler (sols oxydiques et volcaniques par exemple).

Les oxydes métalliques sont formés d'un assemblage compact d'ions oxygène ou hydroxyle qui contiennent dans leurs cavités octaédriques des ions métalliques. Les hydroxydes ont une structure similaire mais avec des ions hydroxydes OH. Enfin, les oxyhydroxydes ont une position intermédiaire entre ces composés. Le terme sesquioxyde de fer ou d'aluminium rassemble l'ensemble de ces formes. Les sesquioxydes sont hydroxylés dans les sols et les groupements hydroxydes de surface sont plus réactifs que les groupements hydroxydes de constitution.

Dans la littérature anglo-saxonne, le mot "oxides" est pris dans un sens générique et recouvre des oxydes *sensu stricto* (par exemple,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), des oxyhydroxydes (par exemple, la goethite  $\alpha\text{FeOOH}$ ) ou des hydroxydes (par exemple, la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

### **1.1. Les oxydes et oxyhydroxydes de fer**

De manière simplifiée, ils proviennent de l'altération des minéraux ferro-magnésiens, tels que la biotite, les amphiboles ou les pyroxènes. Pour plus de détails sur la genèse des oxydes, on pourra se reporter à Herbillon (1994). Le passage des formes amorphes vers des formes plus cristallisées est contrôlé par la quantité de matière organique dans le sol, qui retarde la cristallisation.

Les deux formes cristallines principales sont la goethite et l'hématite : la goethite ( $\alpha\text{FeO.OH}$ ), de couleur ocre, résulte d'une cristallisation progressive tandis que l'hématite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), rouge, est formée dans le cas d'une cristallisation rapide, favorisée par une faible quantité de matière organique et des climats chauds à saison contrastée.

Il est possible de séparer et donc de quantifier les différentes formes du fer par des extractions sélectives (Jeanroy, 1983) : une extraction par du pyrophosphate de sodium 0,1M extrait le fer associé à la matière organique ; l'oxalate d'ammonium permet d'extraire en supplément les formes non cristallisées (Tamm, 1922 ; Schwertmann, 1964 ; McKeague et Day, 1966) ; l'extraction avec du citrate et du bicarbonate avec du dithionite de sodium comme réducteur (extraction CBD) permet d'extraire en plus des formes précédentes le fer sous forme cristallisée (Mehra et Jackson, 1960). La différence entre les valeurs obtenues pour l'extraction CBD et pour l'extraction Tamm (oxalate d'ammonium) donne une bonne estimation des oxydes de fer bien cristallisés (Delvaux et al., 1989). Borggaard (1983) propose de différencier deux fractions : la fraction amorphe, mal cristallisée, par une extraction à l'EDTA (Borggaard, 1979 ; Borggaard 1981), et une fraction cristallisée par une extraction au dithionite-EDTA (Borggaard, 1982).

## 1.2. Les hydroxydes d'aluminium

Les deux différences essentielles par rapport au fer sont que l'on rencontre beaucoup plus fréquemment la forme ionique et que les composés de l'aluminium sont souvent silicatés au sein de minéraux argileux.

L'ion  $Al^{3+}$  se rencontre à des pH inférieurs à 5. Au dessus de ce pH, l'aluminium est hydroxylé ( $Al(OH)^{2+}$  et  $Al(OH)_2^+$ ), et présente une charge variable en fonction du pH. Tout comme le fer, les ions polymériques d'aluminium jouent un rôle de liaison entre les minéraux argileux et la matière organique.

Les oxydes insolubles (amorphes et insolubles) ne se rencontrent que dans des sols particuliers. Les andosols contiennent une forte proportion d'alumino-silicates hydratés (les allophanes), résultant notamment de l'altération de verres volcaniques. La gibbsite (forme cristalline) prédomine dans certains sols ferralitiques très bien drainés et pauvres en matière organique. Dans ce cas, l'entraînement de la silice est tel, que l'alumine ne participe pas à la constitution des argiles par néoformation.

Les extractions séquentielles utilisées pour le fer sont mal appropriées pour déterminer les différentes formes de l'aluminium (McKeague et al., 1971 ; Faivre, 1988).

## 2. DESCRIPTION DE LA CHARGE DES OXYDES

Lorsqu'ils sont présents dans un milieu hydraté, oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes possèdent des groupements hydroxyles OH de surface, susceptibles de s'ioniser. La charge de surface de ces composés varie donc avec le pH. On parle de composés à charges variables. Ils sont de loin la principale source de charges positives dans les sols (Burchill et al., 1981) et jouent ainsi un rôle considérable dans les sols, sans aucune commune mesure avec leur abondance (Huang et Violante, 1986). La capacité de rétention des substances nutritives et le pouvoir tampon des sols, qui sont à la base des recommandations pour l'application d'engrais ou le chaulage, sont souvent expliqués par les caractéristiques électrochimiques des colloïdes à charge électrique variable qu'ils contiennent. Ceci est d'autant plus vrai que les sols contiennent des sesquioxydes, comme la majorité des sols tropicaux (Uehara et Gillman, 1981).

## 2.1. Créations de charges de surface

Contrairement aux minéraux argileux 2:1 qui possèdent une charge négative généralement constante, exceptée la kaolinite, les sesquioxydes présentent une charge variable en fonction du pH. Cette distinction provient de différences dans la création de charges de surfaces.

### 2.1.1. Le cas des argiles : la substitution au sein de cristaux

Un cristal parfait ne possède aucune charge de surface car il est électriquement neutre. La charge de surface des argiles résulte de la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre, ce qui génère une charge négative (typiquement la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans les couches tétraédriques ou celle de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans les couches octaédriques). Comme la substitution a lieu au sein du cristal, la charge n'est pas influencée par les facteurs externes au cristal (pH, composition de la solution du sol). La charge des argiles est donc constante et négative entre pH 3 et pH 10. A très faible pH, on observe une baisse progressive de la charge par attaque du cristal par la solution acide.

Il existe néanmoins certains types d'argile qui peuvent présenter des charges électriques totales nulles ou légèrement positives en bordure des feuillets. Dans le cas de la kaolinite, il n'y a pas de substitution au sein du réseau cristallin mais certains ions sont non compensés. Les "valences brisées" sont compensées par des ions hydroxyle ou des protons et l'ionisation de ces groupes confère la seule charge négative, variable, des kaolinites. Même les argiles de type 2:1 possèdent des "valences brisées". Dans le cas des atomes amphotères d'aluminium situés sur le bord des feuillets, leur hydroxylation pour des pH inférieurs à 9 aboutit à la formation de charges positives.

### 2.1.2. Le cas des sesquioxydes : l'ionisation de groupements amphotères

Contrairement aux argiles, la charge des sesquioxydes ne résulte pas de substitution au sein de la structure. En présence d'eau, les surfaces des oxydes métalliques sont couvertes de groupes hydroxyles (Kummert et Stumm, 1980), nettement plus réactifs que les groupements hydroxyles de constitution (Sposito, 1989). Ces groupements OH sont susceptibles de s'ioniser par transfert de protons et de se comporter soit comme des acides ( $-\text{OH}_2^+$ ), soit comme des bases ( $-\text{O}^-$ ). Cette propriété fait des groupements hydroxyles des groupements amphotères, au même titre que les groupements  $-\text{COOH}$  ou  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ . Les oxydes pourront donc être chargés positivement ou négativement suivant le pH. A pH élevé, ils seront globalement chargés négativement tandis que pour de faibles pH, la charge globale sera positive. Pour un même pH, les trois formes des sites (neutre, négative ou positive) peuvent coexister simultanément sur la surface (Herbillon, 1988).

## 2.2. Points de charge nulle

### 2.2.1. Les différentes charges de surface (Sposito, 1989)

La charge totale nette d'une particule de sol  $\sigma_p$  résulte de la somme algébrique de charges ayant des origines différentes. On distingue traditionnellement 4 types de charges :

- $\sigma_o$  est la charge structurale permanente d'un sol et désigne le nombre de moles de charge par unité de masse qui résulte de substitutions isomorphiques dans les minéraux des sols.

Cette charge est évidemment importante pour les minéraux argileux de type 2:1 mais très faible pour les silicates de type 1:1 (cas de la kaolinite) et pour les oxydes.

- $\sigma_H$  est la *charge nette protonique (net proton charge)*. Elle désigne la différence entre le nombre de moles de protons  $H^+$  et le nombre de moles d'ions hydroxydes  $OH^-$ , complexés à la surface de la particule.

La somme algébrique de  $\sigma_o$  et de  $\sigma_H$  est la *charge de surface intrinsèque* d'un sol. Dans le cas de sols où la contribution de  $\sigma_H$  à la charge de surface intrinsèque est importante, on parle de sols à charge variable. Dans le cas où c'est  $\sigma_o$ , on parle de sols à charge permanente.

- La charge de complexe de sphère interne (inner-sphere complex charge)  $\sigma_{IS}$  et la charge de complexe de sphère externe (outer-sphere complex charge)  $\sigma_{OS}$  désignent respectivement les charges nettes provoquées par les ions autres que  $H^+$  et  $OH^-$  qui sont liés par des complexes de type sphère interne ou de type sphère externe.

La charge totale nette,  $\sigma_p$ , se définit comme la somme des quatre charges définies ci-dessus :

$$\sigma_p = \sigma_o + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS}$$

De même que  $\sigma_H$ ,  $\sigma_{IS}$ , et  $\sigma_{OS}$ , la charge totale nette peut être positive, négative ou nulle suivant les conditions chimiques du sol. Seule  $\sigma_o$ , charge structurale permanente, est toujours négative. La charge totale nette varie non seulement avec le pH mais également avec la concentration de la solution. De plus, elle augmente avec la valence des contre-ions présents à l'interface solide-liquide.

Enfin,  $\sigma_D$  est la charge due aux ions de la couche diffuse. L'électroneutralité implique que  $\sigma_p + \sigma_D = 0$ . On considère généralement que la limite de séparation entre le sol et la solution se situe entre la première et la seconde couche des modèles à trois couches, soit au niveau du IHP (voir § 3.2.).

### 2.2.2. Les différents points de charge nulle

La charge des oxydes varie en fonction du pH, suivant l'ionisation des groupements amphotères hydroxyles. Les oxydes peuvent être chargés positivement ou négativement suivant le pH.

Le ZPC (Zero Point of Charge) ou PCN (Point de Charge Nulle) se définit comme le pH pour lequel l'oxyde présente une charge globale nette nulle. Pour cette valeur de pH, il y a autant de groupements hydroxyles sous la forme  $-OH_2^+$  que sous la forme  $-O^-$ . Pour des pH inférieurs au ZPC (respectivement supérieurs), l'oxyde est chargé positivement (respectivement négativement).

Le ZPC peut être déterminé expérimentalement par construction d'au moins deux courbes de titration de suspensions de sol dans un électrolyte indifférent. Un électrolyte indifférent est un ion dont l'acide conjugué a un pKa soit très élevé, soit très faible (Bowden et al., 1980). Les électrolytes indifférents les plus utilisés sont NaCl, KCl,  $NaNO_3$ ,  $NaClO_4$ , et  $KNO_3$  (Herbillon, 1988). Le ZPC correspond à l'abscisse de l'intersection des courbes construites. Cette méthode a été discutée par Parker et al. (1979). Le ZPC peut également être déterminé par électrophorèse. Dans ce cas, il se définit comme la valeur de pH pour laquelle il n'y a pas de migration des particules soumises à un champ électrique. Cette valeur est également appelée point isoélectrique

(iep). Pour les oxydes de fer, le ZPC se trouve pour des pH proches de 8, tandis que pour des oxydes d'aluminium, il est observé à des pH proches de 9 (Parks, 1965). Dans les sols, le ZPC est considérablement réduit, notamment à cause de ligands adsorbés sur les surfaces, tels que la matière organique (Deshpande et al., 1964 ; Moshi et al., 1974)

Le PZNC (Point of Zero Net Charge), pH auquel la somme algébrique des charge des ions autres que  $H^+$  et  $OH^-$  est nulle, peut être obtenu en procédant à l'adsorption de  $K^+$  et de  $Cl^-$  à différents pH et en déterminant le pH pour lequel l'adsorption de  $K^+$  est égale à l'adsorption de  $Cl^-$ .

Les physicochimistes du sol définissent également le PZNPC (Point of Zero Net Proton Charge), pH auquel la charge nette protonique est nulle, qui est égal au ZPC lorsqu'il n'y a pas d'adsorption spécifique pendant la détermination.

La difficulté de mesurer avec précision les paramètres de surface caractéristiques (point de charge nulle et densité de charge) rend hasardeuse toute utilisation quantitative. Par exemple, l'adsorption spécifique de n'importe quel ion sur la surface modifie le ZPC.

### 3. DESCRIPTION DE LA SURFACE DES OXYDES ET DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

#### 3.1. Le modèle de Stern (1924)

C'est un modèle relativement simple, dérivé du modèle de Gouy-Chapman (1910). Il est encore largement utilisé pour décrire les propriétés de surface de colloïdes, bien qu'il existe des modèles plus élaborés. Il permet de décrire qualitativement l'influence de quelques paramètres sur les variations de la densité de charge.

L'hypothèse principale du modèle est que les ions se répartissent en deux couches, la couche compacte et la couche diffuse.

- La couche compacte (ou couche de Stern) contient les ions qui réagissent avec la surface en formant des liaisons covalentes. Ces ions, spécifiquement adsorbés, ne sont pas hydratés et se situent à proximité de la surface. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de grandeur des rayons ioniques (de 0,1 à 0,5 nm environ).

- La seconde couche (ou couche diffuse) contient des ions hydratés que leur taille importante éloigne de la surface. Ils sont maintenus dans cette couche par des forces électrostatiques. Ces ions non spécifiquement adsorbés, constituent les ions échangeables. La couche diffuse a une épaisseur de quelques nm.

Au sein de la couche de Stern, le potentiel électrique décroît linéairement avec la distance à la surface (de  $\psi_0$  à  $\psi_D$ ) et tend vers zéro dans la couche diffuse selon une loi de Poisson-Boltzman (de  $\psi_D$  à zéro).

Le modèle de Stern (l'idée d'une succession de couches avec des potentiels variables), bien qu'il soit simpliste pour décrire les phénomènes d'adsorption d'ions, sert d'idée de base pour la définition de modèles plus élaborés (Bowden et al., 1977 ; Barrow et al., 1980).

### 3.2. Les modèles plus élaborés

Ils ne seront pas présentés en toute rigueur ici et le lecteur est invité à se reporter aux publications de Bowden et al. (1977 et 1980), et de Kleijn et Oster (1983).

Dans ces modèles, on distingue généralement trois couches :

- la première couche regroupe les ions autres que  $H^+$  et  $OH^-$  qui forment une liaison covalente avec les groupes fonctionnels de surface (complexes inner-sphere). Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  adsorbés sont considérés comme faisant partie du colloïde.
- la seconde couche contient des ions qui sont attirés par des forces électrostatiques suffisantes pour éviter qu'ils ne diffusent dans la solution du sol (complexes outer-sphere).
- la troisième couche contient les ions qui équilibrent la charge électrique globale afin de respecter l'électroneutralité de l'ensemble. Les ions de cette couche sont également attirés par des forces électrostatiques mais ils ne forment aucun complexe avec la surface et ils peuvent diffuser dans la solution du sol.

Le plan de séparation des deux premières couches est appelé le Inner Helmholtz Plan (IHP), celui séparant la seconde de la troisième couche étant le Outer Helmholtz Plan (OHP). Chaque catégorie d'ions présentée dans ces couches contribue à la densité de charge totale (voir § 2.2.1.).

Ces modèles très complexes dans leur application analytique donnent de bons résultats sur des oxydes ou hydroxydes purs mais restent à adapter aux sols.

## 4. LES MÉCANISMES ET RÉACTIONS IMPLIQUÉS DANS L'ADSORPTION ET LA DÉSORPTION DES ANIONS ORTHOPHOSPHATE

### 4.1. Adsorption non-spécifique et adsorption spécifique

Les oxydes étant généralement chargés positivement dans les conditions de pH des sols, ils sont susceptibles d'adsorber des anions. On parle d'**adsorption non spécifique** quand les forces mises en jeu sont uniquement de nature coulombique et ne dépendent donc pas de la structure électronique de l'espèce adsorbée et de l'adsorbant. Les types de complexes impliqués dans l'adsorption non spécifique sont les complexes de sphère externe et les ions diffus. Les anions monovalents d'acides forts (acides perchlorique, par exemple), le chlorure, le bromure et le nitrate peuvent s'adsorber non spécifiquement sur la surface des oxydes. Il a été montré que le chlore s'adsorbe sur des oxydes de fer synthétiques à pH=5 tandis que cette adsorption est négligeable à pH=7, pH proche du ZPC de l'oxyde considéré (Borggaard, 1984). Dans les sols à charge variable, l'adsorption n'intervient que pour des pH assez faibles pour permettre le développement d'une charge nette positive sur les particules de sol et est reliée à la capacité d'échange anionique du sol (Bolan, 1996).

La capacité des oxydes à retenir dans les sols les ions non spécifiquement adsorbés tels que le chlorure, le bromure ou le nitrate est toutefois limitée (Borggaard, 1990). D'une part, le pH des sols est souvent proche du ZPC, ce qui limite le développement de charges positives sur les oxydes ; d'autre part, les charges positives développées sur les oxydes sont compensées par la matière organique, les ions phosphate et silicate, plutôt que par des ions non adsorbés spécifiquement. Borggaard (1990) estime néanmoins que dans les sols riches en oxydes, l'adsorption non spécifique peut être importante.

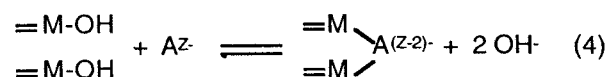
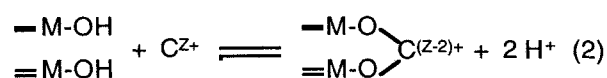
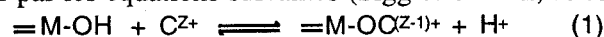
Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'**adsorption spécifique** implique la formation de liaisons chimiques (Bolan, 1996) et peut donc engendrer une plus forte proportion d'ions adsorbés sur des surfaces qu'en solution (Barrow, 1985). Ceci implique qu'il peut y avoir adsorption spécifique d'un ion, bien que la concentration en solution d'un autre ion, dont l'adsorption est non spécifique, puisse être beaucoup plus élevée. Certains anions (phosphate, silicate) sont adsorbés à des pH alcalins, pour lesquels les oxydes sont chargés négativement (Hingston et al., 1972 ; Sigg et Stumm, 1981). Par ailleurs, la quantité d'anions fixés peut dans certaines conditions excéder la capacité d'échange anionique (Bolan, 1996). Les complexes de surface impliqués dans l'adsorption spécifique sont de type de sphère interne et font intervenir des liaisons ioniques ou covalentes (Sposito, 1989). De nombreux travaux ont montré l'adsorption spécifique sur les oxydes de composés tels que l'arsenate, le chromate, le fluorure, le molybdate, le phosphate, le sélénite, le sulfate, le silicate ou la matière organique (Hingston et al., 1972 ; Sigg et Stumm, 1981 ; Tipping, 1981 ; Borggaard, 1983 ; Violante et al., 1991). Certains sites de fixation sont communs à ces anions, d'autres spécifiques (Violante et al., 1991). Pour les oxydes de fer, le classement de l'adsorption est phosphate > arsenate > molybdate > fluorure. Au sein de ces ions compétiteurs, le silicate est de loin le plus abondant dans les sols (Torrent et al., 1992). L'adsorption d'ions adsorbés spécifiquement est moins réversible que celle des ions adsorbés non spécifiquement (Bolan, 1996).

Dans le cas où une espèce en solution forme une unité moléculaire stable avec un groupement de surface, on parle de **complexation de surface** (Sposito, 1984). On distingue classiquement deux types de complexes. Si au moins une molécule d'eau est intercalée entre le groupement de surface et l'espèce en solution, on parle de complexe de sphère externe (outer-sphere complex). Dans le cas contraire, on parle de complexe de sphère interne (inner-sphere complex). Les complexes de sphère externe sont basés sur des forces électrostatiques et sont donc moins stables que les complexes de sphère interne qui font intervenir des liaisons ioniques et/ou covalentes avec des acides de Lewis.

Kuo et Lotse (1975) ont envisagé que l'augmentation de la couverture de la surface adsorbante pourrait entraîner un passage progressif d'adsorption spécifique à de l'adsorption non spécifique. L'adsorption du phosphate et du sulfate ferait donc intervenir ces deux types d'adsorption (Bolan, 1996).

#### 4.2. Interactions entre ions et surfaces à charge variable

Les interactions surface-cations(C) ou surface-anions(A) de la solution du sol, de valence z, peuvent se représenter par les équations suivantes (Sigg et Stumm, 1981), où M est un métal :



Dans le cas d'un ion monovalent, les réactions 1 et 3 ne modifient pas la charge, au contraire d'un ion bivalent qui provoque l'apparition d'une charge de même signe que celle de l'ion fixé.

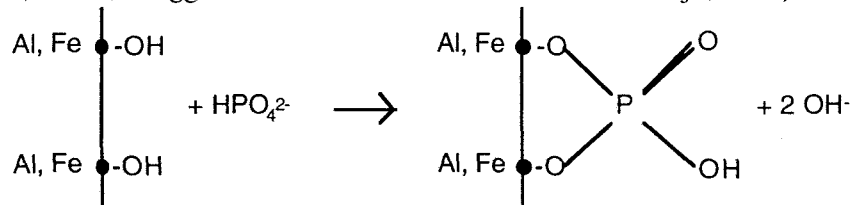


### 4.3. Réactions chimiques entre les anions orthophosphate et leurs surfaces adsorbantes

#### 4.3.1. Réactions impliquées dans l'adsorption des anions orthophosphate

Le phosphore peut se trouver sous différentes formes en fonction du pH ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

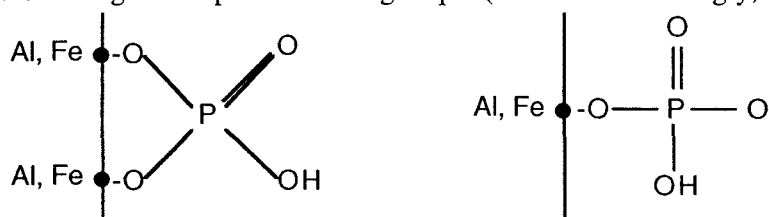
De nombreuses études (notamment en spectroscopie infra-rouge) ont montré que la réaction du phosphate avec les oxydes de fer consiste en la formation d'un complexe de surface binucléaire par remplacement de groupements hydroxyles (Kelly et Midgley, 1943 ; Muljadi et al., 1966 ; Atkinson et al., 1967, 1972, et 1974 ; Hingston et al., 1967 et 1974 ; Parfitt et al., 1975 et 1976 ; Parfitt, 1978 ; Borggaard, 1983 ; van der Zee et van Riemsdijk, 1986) :



Cette réaction d'échange de ligand et de formation d'un complexe binucléaire est également à la base de la fixation des anions orthophosphate dans les sols (Dean et Rubins, 1947 ; Ryden et al., 1977) et sur la kaolinite (Stout, 1939 ; Muljadi et al., 1966). Elle conduit à la libération d'hydroxyles qui sont susceptibles de modifier le pH au voisinage de la surface et qui sont en compétition avec les molécules d'anions orthophosphate pour les sites d'adsorption (Gebhardt et Coleman, 1974 ; Rajan et Fox, 1975 ; Hingston, 1981). Dans le cas de la kaolinite, le complexe binucléaire formé serait particulièrement stable puisque la distance entre deux atomes dans la molécule d'anion orthophosphate (2,85-3,20 Angström) est proche de la distance (2,96 Angström) entre deux atomes d'aluminium sur les bords des cristaux de kaolinite (Taylor et Ellis, 1978). Les anions orthophosphate peuvent également s'adsorber par remplacement d'ions sulfate et silicate (Rajan et Fox, 1975 ; Rajan et Watkinson, 1976) ou arsenate (Melamed et al., 1995). De fortes concentrations en phosphore dans les sols peuvent enfin engendrer une rupture des liaisons Fe-OH, la désorganisation des édifices (altération du minéral) entraînerait alors une augmentation des sites d'adsorption (Vo Dinh Quang et al., 1996).

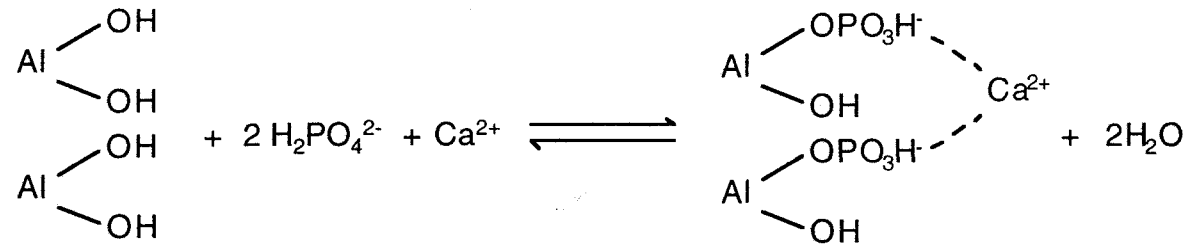
Quand une molécule d'anion orthophosphate s'adsorbe spécifiquement sur une surface, la charge électrique de la surface augmente et la réaction avec une molécule d'anion orthophosphate supplémentaire est donc moins aisée (Barrow, 1990). Il y a donc baisse de l'affinité d'une surface pour l'anion orthophosphate avec son adsorption. Cette propriété est plus ou moins bien prise en compte dans les modélisations des isothermes d'adsorption.

Dans le cas où une partie des sites d'adsorption sur du carbonate de calcium est occupée par de la matière organique dans les sols calcaires et qu'il reste un site d'adsorption de libre, l'adsorption des anions orthophosphate ne se fera que sur un seul site, avec une énergie très faible, à cause de la répulsion engendrée par l'anion organique (Holford et Mattingly, 1975) :



Ce passage à un complexe mononucléaire pourrait également avoir lieu dans les sols lorsqu'on trouve une bonne couverture en anions orthophosphate de la surface adsorbante (Eze et Loganathan, 1990). Ce mécanisme a également été suggéré par Taylor et Ellis (1978) pour expliquer les mécanismes de fixation des anions orthophosphate sur les résines anioniques. Le phosphore s'adsorberait donc sous la forme  $\text{HPO}_4^{2-}$  après déprotonation, puis sous la forme  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Selon Hingston et al. (1974), la forme mononucléaire permet une désorption d'un anion orthophosphate (phosphore labile) tandis que le complexe binucléaire aboutit à la non réversibilité de sa fixation.

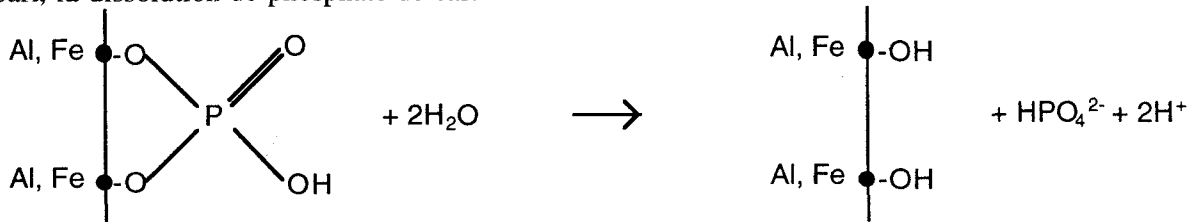
Une augmentation de l'adsorption avec les concentrations en calcium est fréquemment observée. Elle résulterait de la formation de complexes orthophosphate-calcium à la surface des colloïdes du sol pour des pH voisins de 5 ou 6 (Helyar et al., 1976) et à la formation de précipités orthophosphate-calcium en solution pour des pH proches de la neutralité (White et Taylor, 1977). Dans le premier cas, l'ion calcium irait se mettre dans la cavité entre deux anions orthophosphate adsorbés, et réduirait donc les répulsions électroniques entre les anions, permettant ainsi à d'autres molécules d'anions orthophosphate de se fixer (Helyar et al., 1976 ; Eze et Loganathan, 1990), suivant la réaction suivante :



Cette réaction peut également avoir lieu avec des ions bivalents de même rayon atomique que le calcium (1,0 Angström), tel que le strontium ou le cadmium (Helyar et al., 1976). Elle est d'autant plus fréquente qu'il y a couverture de la surface par les anions orthophosphate. La formation d'un complexe orthophosphate-calcium diminuerait la répulsion entre charges à proximité de la surface.

#### 4.3.2. Réactions impliquées dans la désorption des anions orthophosphate

Bache et Ireland (1980) ont étudié la désorption des anions orthophosphate à l'aide de résines échangeuses d'ions. La vitesse de désorption des anions orthophosphate d'un sol semble contrôlée à la fois par des mécanismes de diffusion à travers des agrégats et d'échanges d'ions. Les deux mécanismes conduisant à une désorption d'anions orthophosphate sont d'une part l'échange entre un ion hydroxyde et l'anion orthophosphate adsorbé sur la surface, et d'autre part, la dissolution de phosphate de calcium :



#### 4.3.3. Cinétique des réactions et irréversibilité

La lenteur de la réaction entre les oxydes et l'ion phosphate a été attribuée par certains auteurs à la formation de phosphates de fer, qui recouvriraient la surface des oxydes (Van der Zee

et Van Riemsdijk, 1986 ; Jonasson et al., 1988). D'autres auteurs (Willett et al., 1988 ; Parfitt, 1989) l'attribuent à une diffusion du phosphate à travers des oxydes de fer agrégés, bien que cette hypothèse ait été critiquée par ailleurs. La structure poreuse des oxydes pourrait expliquer la lenteur ainsi que la non réversibilité du phénomène d'adsorption (Cabrera et al., 1981 ; Schwertmann et al., 1985). Willett et al. (1988) ont montré que l'adsorption du phosphate sur une goethite bien cristallisée atteint un équilibre au bout de 3 jours. Par ailleurs, l'adsorption d'anions orthophosphate sur une goethite non-substituée est plus lente que sur goethite présentant des substitutions aluminiques, moins poreuse et plus compacte (Ainsworth et al., 1985).

Il semble donc que l'agrégation et la porosité soient les deux facteurs déterminants de l'adsorption/désorption du phosphate sur les oxydes et donc dans les sols.

## COMPARTIMENTS DU SOL IMPLIQUÉS DANS LA RÉTENTION DU PHOSPHORE ET RAISONNEMENT DES APPORTS PHOSPHATÉS

On ne peut pas considérer que l'adsorption d'une molécule, quelle qu'elle soit, se réalise sur un type unique de surface adsorbante (e.g. sur la matière organique, sur les argiles, ou sur tel ou tel type de sesquioxydes) pour deux raisons. En premier lieu, ces compartiments du sol, classiquement identifiés par des extractions sélectives ou des séparations gravimétriques, n'ont pas des caractéristiques physico-chimiques *uniformes et uniques* au sein de chaque compartiment. Par exemple, la mesure de la charge électrique d'un sol ou d'une particule reste une moyenne globale. Ainsi, même si la charge d'un oxyde se révèle positive en dessous de son ZPC, il ne faut pas perdre de vue qu'il existe aussi des charges négatives ou nulles sur la surface pour ces pH. De la même façon, il serait illusoire de penser que les argiles sont "seulement" chargées négativement puisque le jeu des ions et de leur hydratation fait apparaître des charges de sens opposé. La seconde raison pour ne pas concevoir l'adsorption sur un type de surface unique est que les compartiments du sol ne sont pas individualisés dans le sol mais s'*interpénètrent*. Il faut donc parler d'associations argile-matière organique, matière organique-sesquioxydes, ou de complexes sesquioxydes.

Dans ces conditions, la mise en relation de l'adsorption de molécules et de caractéristiques globales des sols peut paraître illusoire. Dans la réalité, il est bien évident que toutes les surfaces du sol peuvent participer *en même temps* à l'adsorption d'une même molécule. Il est donc bien question d'essayer d'identifier les compartiments contribuant *majoritairement* à la rétention de la molécule.

### 1. LES COMPARTIMENTS DU SOL IMPLIQUÉS DANS LA RÉTENTION DU PHOSPHORE

L'identification des compartiments impliqués dans l'adsorption du phosphore peut se faire soit par l'établissement de relations entre adsorption des anions orthophosphate et caractéristiques physico-chimiques du sol à l'aide de régressions linéaires, soit par des attaques séquentielles permettant de ne détruire qu'un compartiment du sol (matière organique, sesquioxydes). La première possibilité est de loin la plus utilisée car les extractants sélectifs ne le sont pas assez, et créent des artefacts tels que la dispersion des argiles, la création ou le blocage de sites de fixation (Parfitt, 1978 ; Soon, 1991). Quant au recours à la mise en relation statistique, Brennan et al. (1994) soulignent que les variables explicatives à rentrer dans le modèle de régression multiple progressive doivent être indépendantes entre elles. Par exemple, il existe fréquemment des relations entre pH et CEC, argile et CEC,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ . Dans ce cas précis, on n'aura pas recours aux variables CEC et  $Fe_2O_3$  dans les modèles. Par ailleurs, la non-inclusion d'un compartiment du sol dans un modèle de régression linéaire ne signifie pas que les anions orthophosphate ne s'adsorbent pas sur ce compartiment (Soon, 1991).

Les compartiments du sol susceptibles d'adsorber des anions orthophosphate sont constitués des sesquioxydes de fer et d'aluminium, des minéraux argileux, et de carbonate de calcium dans les sols calcaires (Larsen, 1967 ; Parfitt, 1978). Outre les teneurs des différents compartiments du sol, les facteurs qui peuvent influencer la rétention du phosphore sont le pH, la force ionique, le potentiel redox, et la température (Vo Ding Quang et al., 1996). Selon ces auteurs, il y aurait adsorption des anions orthophosphate à faible concentration sur les sites d'énergies les plus élevées constitués essentiellement par les sesquioxydes d'aluminium et dans une moindre mesure par des oxydes de fer substitués. A fortes concentrations, l'adsorption se ferait sur les sites de plus faible énergie : argiles, oxydes de fer et dans une moindre mesure, matière organique.

La fixation du phosphore fait intervenir à la fois des réactions d'adsorption et de précipitation (Jonasson et al., 1988 ; Martin et al., 1988 ; Porter et Sanchez, 1992 ; Sanyal et al., 1993). Les premières sont prédominantes sur une période courte (Rajan et Watkinson, 1976 ; Mehadi et Taylor, 1988) et pour des concentrations dans la solution du sol peu élevées (Hsu et Rennie, 1962 ; Muljadi et al., 1966 ; Lin et al., 1983). A plus fortes concentrations (de l'ordre de 1 mol P / l), des phénomènes de dissolution et de précipitation interviennent et aboutissent à l'apparition d'une nouvelle phase cristalline (Kittrick et Jackson, 1956). La formation de phosphates de fer (strengite) et d'aluminium (variscite) par précipitation a toutefois été mise en doute par certains auteurs (Ryden et Pratt, 1980).

### 1.1. Les sesquioxydes

Le rôle crucial des sesquioxydes dans la rétention des anions orthophosphate a été mise en évidence assez précocement (Sree Ramulu et al., 1967 ; Larsen, 1967). Dans les sols tropicaux, la fixation du phosphore est principalement due aux quantités importantes de sesquioxydes de fer et d'aluminium (Uehara et Gillman, 1981).

Il est possible de différencier les diverses formes des composés du fer et de l'aluminium par des extractions sélectives. L'extraction par du pyrophosphate de sodium 0,1M permet d'extraire le fer associé à la matière organique (Loveland et Digby, 1984) ; l'oxalate d'ammonium permet d'extraire en supplément les formes amorphes (Schwertmann, 1964 ; McKeague et Day, 1966) ; l'extraction avec du citrate et du bicarbonate avec du dithionite de sodium comme réducteur permet d'atteindre le fer sous forme cristallisé en plus des formes précédentes (Mehra et Jackson, 1960). Ces extractions sont également appliquées au cas de l'aluminium.

Les extractions sélectives et les analyses de régression peuvent permettre de savoir si les anions orthophosphate s'adsorbent préférentiellement sur les sesquioxydes de fer ou d'aluminium. Toutefois, les résultats à ce sujet sont conflictuels. Dans une étude menée sur 36 sols australiens, Brennan et al. (1994) ont montré que l'adsorption des anions orthophosphate était mieux corrélée au taux total d'aluminium qu'au taux total de fer, bien que ce dernier soit plus élevé dans la majorité des sols. D'autres auteurs ont souligné le faible rôle joué par les oxydes de fer au détriment des oxydes d'aluminium (Williams, 1960 ; Syers et al., 1971 ; Wada et Gunjigake, 1979 ; Loganathan et al., 1987 ; Borggaard et al., 1990), notamment sur les sols acides (Chien et al., 1980 ; Sanyal et al., 1993). Au contraire, certains travaux indiquent une prédominance des oxydes de fer cristallisés (Ahenkorah, 1968 ; Harter, 1969 ; Juo et Fox, 1977 ; Uehara et Gillman, 1981 ; Agbenin et Tiessen, 1994). Vijayachandran et Harter (1975) estiment que l'adsorption des anions orthophosphate dans les sols est largement reliée aux oxydes d'aluminium mais que dans le cas de sols où les taux d'aluminium sont identiques ou faibles, on observe effectivement un effet des oxydes de fer. Bromfield (1965) a observé que si on enlève les oxydes d'aluminium des

sols où ils déterminent la rétention du phosphore, cette dernière est alors déterminée par les oxydes de fer.

Les extractions séquentielles ont été mises en place pour différencier les différentes formes des composés du fer. Aussi, leur utilisation pour les composés de l'aluminium est sujette à caution. Ces extractions n'extraient pas les mêmes formes de composés pour le fer et pour l'aluminium (McKeague et Day, 1966 ; Singh et Gilkes, 1991 ; Agbenin et Tiessen, 1994).

Des sesquioxides de fer en quantités variables adsorbent les anions orthophosphate dans des proportions identiques, dans le cas où l'adsorption est ramenée à l'unité de surface adsorbante (Huang et Violante, 1986 ; McLaughlin et al. ; Borggaard, 1983). Il semble en effet que l'étendue de la fixation du phosphore ne soit pas seulement fonction de la quantité d'oxydes dans les sols mais également de leur cristallinité et de leur surface spécifique (Bigham et al., 1978 ; Jones, 1981 ; McLaughlin et al., 1981 ; Borggaard, 1983). Rajan et Perrott (1975) ont montré que l'augmentation de la cristallisation des gels d'aluminium aboutit à une plus faible rétention du phosphore. Par ailleurs, les gels amorphes adsorbent plus les anions orthophosphate que les formes cristallisées, à tel point que l'adsorption sur les oxydes de fer bien cristallisés peut apparaître négligeable face à l'adsorption sur les constituants du fer non ou mal cristallisés (Vo Dinh Quang et al., 1996). Cette différence a été attribuée à la faible surface spécifique des oxydes de fer (Willett et Higgins, 1978). Gorbunov et al. (1961) ont montré par ailleurs qu'un hydroxyde de fer amorphe adsorbait 108 fois plus d'anions orthophosphate qu'une goëthite bien cristallisée. Il a été suggéré qu'à fortes concentrations, les anions orthophosphate, associés au potassium, pourraient pénétrer dans les zones moins bien cristallisées des oxydes d'aluminium, pour y être adsorbés (Rideal et Gilbert, 1944 ; Muljadi et al., 1966).

## 1.2. Le carbonate de calcium

Une idée répandue dans la littérature est que le carbonate de calcium est une surface adsorbante importante pour le phosphore (Griffin et Jurinak, 1973 ; Freeman et Rowell, 1981 ; Ryan et al., 1985). Larsen (1967) a par exemple observé que l'adsorption des anions orthophosphate dans les sols calcaires est généralement proportionnelle à la quantité de carbonate de calcium. Au contraire, aucune influence du taux de  $\text{CaCO}_3$  sur l'adsorption n'a pu être mise en évidence pour de faibles concentrations en phosphore dans une étude menée sur 36 sols carbonatés espagnols (Borrero et al., 1988). Le facteur influençant le plus l'adsorption des anions orthophosphate n'est en effet pas la quantité de  $\text{CaCO}_3$  mais sa surface spécifique, reliée à la taille des particules (Holford et Mattingly, 1975). Il a été montré qu'une particule de carbonate de calcium de faible taille est à peine plus efficace pour adsorber les anions orthophosphate qu'une argile (Borrero et al., 1988). Il semble que les hydroxydes de fer présents dans les sols calcaires puissent être à l'origine de la plus grande part de l'adsorption (Holford et Mattingly, 1975 ; Pena et Torrent, 1984 ; Ryan et al., 1985 ; Borrero et al., 1988 ; Hamad et al., 1992). L'adsorption due aux associations fer-carbonate (Holford et Mattingly, 1975) serait négligeable comparée à la part due aux oxydes de fer seuls dans les sols calcaires (Hamad et al., 1992). Enfin, dans les sols calcaires, les phénomènes de précipitation de phosphates calciques sont à prendre en considération en plus des phénomènes d'adsorption (Holford et Mattingly, 1975 ; Freeman et Rowell, 1981 ; Borrero et al., 1988).

### 1.3. Les minéraux argileux

Des corrélations entre l'adsorption du phosphore et le taux d'argiles ont été de nombreuses fois observées (Fox et Kamprath, 1970 ; Udo et Uzu, 1972 ; Loganathan et al., 1987 ; Owusu-Bennoah et Acquaye, 1989 ; Solis et Torrent, 1989 ; Bennoah et Acquaye, 1989 ; Soon, 1991 ; Sanyal et al., 1993). Cette corrélation a été généralement attribuée aux charges électriques variables des bords des feuillets des argiles, surtout présentes dans la kaolinite (Muljadi et al., 1966 ; Willett et Higgins, 1978 ; Singh et Gilkes, 1991). Toutefois, cette hypothèse est contestée (Vo Dinh Quang et al., 1996). Rajan et Fox (1975) ont observé qu'à de fortes concentrations en phosphore, son adsorption était accompagnée d'une libération de silicate en solution. Le phosphore pourrait donc remplacer la silice sur les bords des minéraux argileux.

Loganathan et al. (1987) et Sanyal et al. (1993) considèrent que la corrélation entre adsorption du phosphore et taux d'argiles reflète la relation entre adsorption du phosphore et surface spécifique totale mais n'est pas directement liée à une adsorption des anions orthophosphate sur les argiles. En outre, la fraction granulométrique argiles peut être majoritairement constitué de sesquioxydes dans certains sols tropicaux (Gallez et al., 1976). D'autres auteurs ont montré que les anions orthophosphate pouvaient s'adsorber sur des minéraux argileux autres que la kaolinite (Soon, 1991). Ainsi Pissarides et al. (1968) classent les argiles saturées par du calcium dans le sens d'une adsorption des anions orthophosphate décroissante : mica > montmorillonite > kaolinite.

Dans les sols acides, l'adsorption du phosphore est généralement attribuée aux oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi qu'aux argiles de type 1:1 (Sanyal et De Datta, 1991).

### 1.4. La matière organique, facteur de l'adsorption

La matière organique n'existe pas à l'état libre dans un sol. Elle est en effet généralement associée aux minéraux argileux par l'intermédiaire de ponts cationiques (Fox et Kamprath, 1970) ou aux sesquioxydes dans les sols qui en contiennent (Sanyal et al., 1993 ; Soon, 1991). Mattson et al. (1950) estiment ainsi qu'il y a constitution d'un gel "complexe" dans les sols (phospho-silico-hydroxy-humates de fer et d'aluminium), dont le fer et l'aluminium seraient bien estimés par l'extraction Tamm et qui serait le site majeur de l'adsorption des anions orthophosphate dans les sols néo-zélandais (Saunders, 1965) et de l'Ouest de l'Australie (Gilkes et Hughes, 1994).

La matière organique a des influences multiples sur l'adsorption du phosphore, dont la résultante peut être soit positive (Syers et al., 1971 ; Lopez-Hernandez et Burnham, 1974 ; Mizota et al., 1982 ; Bennoah et Acquaye, 1989 ; Brennan et al., 1994 ; Vo Dinh Quang et al., 1996), soit négative (Fox, 1974 ; Moshi et al., 1974 ; Singh et Jones, 1976), soit nulle (Appelt et al., 1975 ; Borggaard et al., 1990).

La corrélation positive entre adsorption d'anions orthophosphate et taux de matière organique s'explique principalement par l'inhibition de la cristallisation des oxydes par la matière organique (Cornell et Schwertmann, 1979 ; Singer et Huang, 1990 ; Gerke et Hermann, 1992 ; Vo Dinh Quang et al., 1996). Cette dernière favoriserait de fortes proportions en composés amorphes du fer et de l'aluminium dans les sols, nettement plus réactifs que les formes cristallisées. Une seconde raison de la corrélation positive peut être l'adsorption d'anions orthophosphate sur des groupements amine protonés pour des pH élevés (Uehara et Gillman, 1981 ; Stevenson, 1982). Lopez-Hernandez et Burnham (1974) expliquent pour leur part la relation positive entre adsorption du phosphore et matière organique par la présence d'aluminium et de fer associés à la matière organique, plus réactifs que les mêmes éléments dans un environnement inorganique. Fox (1969) a enfin suggéré que les anions orthophosphate pourraient être directement adsorbés sur la

matière organique sous forme d'inositol hexaphosphate, bien que de nombreux auteurs estiment qu'une adsorption directe soit improbable (Williams et al., 1958 ; Saunders, 1965).

La corrélation négative entre l'adsorption du phosphore et le taux de matière organique s'explique par la compétition entre les anions orthophosphate et les acides organiques pour les sites d'adsorption (Deb et Datta, 1967 ; Nagarajah et al., 1970 ; Lopez-Hernandez et Burnham, 1974 ; Holford et Mattingly, 1975 ; Parfitt, 1977 ; Lopez-Hernandez et al., 1986 ; Sibanda et Young, 1986 ; Kafkafi et al., 1988 ; Hue, 1991 ; Violante et al., 1991 ; Violante et Gianfreda, 1993). Les molécules organiques sont en effet capables de se fixer sur les hydroxydes de fer ou d'aluminium, sur les bords des feuillets des argiles et sur les allophanes, de la même façon que les anions orthophosphate (Afif et al., 1995). Les anions organiques les plus compétiteurs pour les anions orthophosphate sont le citrate et l'oxalate, tandis que l'acétate, le succinate et le lactate n'entraîne pratiquement pas de compétition (Nagarajah et al., 1970). Afif et al. (1995) ont montré que les anions orthophosphate remplacent très lentement les anions organiques, tels que les acides humiques et fulviques et les anions organiques de faible poids moléculaire (Parfitt et al., 1977 ; Cornell et Schindler, 1980 ; Evans, 1985 ; Fontes et al., 1992) sur les sites de fixation, dans un rapport de 2 moles d'anions organiques relargués par mole d'anion orthophosphate adsorbé et que l'effet de la matière organique sur la rétention du phosphore n'est donc que retardateur. Les anions organiques peuvent également complexer les métaux en solution, ce qui limite la formation de complexes entre les anions orthophosphate et les métaux (Fox et al., 1990). Une destruction de la matière organique par traitement à l'eau oxygénée peut entraîner une très forte augmentation de l'adsorption dans les sols tropicaux du Brésil (De Mesquita Filho et Torrent, 1993). Holford et Mattingly (1975) ont suggéré que la matière organique pourrait baisser la proportion de sites de fixation de haute énergie et donc augmenter la proportion de phosphore labile sur les sites de faible énergie.

Par ailleurs, matière organique et sesquioxydes sont associés dans les sols et l'association des deux est une surface adsorbante pour les anions orthophosphate (Mattson et al., 1950 ; Weir et Sopper, 1962 ; Saunders, 1965 ; Harter, 1969 ; Syers et al., 1971 ; Bloom, 1981), bien que la matière organique ne soit pas un adsorbant *per se* (Soon, 1991). La surface adsorbante résultante serait plus faible que la somme des deux entités prises individuellement (Saunders, 1965). Les résultats sont conflictuels puisque Gerke et Hermann (1992) estiment que la complexation des matières organiques par des sesquioxydes augmentent la capacité d'adsorption des sesquioxydes par un facteur variant de 2 à 5. La présence d'une telle association peut être vérifiée par l'existence d'une forte corrélation entre le taux de matière organique et les composés non parfaitement cristallisés du fer et de l'aluminium (Sanyal et al., 1993).

### **1.5. Le rôle particulier joué par le pH**

Il est connu que l'adsorption du phosphore diminue avec l'augmentation du pH pour des oxydes ou des minéraux argileux purs (Muljadi et al., 1966 ; Hingston et al., 1972). Des travaux ont montré que pour des sols de compositions minéralogiques peu différentes mais différenciés par leur pH, il y a une augmentation de l'adsorption avec la diminution du pH (Lopez-Hernandez et Burnham, 1974 ; Parfitt, 1977 ; Friesen et al., 1980 ; Eze et Loganathan, 1990). Par contre, certains auteurs ne trouvent aucune influence significative du pH sur l'adsorption du phosphore (Williams et al., 1958 ; Ahenkorah, 1968 ; Magdoff et Bartlett, 1985 ; Owusu-Bennoah et Acquaye, 1989 ; Eze et Loganathan, 1990 ; Brennan et al., 1994). D'autres ont constaté une augmentation de l'adsorption avec l'augmentation du pH (Amarasiri et Olsen, 1973 ; Mokwunye, 1975). White (1983) attribue cette prolifération d'observations conflictuelles à des différences dans les quantités d'aluminium total des sols (Eze et Loganathan, 1990) tandis que Barrow (1987) voit au moins six facteurs pouvant en être responsable.



La corrélation négative entre pH et adsorption du phosphore est due à la diminution de la charge positive des surfaces hydroxylées avec l'augmentation du pH. Les anions orthophosphate possèdent en effet une très grande affinité pour les sites aqueux  $-OH_2^+$  (Shang et al., 1992). Certains auteurs attribuent par contre la plus faible adsorption à fort pH à l'augmentation des ions hydroxyl en solution qui rentrent en compétition avec les anions orthophosphate pour les sites de fixation (Eze et Loganathan, 1990 ; Adepoju, 1993). Enfin, White et Taylor (1977) pensent que cette observation résulte de l'augmentation de la solubilisation des formations phosphore-aluminium amorphe.

Certains travaux ont été réalisés à pH constant afin de minimiser l'effet de ce facteur. Dans le cas d'études sur les oxydes d'aluminium et sur la kaolinite, la constance du pH est assurée soit par l'utilisation des tampons (Hsu et Rennie, 1962 ; Bache, 1964), soit par de faibles rapports sol/solution (Muljadi et al., 1966), soit par un titrimètre automatique (Rajan et al., 1974 ; Rajan et Perott, 1975). L'emploi de tampons introduit une compétition avec les anions orthophosphate pour les sites d'adsorption (Muljadi et al., 1966 ; Lopez-Hernandez et Burnham, 1974) tandis que le recours à de forts rapports solution/sol nécessite de doser le phosphore fixé sur l'adsorbant (Rajan et Perott, 1975).

Des travaux menés sur des oxydes ou sur des sols ont montré que l'adsorption augmente effectivement avec la baisse du pH mais passe par un maximum situé entre pH=3,5 et pH=6 (Chen et al., 1973 ; Mokwunye, 1975 ; Hu et al., 1992).

Dans le cas du phosphore, le pH joue à la fois sur la forme de la molécule et sur les constituants à charge variable (Vo Dinh Quang et al., 1996).

Dans la gamme de pH la plus fréquemment rencontrée, le phosphore se présente généralement sous les formes  $HPO_4^{2-}$  et  $H_2PO_4^-$ . Ces deux formes sont en effet les formes majoritaires entre pH=3 et pH=11 (Muljadi et al., 1966). L'affinité de la forme bivalente pour les surfaces adsorbantes est beaucoup plus importante que celle de la forme monovalente (Barrow, 1990). A pH=4 par exemple, la concentration en  $HPO_4^{2-}$  est faible mais elle est multipliée par un facteur 10 à chaque augmentation de pH d'une unité. Cette croissance logarithmique se poursuit jusque vers pH=6, à proximité du  $pK_2$  du phosphore. Ces effets produiraient donc une forte augmentation de l'adsorption avec le pH mais par ailleurs, ils sont contrecarrés par une augmentation du caractère négatif du potentiel de surface des surfaces adsorbantes. La charge et le potentiel de surface sont en effet modifiés par le pH et la nature de l'électrolyte présent. Dans le cas où les surfaces réagissant avec les anions orthophosphate sont négatives (cas largement majoritaire dans les sols tempérés), l'augmentation de la concentration en cations ou de la valence des cations entraîne la diminution du caractère négatif du potentiel de surface, ce qui a pour effet d'augmenter l'adsorption. Cet effet est d'autant plus marqué que le pH augmente.

## **2. APPORTS DE PHOSPHORE : AMÉLIORATION DE LEUR EFFICIENCE ET RISQUES ENGENDRÉS**

### **2.1. Amélioration de l'efficacité des apports de phosphore**

L'objectif premier d'une fertilisation est de mettre à disposition d'une plante cultivée les éléments nécessaires à son développement. Dans le cas du phosphore, l'apport doit être particulièrement raisonné puisqu'il devra couvrir à la fois les prélèvements de la plante et les prélèvements du sol par fixation. Des expériences menées au champ indiquent que du phosphate ayant été apporté une année auparavant est moitié moins efficace qu'un apport de phosphate dans

l'année (Le Mare, 1959 ; Holford et Gleeson, 1976 ; Bolland et al., 1987). L'objectif d'une fertilisation phosphatée est donc de maintenir à moindre prix une concentration de phosphore en solution "acceptable". La mise à disposition de nutriments pour la plante étant régulée par des phénomènes de diffusion, plus la concentration en phosphore dans la solution du sol est importante, plus la diffusion se fera facilement, et plus la plante absorbera du phosphore.

Différentes stratégies de fertilisation phosphatée ont été étudiées pour tenter de maintenir une bonne alimentation des plantes en phosphore malgré la forte fixation de l'élément dans les sols contenant des proportions importantes de sesquioxides de fer et d'aluminium. Elles visent à diminuer l'adsorption des anions orthophosphate par différentes interventions culturales. En marge d'apports massifs initiaux de phosphore qui aboutissent à sa rétrogradation, certains préconisent un apport de chaux visant à augmenter le pH du sol, une application du phosphore en bandes, ou encore l'application de phosphore sous des formes autres que les engrais inorganiques solubles utilisés couramment.

### **2.1.1. Relèvement du pH par apport de carbonate de calcium**

C'est l'option la plus couramment adoptée puisque le chaulage peut considérablement diminuer l'adsorption des anions orthophosphate (Lopez-Hernandez et Burnham, 1974). L'effet d'un apport de carbonate de calcium sur l'adsorption d'anions orthophosphate est double : d'une part, l'augmentation de pH augmente la répulsion entre les anions orthophosphate et les particules de sol qui deviennent plus électronégatives ; d'autre part, le chaulage stimule la décomposition de la matière organique et donc la libération d'anions organiques, susceptibles de rentrer en compétition avec les anions orthophosphate pour les sites d'adsorption (Martini et al., 1974). Un chaulage peut par ailleurs permettre de remédier à des toxicités en manganèse ou en aluminium. Une modification du pH d'un sol par chaulage peut parfois être sans effet sur l'adsorption du phosphore (Reeve et Sumner, 1970 ; Lucas et Blue, 1972 ; Eze et Loganathan, 1990).

### **2.1.2. Apports de phosphore en bandes**

Une seconde option peut consister à apporter le phosphore par bandes. La concentration de la solution du sol au niveau de la bande est alors importante et les racines peuvent prélever plus facilement le phosphore.

Deux problèmes ont été évoqués dans la littérature : d'une part la concentration en phosphore peut devenir localement trop importante pour assurer un fonctionnement optimal des racines, d'autre part les jeunes plantes ne sont pas toujours en mesure de développer des racines qui leur permettraient d'avoir accès au phosphore. L'application en bandes est donc critiquable (Fox, 1980) mais peut être bénéfique dans le cas de sols ayant déjà reçu un amendement phosphaté (Sanchez et Uehara, 1980).

La correction des fortes déficiences en phosphore des sols tropicaux peut se faire par un apport initial massif de phosphore (Younge et Plucknett, 1966), des apports annuels en bande (Yost et al., 1981), ou par une combinaison des deux méthodes (Yost et al., 1979).

Yost et al. (1979) ont comparé les rendements obtenus sur un maïs selon le type de fertilisation (épandage homogène sur toute la surface ou en bandes). La meilleure efficacité du phosphore appliqué uniformément, qui n'était pas attendue dans ce sol brésilien très déficient en phosphore, a été attribuée à une distribution plus uniforme du phosphore assimilable dans le sol (Stryker et al., 1974 ; Jungk et Barber, 1975), à une meilleure distribution du système racinaire et

donc à une meilleure alimentation en eau (Drake et Stewart, 1950), ainsi qu'à une réduction de la teneur en eau au voisinage de la bande (Marais et Wiersma, 1976).

L'effet résiduel de la fertilisation phosphatée est plus important lorsque le phosphore est apporté localement mais il est également considérable dans le cas d'un apport initial massif (Kamprath, 1967 ; Fox et al., 1968 ; Pichot et Roche, 1972 ; Yost et al., 1979).

### **2.1.3. Utilisation de formes de phosphore autres que les engrais inorganiques solubles**

#### **2.1.3.1. Apports de phosphate naturel**

L'utilisation de sources de phosphore moins soluble vise à maintenir une concentration acceptable en phosphore dans la solution du sol sur une longue durée. Le principe en est une dissolution progressive de phosphate naturel (typiquement le Phosphate Rock). Sanyal et al. (1993) suggèrent d'apporter du phosphore sous forme peu soluble dans les sols qui ont une capacité de fixation, une vitesse de fixation et une énergie d'adsorption élevées mais des faibles possibilités de désorption.

Le phosphate naturel poursuit sa dissolution tant que les atomes qu'il libère (phosphore, hydroxyde, calcium) sont évacués. Les sols doivent donc être des bons puits pour ces ions, sous peine de voir la réaction de dissolution s'arrêter. Par ailleurs, l'efficacité du phosphate naturel est d'autant plus importante qu'il est finement réduit et qu'il est bien mélangé au sol. On considère en général que le Phosphate Rock est 10 fois moins efficace qu'un apport soluble. Il faudrait donc comparativement amener 10 fois plus de Phosphate Rock pour atteindre un même apport à longue échéance. Les particules de Phosphate Rock sont alors plus proches et les zones de diffusion de chaque particule sont alors plus à même d'interagir, ce qui diminue le relarguage de phosphore en solution. En résumé, plus on apporte de Phosphate Rock, moins il est dissout rapidement et moins il est efficace comparé aux formes solubles. Ceci explique que les rendements maximums obtenus avec des formes de phosphate solubles ne soient jamais atteints par des apports de Phosphate Rock, aussi importants qu'ils soient.

#### **2.1.3.2. Apports de phosphore sous forme organique**

De nombreux auteurs ont rapporté des contributions importantes du phosphore organique à l'alimentation des plantes dans les sols tropicaux (Adepetu et Corey, 1976 ; Ayodele et Agboola, 1983 ; Sattell et Morris, 1992 ; Thien et Myers, 1992). La contribution du phosphore organique à l'alimentation des plantes représenterait de 30 à 50% du phosphore total assimilé dans la plupart des sols (Paul et Clark, 1989). Stevenson (1982) avance pour sa part des contributions de 15 à 80%. Le phosphore organique extractible à l'acide pourrait être préférentiellement biosorbé face au phosphore inorganique (McKercher et Anderson, 1989).

Grâce à des apports au champ de phosphore, nitrate et fumier, Abott et Tucker (1973) ont montré que le phosphore organique sous forme de fumier donnait des rendements sur coton et sur orge plus élevés que l'équivalent sous forme inorganique. Par ailleurs, le phosphore apporté par le fumier est resté assimilable pour les plantes plus longtemps que l'autre forme. Ces observations sont confirmées par d'autres auteurs qui ont constaté que le phosphore organique était plus mobile au sein du profil que son homologue inorganique (Hannapel et al., 1964a et 1964b ; Bowman et Savory, 1992). Certains auteurs ont constaté que l'application à long terme de déjections animales peut résulter en une lixiviation de phosphore dans des sols peu fixateurs, jusqu'à des profondeurs maximum de 1 m (Meek et al., 1979 et 1982 ; Kuo et Baker, 1982 ; Campbell et al., 1986 ; Mozaffari et Sims, 1993). Dans les sols évolués, phosphore organique et

inorganique semblent immobiles à court terme mais les déplacements peuvent être significatifs à l'échelle de la formation des sols (Smeck et Runge, 1971).

Une augmentation des apports de boues, qu'elles soient solides (Kelling et al., 1977 ; Folle et al., 1995) ou liquides (King et al., 1974), ou en complément avec du compost (Epstein et al., 1976), contribue à une augmentation du phosphore assimilable dans les sols.

## **2.2. Apports de phosphore et capacité des plantes à absorber le phosphore**

La capacité d'adsorption définit une capacité à fixer les anions organiques mais seulement de manière théorique. Il existe en effet de grandes variations chez les plantes cultivées dans la capacité à "extraire" le phosphore du sol. Grimal et al. (1994) ont montré par exemple qu'une variété de maïs pouvait extraire 23,5% du phosphore adsorbé sur une goethite synthétique tandis qu'une résine anionique n'avait pu en extraire que 1%. Cette différence peut être attribuée à la sécrétion d'acides organiques et de polysaccharides par les racines (Nagarajah et al., 1970 ; Hoffland et al., 1989), ou par des bactéries de la rhizosphère (Rouatt et Katznelson, 1961 ; Stevenson, 1967). Des acides organiques simples peuvent également être produits par la décomposition de plantes, animaux ou tissus microbiens (Rovira, 1969). L'effet de ces diverses sécrétions n'est généralement pas pris en compte dans les études de fixation du phosphore dans les sols.

## **2.3. Effets néfastes engendrés par des apports massifs de phosphore**

### **2.3.1. Abaissement du point de charge nulle**

Des apports massifs de phosphore contribuent à l'abaissement du point de charge nulle du sol (Melamed et al., 1994). Ils induisent donc des risques d'acidification du sol puisque l'état de stabilité physico-chimique du sol est atteint pour un pH égal au ZPC. La différence  $\text{pH} - \text{pH}_{\text{ZPC}}$  a été utilisée pour évaluer le degré d'évolution pédogénétique du sol (Hendershot et Lavkulich, 1978).

### **2.3.2. Augmentation de la mobilité des éléments traces**

L'application de phosphore influe sur la concentration des éléments traces anioniques potentiellement toxiques (Perya, 1991). Les mécanismes d'adsorption des anions orthophosphate et arsenate sur les minéraux du sol étant identiques (Sposito, 1984), il peut y avoir compétition entre ces deux ions dans le sol. La compétition entre ces deux ions, la baisse du ZPC et l'augmentation de la charge nette de surface engendrée par des apports de phosphore (Melamed et al., 1994) contribuent à un départ d'arsenic vers les eaux souterraines, dans les sols soit contaminés par de l'arsenate de plomb, soit traités par des pesticides contenant de l'arsenic, et donc à un risque de pollution (Melamed et al., 1995).

### **2.3.3. Eutrophisation des eaux de surface**

Des apports importants de phosphore ou de nitrate à des eaux de surface plus ou moins stagnantes peuvent engendrer une prolifération de cyanobactéries et de plantes aquatiques et une diminution de l'oxygène dissous par leur vieillissement et leur décomposition (Sharpley, 1995). Le phénomène d'eutrophisation des eaux de surface pose des problèmes quant à leur utilisation pour la pêche, les loisirs, l'industrie, la production d'eau potable. La consommation d'eau polluée par des éclosions de cyanobactéries ou par des neuro- et hépatotoxines qu'elles produisent peut engendrer la mort de bétail et représenter un risque pour les humains (Lawton et Codd, 1991).

Le transport de phosphore de la parcelle cultivée aux eaux de surface peut se faire sous forme soluble ou particulaire. Le départ sous forme soluble par lixiviation est généralement limité, sauf dans des cas particuliers de sols sableux (Singh et Gilkes, 1991), de sols ayant reçu de fortes fertilisations phosphatées (Sharpley et Smith, 1990), de sols de prairie (Burwell et al., 1977), ou de sols forestiers (Singer et Rust, 1975). La contribution de la forme particulaire au départ de phosphore de l'écosystème cultivé par érosion est de loin la plus importante (Burwell et al., 1977 ; Nelson et al., 1979) puisque les anions orthophosphate sont fixés sur les éléments fins et que la matière organique peut contenir de fortes quantités de phosphore (Sharpley et Smith, 1990).

*Les recommandations pratiques directes provenant des expériences de laboratoire sur la rétention du phosphore sont peu nombreuses. Toutefois, ces expériences de laboratoire constituent une première étape très importante dans la recherche d'amélioration de l'assimilabilité du phosphore par les plantes. Elles doivent aboutir à des suggestions quant à l'apport phosphorique, qui pourront être confirmées ou infirmées dans des expériences plus proches du terrain, qu'elles soient en serre ou au champ.*

*On ne dispose pas à l'heure actuelle de méthode simple de détermination de la capacité d'adsorption du phosphore d'un sol (Gilkes et Hughes, 1994). Une telle méthode permettrait d'optimiser les apports phosphoriques pour obtenir une croissance optimale des plantes cultivées, mais donnerait également des informations sur les sols peu disposés à retenir le phosphore et donc susceptibles de provoquer à la fois des pertes économiques et l'eutrophication des eaux avoisinantes. C'est tout l'enjeu des travaux actuels sur le phosphore.*

## Références citées

---

### A

---

- ABBOTT J.L., TUCKER T.C.**, 1973. Persistence of manure phosphorus availability in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:60-63.
- ABRAMS M.M., JARRELL W.M.**, 1992. Bioavailability index for phosphorus using ion exchange resin impregnated membranes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:1532-1537.
- ADAMSON A.W.**, 1967. *Physical chemistry of surfaces*. Interscience Publishers, Inc., New York, 650-654.
- ADEPETU J.A., COREY R.B.**, 1976. Organic phosphorus as a predictor of plant-available phosphorus in soils of southern Nigeria. *Soil Sci.*, 122:159-164.
- ADEPOJU A.Y.**, 1993. Evaluation of P-sorption capacity of forest and savanna soils of Nigeria. *Trop. Agric.*, 70:127-130.
- AFIF E., BARRON V., TORRENT J.**, 1995. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by Cerrado soils from Brazil. *Soil Sci.*, 159:207-211.
- AGBENIN J.O., TIESSEN H.**, 1994. The effects of soil properties on the differential phosphate sorption by semiarid soils from northeast Brazil. *Soil Sci.*, 157:36-45.
- AHENKORAH Y.**, 1968. Phosphorus-retention capacities of some cocoa-growing soils of Ghana and their relationship with soil properties. *Soil Sci.*, 105:24-30.
- AINSWORTH C.C., SUMNER M.E., HURST V.J.**, 1985. Effect of aluminium substitution in goethite on phosphorus adsorption : I. Adsorption and isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:1142-1149.
- AKRATANAKUL S., BOERSMA L., KLOCK O.O.**, 1983. Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity. II. Experimental results. *Soil Sci.*, 135:331-341.

- ALVARADO A., BUOL S.W.**, 1985. Field estimation of phosphate by Andepts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:911-914.
- ALLEN D.G., JEFFERY R.C.**, 1990. Methods of analysis of phosphorus in western Australian soils. Report of investigation n<sub>j</sub>37. Chemistry Centre of Western Australia, East Perth.
- AMARASIRI S.L., OLSEN S.R.**, 1973. Liming as related to solubility of P and plant growth in an acid tropical. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:716-721.
- AMER F., BOULDIN C.A., BLACK C.A., DUKE F.R.**, 1955. Characterisation of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P32-equilibration. *Plant Soil*, 6:611-612.
- ANDERSEN M.A., TEJEDOR-TEJEDOR M.I., STANFORTH R.R.**, 1985. Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 19:632-637.
- ANDREUX F., PORTAL J.M., SCHIAVON M., BERTIN G.**, 1992. The binding of atrazine and its dealkylated derivatives to humic-like polymers derived from catechol. *Sci. Total Environ.*, 117/118:207-217.
- APPELT H., COLEMAN N.T., PRATT P.F.**, 1975. Interactions between organic compounds, minerals, and ions in volcanic-ash-derived soils. II. Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:628-630.
- ATKINSON R.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1967. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 71:550-558.
- ATKINSON R.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1972. Kinetics of isotopic exchange of phosphate at the  $\alpha$ -FeOOH-aqueous solution interface. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34:2201-2211.
- ATKINSON R.J., PARFITT R.L., SMART R.S.C.**, 1974. Infrared study of phosphate adsorption on goethite. *J. Chem. Soc. Faraday I*, 70:1472.
- AYODELE O.J., AGBOOLA A.A.**, 1983. Evaluation of phosphorus in savannah soils of western Nigeria under bush fallow systems. *J. Agric. Sci. (Cambridge)*, 101:283-289.

---

## B

---

- BACHE B.W.**, 1964. Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. *J. Soil Sci.*, 15:110-116.
- BACHE B.W., WILLIAMS E.G.**, 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22:289-301.
- BACHE B.W., IRELAND C.**, 1980. Desorption of phosphate from soils using anion exchange resins. *J. Soil Sci.*, 31:297-306.
- BALLAUX J.C., PEASLEE D.E.**, 1975. Relationships between sorption and desorption of phosphorus by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:275-278.
- BARRIUSO E., LAIRD D.A., KOSKINEN W.C., DOWDY R.H.**, 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:1632-1638.
- BARROW N.J.**, 1974. Effect of previous additions of phosphate on phosphate adsorption by soils. *Ibid.* 118:82-89.

- BARROW N.J.**, 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29:447-462.
- BARROW N.J.**, 1979. Three effects of temperature on the reactions between inorganic phosphate and soil. *J. Soil Sci.*, 30:271-279.
- BARROW N.J.**, 1980a. Differences amongst a wide-ranging collection of soils in the rate of reaction with phosphate. *Aust. J. Soil Res.*, 18:215-224.
- BARROW N.J.**, 1980. Differences amongst some north American soils in the rate of reaction with phosphate. *J. Environ. Qual.* 9:644-648.
- BARROW N.J.**, 1983a. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 34:733-750.
- BARROW N.J.**, 1983b. On the reversibility of phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 34:751-758.
- BARROW N.J.**, 1985. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. *Adv. Agron.*, 38:183-230.
- BARROW N.J.**, 1987. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. *Fert. Res.*, 14:1-100.
- BARROW N.J.**, 1990. Relating chemical processes to management systems. Proceedings of Phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania; March 1989, 199-209.
- BARROW N.J., SHAW T.C.**, 1975. The slow reactions between soil and anions. 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Sci.*, 119:167-177.
- BARROW N.J., SHAW T.C.**, 1977. Factors affecting the amount of phosphate extracted from soil by an anion exchange resin. *Geoderma*, 18:309-323.
- BARROW N.J., SHAW T.C.**, 1979. Effects of solution/soil ratio and vigour of shaking on the rate of phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.*, 30:67-76.
- BARROW N.J., OZANNE P.G., SHAW T.C.**, 1965. Nutrient potential and capacity. 1. The concepts of nutrient potential and capacity and their application to soil potassium and phosphorus. *Aust. J. Agric. Res.*, 16:61-76.
- BARROW, N.J., BOWDEN J.W., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1980. An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. *Aust. J. Soil Res.*, 18:37-47.
- BECKWITH R.S.**, 1965. Sorbed phosphate at standard supernatant concentration as an estimate of the phosphate needs of soils. *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.*, 5:52-58.
- BENNOAH E.O., ACQUAYE D.K.**, 1989. Phosphate sorption characteristics of selected major Ghanaian soils. *Soil Sci.*, 148:114-123.
- BENOIT P.**, 1994. Role de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Doct. INA-PG. 194p.
- BIGGAR J.W., CHEUNG M.W.**, 1973. Adsorption of picloram on Panoche, Ephrata and Palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:863-868.
- BIGHAM J.M., GOLDEN D.C., BUOL S.W., WEED S.B., BOWEN L.H.**, 1978. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols. II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:825-830.
- BLOOM P.R.**, 1981. Phosphorus adsorption by aluminium-peat complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:267-272.



- BOLAN N.S.**, 1996. Revisiting the reactivity of anions in soils. Wispas n°65, HortResearch, New Zealand.
- BOLAN N.S., BARROW N.J., POSNER A.M.**, 1985. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxydes. *J. Soil Sci.*, 36:187-197.
- BOLLAND M.D.A., BARROW N.J.**, 1996. Incubating superphosphate in 'dry soil' can reduce its effectiveness. *Fert. Res.*, 44:205-215.
- BOLLAND M.D.A., GILKES R.J., ALLEN D.G., D'ANTUONO M.F.**, 1987. Residual value of superphosphate and Queensland rock phosphate for serradella and clover on very sandy soils as assessed by plant growth and bicarbonate-soluble phosphorus. *Aust. J. Agr. Res.*, 27:275-282.
- BOLLAND M.D.A., GILKES R.J., BRENNAN R.F., ALLEN D.G.**, 1996. Comparison of seven phosphorus sorption indices. *Aust. J. Soil Res.*, 34:81-89.
- BORGGAARD O.K.**, 1979. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a Danish sandy loam. *J. Soil Sci.*, 30:727-734.
- BORGGAARD O.K.**, 1981. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from soils from Denmark and Tanzania. *J. Soil Sci.*, 32:427-432.
- BORGGAARD O.K.**, 1982. The influence of iron oxides on the surface area of soil. *J. Soil Sci.*, 33:443-449.
- BORGGAARD O.K.**, 1983. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.*, 34:333-341.
- BORGGAARD O.K.**, 1984. Influence of iron oxides on the nonspecific anion (chloride) adsorption by soil. *J. Soil Sci.*, 35:71-78.
- BORGGAARD O.K.**, 1990. Dissolution and adsorption properties of soil iron oxides. Chemistry dpt., Roy. Vet. and Agr. Univ., Frederiksberg. 122p.
- BORGGAARD O.K., JORGENSEN S.S., MOBERG J.P., RABEN-LANGE B.**, 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J. Soil Sci.*, 41:443-449.
- BORRERO C., PENA F., TORRENT J.**, 1988. Phosphate sorption by calcium carbonate in some soils of the Mediterranean part of Spain. *Geoderma*, 42:261-269.
- BOWDEN J.W.**, 1973. Models for ion adsorption in mineral surfaces. Ph.D. Thesis, University of Western Australia.
- BOWDEN J.W., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.*, 15:121-136.
- BOWDEN J.W., BOLLAND M.D.A., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1973. Generalized model for anion and cation adsorption at oxide surfaces. *Nature, Lond., Physical science*, 245:81-83.
- BOWDEN J.W., NAGARAJAH S., BARROW N.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1980. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.*, 18:49-60.
- BOWMAN R.A., SAVORY D.J.**, 1992. Phosphorus distribution in calcareous soil profiles of the Central Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:423-426.
- BOYER J.**, 1982. Les sols ferralitiques, tome X., Publications Orstom.
- BRAMLEY R.G.V., ROE S.P.**, 1993. Preparation of iron oxide-impregnated filter paper for use in the P<sub>i</sub>-test for soil phosphorus. *Plant Soil*, 151:143-146.

- BRAMLEY R.G.V., BARROW N.J., SHAW T.C.**, 1992. The reaction between phosphate and dry soil. II. The effect of time, temperature and moisture status during incubation on the amount of plant available P. *J. Soil Sci.*, 43:749-758.
- BRAMLEY R.G.V., BARROW N.J., SHAW T.C.**, 1992. The reaction between phosphate and dry soil. I. The effect of time, temperature and dryness. *J. Soil Sci.*, 43:749-758.
- BRAR S.P.S., COX F.R.**, 1991. Phosphorus sorption and availability indices as affected by properties of calcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:1225-1241.
- BREEUWSMA A., LYKLEMA J.**, 1973. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *J. Coll. Interf. Sci.*, 43:437-448.
- BRENNAN R.F., BOLLAND M.D.A., JEFFERY R.C., ALLEN D.G.**, 1994. Phosphorus adsorption by a range of western Australian soils related to soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:2785-2795.
- BROMFIELD S.M.**, 1965. Studies on the relative importance of iron and aluminium in the sorption of phosphate by some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 3:31-44.
- BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E.**, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309-319.
- BURCHILL S., HAYES M.H.B., GREENLAND D.J.**, 1981. Adsorption. In: *The chemistry of soil processes*, Greenland et Hayes (eds.), 714 p.
- BURWELL R.E., SCHUMAN G.E., HEINEMANN H.G., SPOMER R.G.**, 1977. Nitrogen and phosphorus movement from agricultural watersheds. *J. Soil Water Cons.*, 32:226-230.

---

## C

---

- CABRERA F., DE ARAMBARI P., MADRID L., TOCA C.G.**, 1981. Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. *Geoderma*, 26:203-216.
- CALVET R.**, 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83:145-177.
- CAMPBELL C.A., SCHNITZER M., STEWART J.W.B., BIDERBECK V.O., SELLES F.**, 1986. Effect of manure and fertilizer on properties of a black Chernozem in southern Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.*, 66:601-613.
- CARSKI T.H., SPARKS D.L.**, 1985. A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:1114-1116.
- CHEN Y.S.R., BUTLER J.N., STUMM W.**, 1973. Kinetic study of phosphate reaction with aluminium oxide and kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 7:327-332.
- CHIEN S.H., LEON L.A., TEJEDA H.R.**, 1980. Dissolution of North Carolina phosphate rock in acid Colombian soils as related to soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:1267-1271.
- CLARK A.**, 1970. *The theory of adsorption and catalysis*. Academic Press, New York.
- COOKE I.J., HISLOP J.**, 1963. Use of anion-exchange resin for the assessment of available soil phosphate. *Soil Sci.* , 96:308-312.
- COOPERBAND L.R., LOGAN T.J.**, 1994. Measuring in-situ changes in labile soil phosphorus with anion-exchange membranes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:105-114.

- CORNELL R.M., SCHINDLER P.W.**, 1980. Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on  $\alpha$ -FeOOH and amorphous Fe(III) hydroxide. *Colloid Polym. Sci.*, 258:1171-1175.
- CORNELL R.M., SCHWERTMANN U.**, 1979. Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays Clay Min.*, 27:402-410.

---

## D

---

- DALAL R.C.**, 1979. Application of Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm for phosphorus sorption by soils. *Soil Sci.*, 128:65-69.
- DALAL R.C.**, 1985. Comparative prediction of yield response and phosphorus uptake from soil using anion- and cation-exchange resins. *Soil Sci.*, 139:227-231.
- DEAN L.A., RUBINS E.J.**, 1947. Anion exchange in soils: I. Exchangeable phosphorus and the anion exchange capacity. *Soil Sci.*, 63:377-387.
- DEB D.L., DATTA N.P.**, 1967. Effect of associating anions on phosphorus retention in soil: I. Under variable phosphorus concentration. *Plant soil*, 26:303-316.
- DE MESQUITA FILHO M.V., TORRENT J.**, 1993. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region. *Geoderma*, 58:107-123.
- DELVAUX B. HERBILLON A.J., VIELVOYE L.**, 1989. Characterization of a weathering sequence of soils derived from volcanic ash in Cameroon. Taxonomic, mineralogical and agronomic implications. *Geoderma*, 45:375-388.
- DESHPANDE T.L., GREENLAND D.J., QUIRK J.P.**, 1964. Influence of iron and aluminium oxides on the charges of soil and clay minerals. *Proc. Int. Cong. Soil Sci.*, 8th, 3:1213-1225.
- DOULA M., IOANNOU A., DIMIRKOU A.**, 1996. Thermodynamics of phosphate adsorption-desorption by alfisols, entisols, vertisols, and inceptisols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:1749-1764.
- DOWD J.E., RIGGS D.S.**, 1965. A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. *J. Biol. Chem.*, 240:863-869.
- DRAKE M., STEWART E.H.**, 1950. Alfalfa fertility investigations in South Carolina. *Soil Sci.*, 69:459-469.
- DUCHAUFOR Ph.**, 1995. *Pédologie. Sol, Végétation, Environnement. Abrégés Masson*, 4ème édition. 324p.

---

## E

---

- EPSTEIN E., TAYLOR J.M., CHANEY R.L.**, 1976. Effect of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. *J. Environ. Qual.*, 5:422-426.
- EVANS J.R.**, 1985. The adsorption of inorganic phosphate by a sandy soil as influenced by dissolved organic compounds. *Soil Sci.*, 140:251-255.

EZE O.C., LOGANATHAN P., 1990. Effects of pH on phosphate sorption of some Paleudults of southern Nigeria. *Soil Sci.*, 150:613-621.

---

**F**

---

- FAIVRE P.**, 1988. Lessivage et planosolisation dans les séquences de sols caractéristiques des milieux intrandins de Colombie. Thèse Doct., Univ. Nancy I, 563 p.
- FIELDES M., PERROTT K.W.**, 1966. The nature of allophane in soils. Part 3. Rapid laboratory test for allophane. *N. Z. J. Sci.*, 9:623-629.
- FITTER A.H., SUTTON C.D.**, 1975. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *J. Soil Sci.* 26:241-246.
- FOLLE F., SHUFORD J.W., TAYLOR R.W., MEHADI A.A., TADESSE W.**, 1995. Effect of sludge treatment, heavy metals, phosphate rate, and pH, on soil phosphorus. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, 26:1369-1381.
- FONTES M.R., WEED S.B., BOWEN L.H.**, 1992. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:982-990.
- FOX R.L.**, 1969. Fertilization of volcanic ash soils. Panel on volcanic ash soils in Latin America, 61.
- FOX R.L.**, 1974. Examples of anion and cation adsorption by soils of tropical America. *Trop. Agric.*, 51:200-210.
- FOX R.L.**, 1980. Soils with variable charge : agronomic and fertility aspects. In: Soils with variable charge. B.K.G. Theng (ed.), *N. Z. Soc Soil Sci.*, Lower Hutt, N. Z. pp 195-224.
- FOX R.L., KAMPRATH E.J.**, 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 34:902-907.
- FOX R.L., KANG B.T.**, 1978. Influence of phosphorus fertilizer placement and fertilization rate on maize nutrition. *Soil Sci.*, 125:34-40.
- FOX R.L., PLUCKNETT D.L., WHITNEY A.S.**, 1968. Phosphate requirements of Hawaiian latosols and residual effects of fertilizer phosphorus. *Int. Cong. Soil Sci., Trans. 9th (Adelaide, Aust.)*, 2:301-309.
- FOX R.L., COMERFORD N.B., MCFEE W.W.**, 1990. Kinetics of phosphorus release from Spodosols: Effects of oxalate and formate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1441-1447.
- FREEMAN J.S., ROWELL D.L.**, 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.*, 32:75-84.
- FREESE D., LOOKMAN R., MERCKX R., VAN RIEMSDIJK W.H.**, 1995. New method for assessment of long-term phosphate desorption from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* , 59:1295-1300.
- FRIESEN D.K., JUO A.S.R., MILLER M.H.**, 1980. Liming and lime-phosphorus-zinc interactions in two Nigerian Ultisols. I. Interactions in the soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:1221-1226.
- FROSSARD E., FELLER C., TIESSEN H., STEWART J.W.B., FARDEAU J.C., MOREL J.L.**, 1993. Can an isotopic method allow for the determination of the phosphate-fixing capacity of soils ? *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 24:367-377.

---

## G

---

- GALLEZ A., JUO A.S.R., HERBILLON A.J.**, 1976. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40:601-608.
- GEBHARDT H., COLEMAN N.T.**, 1974. Anion adsorption by allophanic tropical soils: III. Phosphate adsorption. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38:263-266.
- GERKE J., HERMANN R.**, 1992. Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 155:233-236.
- GILES C.H., SMITH D., HUITSEN A.**, 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Colloid Interface Sci.*, 47:755-765.
- GILES C.H., MACEWAN T.H., NAKHWA S.N., SMITH D.**, 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3:3973-3993.
- GILKES R.J., HUGHES J.C.**, 1994. Sodium fluoride pH of south-western Australian soils as indicator of P-sorption. *Aust. J. Soil Res.*, 32:755-766.
- GOLDBERG S., SPOSITO G.**, 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:772-778.
- GOLDBERG S., SPOSITO G.**, 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils: II. Noncalcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:779-783.
- GORBUNOV N.I., DEYADEVICH G.S., TUNIK B.M.**, 1961. Methods of determining non-silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Soviet Soil Sci.*, 1252-1259.
- GOUY E.**, 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Ann. Phys. (Paris)*, 9:457-468.
- GRIFFIN R.A., JURINAK J.J.**, 1973. The interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:847-850.
- GRIFFIN R.A., AU A.K.**, 1977. Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:880-882.
- GRIMAL J.Y., FROSSARD E., MOREL J.L.**, 1994. The acquisition of phosphorus sorbed on a goethite by maize. Symposium on sustainable agriculture, University college Wye Press. H.F. Cook et H.C. Lee (eds.). p235-239.
- GUNARY D.**, 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *J. Soil Sci.*, 21:72-77.

---

## H

---

- HAMAD M.E., RIMMER D.L., SYERS J.K.**, 1992. Effect of iron oxide on phosphate sorption by calcite and calcareous soils. *J. Soil Sci.*, 43:273-281.
- HANNAPEL R.J., FULLER W.H., BASMA S., BULLOCK J.S.**, 1964a. Phosphorus movement in a calcareous soil: I. Predominance of organic forms of phosphorus in phosphorus movement. *Soil Sci.*, 97:350-357.

- HANNAPEL R.J., FULLER W.H., BASMA S., BULLOCK J.S.**, 1964b. Phosphorus movement in a calcareous soil: II. Soil microbial activity and organic phosphorus movement. *Soil Sci.*, 97:421-427.
- HARTER R.D.**, 1969. Phosphorus adsorption sites in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33:630-631.
- HARTER R.D., BAKER D.E.**, 1977. Application and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:1077-1080.
- HASSETT R.D.**, 1968. Capacity of selected Illinois soils to remove lead from aqueous solution. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 52:499-505.
- HAYWARD D.O., TRAPNELL B.M.W.**, 1964. *Chemisorption*, 2nd Ed. London, Butterworth and Co. Ltd.
- HELYAR K.R., MUNNS D.N., BURAU R.G.**, 1976a. Adsorption of phosphate by gibbsite. I. Effects of neutral chloride salts of calcium, magnesium, sodium and potassium. *J. Soil Sci.*, 27:307-314.
- HELYAR K.R., MUNNS D.N., BURAU R.G.**, 1976b. Adsorption of phosphate by gibbsite. II. Formation of a surface complex involving divalent cations. *J. Soil Sci.*, 27:315-323.
- HENDERSHOT W.H., LAVKULICH L.M.**, 1978. The use of zero point of charge (ZPC) to assess pedogenic development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:468-472.
- HERBILLON A.J.**, 1988. Introduction to the surface charge properties of iron oxides and oxidic soils. p. 252-266. In: *Iron in soils and clay minerals*, Stucki, Goodman and Schwertmann (eds.).
- HERBILLON A.J.**, 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. Chap. II. p. 17-45. In: *Pédologie, Tome 2*, Bonneau et Souchier (Eds.), Masson, Paris.
- HINGSTON F.J.**, 1981. A review on anion adsorption. p. 51-90. In: M.A. Anderson and A.J. Rubin (eds.) *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI.
- HINGSTON F.J., ATKINSON R.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1967. Specific adsorption of anions. *Nature, Lond.* 215:1459-1461.
- HINGSTON F.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23:177-192.
- HINGSTON F.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 25:16-26.
- HODGES S.C., JOHNSON G.C.**, 1987. Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:323-331.
- HOFFLAND E., FINDENEGG R.G., NELEMANS J.A.**, 1989. Solubilization of rock phosphate by rape. II. Local root exudation of organic acids as a response to P-starvation. *Plant Soil.*, 113:161-165.
- HOLFORD I.C.R.**, 1974. Physico-chemical factors controlling the gain and loss of phosphate from soil. In: *Fertilizers and the environment*, D.R. Leece (ed.). pp 75-84.
- HOLFORD I.C.R.**, 1979. Evaluation of soil phosphate buffering indices. *Aust. J. Soil Res.* 17:495-504.
- HOLFORD I.C.R., GLEESON A.C.**, 1976. Residual effectiveness of phosphorus on white clover on granitic soils. *Aust. J. Agr. Res.*, 27:509-518.

- HOLFORD I.C.R., MATTINGLY G.E.G.**, 1975. Surface areas of calcium carbonate in soils. *Geoderma*, 13:247-255.
- HOLFORD I.C.R., MATTINGLY G.E.G.**, 1975. The high- and low-energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. *J. Soil Sci.*, 26:407-417.
- HOLFORD I.C.R., MATTINGLY G.E.G.**, 1976. Phosphate sorption and plant availability of phosphate. *Plant Soil*. 44:377-389.
- HOLFORD I.C.R., PATRICK W.H.**, 1979. Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:292-297.
- HOLFORD I.C.R., WEDDERBURN R.W.M., MATTINGLY G.E.G.**, 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.* 25:242-255.
- HOPE G.D., SYERS J.K.**, 1976. Effects of solution:soil ratio on phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 27:301-306.
- HSU P.H.**, 1964. Adsorption of phosphate by aluminium and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28:474-478.
- HSU P.H., RENNIE D.A.**, 1962. Reactions of phosphate in aluminium systems. I. Adsorption of phosphate by X-ray amorphous aluminium hydroxide. *Can. J. Soil Sci.*, 42:197-209.
- HSU P.H., RENNIE D.A.**, 1962. Reactions of phosphate in aluminium systems. II. Reactions of phosphate by exchangeable aluminium on a cation-exchange resin. *Can. J. Soil Sci.*, 42:210-221.
- HU G.S., ZHU Z.X., YUANG K.N.**, 1992. Adsorption of phosphate on variable charge soils. *Pedosphere*, 2:273-282.
- HUANG P.M., VIOLANTE A.**, 1986. Influence of organic acids on cristallization and surface properties of precipitation products on aluminium. In: *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Huang and Schnitzer Ed., Proceeding SSSA, 15-16 Aug. 1983.
- HUE N.V.**, 1991. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 152:463-471.

---

## I-J

---

- INDIATI R., SHARPLEY A.N.**, 1995. Soil phosphate sorption and simulated runoff parameters as affected by fertilizer addition and soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26:2319-2331.
- JEANROY E.**, 1983. Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Thèse Doct., Univ. Nancy I, 168 p.
- JOHN M.K.**, 1972. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Soil Sci.*, 52:343-350.
- JOHNSON J.A., FARMER W.J.**, 1993. Batch versus column method for determining distribution of organics between soil and water phases. *Soil Sci.*, 155:92-99.
- JONASSON R.G., MARTIN R.R., GIULIACCI M.E., TAZAKI K.**, 1988. Surface reactions of goethite with phosphate. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 84:2311-2315.
- JONES R.C.**, 1981. X-ray diffraction line profile analysis vs. phosphate sorption by 11 Puerto Rican soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:818-825.

**JUNGK A., BARBER S.A.**, 1975. Plant age and the P uptake characteristics of trimmed and untrimmed corn root systems. *Plant Soil*, 42:227-239.

**JUO A.S.R., FOX R.L.**, 1977. Phosphorus sorption characteristics of some bench-mark soils of West Africa. *Soil Sci.*, 124:370-376.

---

## K

---

**KAFKAFI U., BAR-YOSEF B., ROSENBERG R., SPOSITO G.**, 1988. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: II. Organic anion competition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1585-1589.

**KAILA A.**, 1963. Dependence of the phosphate sorption capacity on the aluminium and iron in soils. *Maataloustietullinen Aikakauskirja*. 35:165-177.

**KAMPRATH E.J.**, 1967. Residual effect of large applications of phosphorus on high phosphorus fixing soils. *Agron. J.*, 59:25-27.

**KANANI T., MACKENZIE A.F.**, 1991. Sorption and desorption of orthophosphate and pyrophosphate by mineral fractions of soils, goethite and kaolinite. *Can. J. Soil Sci.*, 71:327-338.

**KANG B.T., JUO A.S.R.**, 1979. Balanced phosphate fertilization in humid West Africa. *Phosphorus in Agriculture*, 76:75-85.

**KELLING K.A., WALSH L.M., KEENEY D.R., RAYAN J.A., PETERSON A.E.**, 1977. A field study of the agricultural use of sewage sludge. II. Effect on soil N and P. *J. Environ. Qual.*, 6:345-352.

**KELLY J.B., MIDGLEY A.R.**, 1943. Phosphate fixation, an exchange of phosphate and hydroxyl ions. *Soil Sci.*, 55:167-175.

**KING L.D., RUDGERS L.A., WEBBER L.R.**, 1974. Application of municipal refuse and liquid sewage sludge to agricultural land. I. Field study. *J. Environ. Qual.*, 3:361-366.

**KINNIBURGH D.G., SYERS J.K., JACKSON M.L.**, 1975. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:464-470.

**KITTRICK J.A., JACKSON M.L.**, 1956. Electron-microscope observations on the reaction of phosphate with minerals leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. *J. Soil Sci.*, 7:81-89.

**KLAGES M.G., OLSEN R.A., HABY V.A.**, 1988. Relationship of phosphorus isotherm to  $\text{NaHCO}_3$ -extractable phosphorus as affected by soil properties. *Soil Sci.*, 146:85-91.

**KLEIJN W.B., OSTER J.D.**, 1983. Effects of permanent charge on the electrical double-layer properties of clays and oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:821-827.

**KUMMERT R., STUMM W.**, 1980. The surface complexation of organic acids on hydrous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Coll. Int. Sci.*, 75, 373-385.

**KUNISHI H.M., TAYLOR A.W.**, 1975. The effect of phosphate applications on the diffusion coefficients and available phosphate in an acid soil. *J. Soil Sci.*, 26:267-277.

**KUO S.**, 1991. Phosphate buffering and availability in soils. *Trends in Soil Sci.*, 1:203-213.

**KUO S., LOTSE E.G.**, 1972. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-Kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:725-729.



- KUO S., LOTSE E.G.**, 1973. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.*, 116:400-406.
- KUO S., LOTSE E.G.**, 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38:50-54.
- KUO S., LOTSE E.G.**, 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.* 116:400-406.
- KUO S., BAKER A.S.**, 1982. The effect of soil drainage on phosphorus status and availability to corn in long-term manure-amended soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:744-747.
- KURTZ T., DETURK E.E., BRAY R.H.**, 1946. Phosphate adsorption by Illinois soils. *Soil Sci.*, 61:111-124.

---

## L

---

- LANGMUIR I.**, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1361-1403.
- LARSEN S.**, 1967. Isoionic exchange of phosphate in paddy soils. *Plant Soil*, 27:401-407.
- LARSEN S.**, 1967. Soil phosphorus. *Adv. Agron.*, 19:151-210.
- LARSEN S., WIDDOWSON A.E.**, 1964. Effect of soil:solution ration on determining the chemical potentials of phosphate ions in soil solutions. *Nature (London)*, 203:942.
- LAWTON L.A., CODD G.A.**, 1991. Cyanobacterial (blue-green algae) toxins and their significance in UK and European waters. *J. Inst. Water Environ. Manage.*, 5:460-465.
- LE MARE P.H.**, 1959. Soil fertility studies in three areas of Tanganyika. *Emp. J. Exp. Agr.*, 27:197-227.
- LIN C., BUSSCHER W.J., DOUGLAS L.A.**, 1983. Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acidic soils. I. Modelling and simulation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1097-1103.
- LOGANATHAN P., ISIRIMAH N.O., NWACHUKU D.A.**, 1987. Phosphorus sorption by Ultisols and Inceptisols of the Niger delta in southern Nigeria. *Soil Sci.*, 144:330-338.
- LOPEZ S.C., BARBARO N.O., ROJAS DE TRAMONTINI S.**, 1990. Effect of previous fertilization on phosphorus adsorption. Measurement of surface phosphorus by isotopic exchange. *Soil Sci.*, 150:594-601.
- LOPEZ-HERNANDEZ I.D., BURNHAM C.P.**, 1974. The covariance of phosphate sorption with other soil properties in some British and tropical soils. *J. Soil Sci.*, 25:196-206.
- LOPEZ-HERNANDEZ I.D., BURNHAM C.P.**, 1974. The effect of pH on phosphate adsorption in soils. *J. Soil Sci.*, 25:207-216.
- LOPEZ-HERNANDEZ I.D., SIEGERT G., RODRIGUEZ J.V.**, 1986. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1460-1462.
- LOVELAND P.J., DIGBY P.**, 1984. The extraction of Fe and Al by 0,1M pyrophosphate solutions: a comparison of some techniques. *J. Soil Sci.*, 35:243-250.
- LOVELAND P.J., WRIGHT P.S., DIGHT R.G.W.**, 1983. Relationships between a P sorption index, extractable Fe and Al, and fluoride reactivity in the soils of an area of Mid-Wales. *J. Agric. Sci.*, 101:213-221.

LUCAS L.N., BLUE W.G., 1972. Effects of lime and phosphorus and selected alluvial entisols from eastern Costa Rica. I. Phosphorus retention and soil phosphorus fractions. *Trop. Agric.*, 49:287-295.

---

## M

---

MAGDOFF F.R., BARTLETT R.J., 1985. Soil pH buffering revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:145-148.

MARAIS J.N., WIERSMA D., 1976. P uptake by soybeans as influenced by water stress in the fertilized zone. *Agron. J.*, 67:777-781.

MARTIN R.R., SMART R.S.C., TAZAKI K., 1988. Direct observation of precipitation in the goethite/phosphate system. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1492-1500.

MARTINI J.A., KOCHHANN R.A., SIQUEIRA O.J., BOCKERT C.M., 1974. Response of soybeans to liming as related to soil acidity, Al and Mn toxicities, and P in some Oxisols of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38:616-620.

MATTSON S., WILLIAMS E.G., ERIKSSON E., VAHTRAS K., 1950. Phosphate relationships of soil and plant. II. Soil-solution equilibria and phosphate solubility. *Lantbr. Hogsk. Ann.*, 17:64-91.

MCKEAGUE J.A., DAY J.M., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22.

MCKEAGUE J.A., BRYDON J.E., MILES N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:33-38.

MCKERCHER R.B., ANDERSON G., 1989. Organic phosphate sorption by neutral and basic soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 20:723-732.

MCLAUGHLIN J.R., RYDEN J.C., SYERS J.K., 1981. Sorption of inorganic phosphate by iron- and aluminium- containing components. *J. Soil Sci.*, 32:365-377.

MEAD J.A., 1981. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 19:333-342.

MEAD R., PIKE D.J., 1975. A review of response surface methodology from a biometric viewpoint. *Biometrics*, 31:803-851.

MEEK B.L., GRAHAM L., DONOVAN T., MAYBERRY K.S., 1979. Long-term effects of manure on soil nitrogen, phosphorus, potassium, sodium, organic matter and water infiltration rate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:741-743.

MEEK B.L., GRAHAM L., DONOVAN T., 1982. Long-term effects of manure on soil nitrogen, phosphorus, potassium, sodium, organic matter and water infiltration rate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1014-1019.

MEHADI A.A., TAYLOR R.W., 1988. Phosphate adsorption by two highly weathered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:627-632.

MEHRA O.P., JACKSON M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7th Nat. Conf. Clays Clay Miner. pp 317-327.

MEKARU T., UEHARA G., 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 36:296-300.

- MELAMED R., JURINAK J.J., DUDLEY L.M.**, 1994. Anion exclusion-pore water velocity interaction affecting transport of bromide through an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:1405-1410.
- MELAMED R., JURINAK J.J., DUDLEY L.M.**, 1995. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59:1289-1294.
- MENDOZA R.E., BARROW N.J.**, 1987. Characterizing the rate of reaction of some Argentinian soils with phosphate. *Soil Sci.*, 143:105-112.
- MENON R.G., HAMMOND L.L., SISSINGH H.A.**, 1988. Determination of plant-available phosphorus by the iron hydroxide-impregnated filter paper (P<sub>i</sub>) soil test. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:110-115.
- MILLER M.H.**, 1979. Contribution of nitrogen and phosphorus to subsurface drainage water from intensively cropped mineral and organic soils in Ontario. *J. Environ. Qual.*, 8:42-48.
- MILLER D.M., SUMNER M.E., MILLER W.P.**, 1989. A comparison of batch- and flow-generated anion adsorption isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:373-380.
- MIZOTA C., WADA K.**, 1980. Implications of clay mineralogy to the weathering and chemistry of Ap horizons of Ando soils in Japan. *Geoderma*, 23:49-63.
- MIZOTA C., CARRASCO M.A., WADA K.**, 1982. Clay mineralogy and some chemical properties of Ap horizons and Ando soils used for paddy rice in Japan. *Geoderma*, 27:225-237.
- MOODY P.W., BARRY G.A.**, 1983. The use of buffer capacity and intensity measurements for the assesment of phosphorus status of soils. 3rd Int. Cong. Soil Phos. Comp., Brussels. pp 209-215.
- MOODY P.W., RADCLIFFE D.J.**, 1986. Phosphorus sorption by Andepts from the southern Highlands of Papua New Guinea. *Geoderma*, 37:137-147.
- MOKWUNYE U.**, 1975. The influence of pH on the adsorption of phosphate by soils from Guinea and Sudan Savannah zones of Nigeria. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:1100-1102.
- MOSHI A.O., WILD A., GREENLAND D.J.**, 1974. Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu red clay from Kenya. *Geoderma*, 11:275-285.
- MOZAFFARI M., SIMS J.T.**, 1994. Phosphorus availability and sorption in an Atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Sci.*, 157:97-107.
- MULJADI D., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. *J. Soil Sci.*, 17:212-247.
- MUNNS D.N., FOX R.L.**, 1976. The slow reaction which continues after phosphate adsorption: kinetics and equilibrium in some tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:46-51.
- MURALI V., AYLMOORE L.A.G.**, 1983. Competitive adsorption during solute transport in soils. 2. Simulations of competitive adsorption. *Soil Sci.*, 135:203-213.
- MURPHY J., RILEY J.F.**, 1962. A simplified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27:31-36.

---

## N-O

---

- NAGARAJAH S., POSNER A.M., QUIRK J.P.**, 1970. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature*, 228:83-85.
- NAGPAL N.K.**, 1986. Effect of soil and effluent characteristics on phosphorus sorption in dosed columns. *J. Environ. Qual.*, 15:73-78.
- NAONO H., NAKAI K., SUEYOSHI T., YAGI H.**, 1987. Porous texture in hematite derived from goethite : Mechanism of thermal decomposition of goethite. *J. Colloid Interface Sci.*, 120:439-450.
- NELSON D.W., MONKE E.J., BOTTCHEER A.D., SOMMERS L.E.**, 1979. Sediment and nutrient contributions to the Maumee river from an agricultural watershed. In: Loehr R.G., Haith D.A., Walter M.F., Martin C.S. (eds.), *Best management practices for agriculture and silviculture*, Ann Arbor, New York, pp. 491-505.
- OBIHARA C.H., RUSSELL E.W.**, 1972. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. *J. Soil Sci.*, 23:105-117.
- OLSEN S.R., WATANABE F.S.**, 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21:144-149.
- OWUSU-BENNOAH E.O., ACQUAYE D.K.**, 1989. Phosphorus sorption characteristics of selected major Ghanaian soils. *Soil Sci.*, 148:114-123.
- OZANNE P.G., SHAW T.C.**, 1967. Phosphate sorption by soils as a measure of the phosphate requirement for pasture growth. *Aust. J. Agric. Res.* 18:601-612.

---

## P-Q

---

- PARFITT R.L.**, 1977. Phosphate adsorption on an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:1064-1067.
- PARFITT R.L.**, 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50.
- PARFITT R.L.**, 1989. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.*, 40:359-369.
- PARFITT R.L., ATKINSON R.J., SMART R.S.C.**, 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:837-841.
- PARFITT R.L., RUSSELL J.D., FARMER V.C.**, 1976. Confirmation of the surface structures of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and phosphated goethite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 72:1082-1087.
- PARFITT R.L., FARMER V.C., RUSSELL J.D.**, 1977. Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite. *J. Soil Sci.*, 28:29-39.
- PARFITT R.L., FARMER V.C., RUSSELL J.D.**, 1977. Adsorption on hydrous oxides. II. Oxalate, benzoate, and phosphate on gibbsite. *J. Soil Sci.*, 28:40-47.
- PARKER J.C., ZELASNY L.W., SAMPATH S., HARRIS W.G.**, 1979. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:668-673.

- PARKS G.A.**, 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65:177-198.
- PAUL E.A., CLARK F.E.**, 1989. *Soil microbiology and biochemistry*. Academic Press, New York.
- PENA F., TORRENT J.**, 1984. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. *Geoderma*, 33:283-296.
- PERSAUD N., DAVIDSON J.M., RAO P.S.C.**, 1983. Miscible displacement of inorganic cations in a discrete homoionic exchange medium. *Soil Sci.*, 136:269-278.
- PERROTT K.W., SMITH B.F.L., INKSON R.H.E.**, 1976. The reaction of fluoride with soils and soil minerals. *J. Soil Sci.*, 27:58-67.
- PERROTT K.W., SMITH B.F.L., MITCHELL B.D.**, 1976. Effect of pH on the reaction of sodium fluoride with hydrous oxides of silicon, aluminium and iron, and with poorly ordered aluminosilicates. *J. Soil Sci.*, 27:348-356.
- PERYA F.**, 1991. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1301-1306.
- PICHOT J., ROCHE P.**, 1972. Le phosphore dans les sols tropicaux. *L'agronomie tropicale*, 27:939-965.
- PIPER C.S.**, 1942. *Soil and plant analysis*. Univ. Adelaide.
- PISSARIDES A., STEWART J.W.B., RENNIE D.A.**, 1968. Influence of cation saturation on phosphorus adsorption by selected clay minerals. *Can. J. Soil Sci.*, 48:151-157.
- POLANYI M.**, 1920. Adsorption aus Lösungen beschr. nkt l\_slicher Stoffe. *Z. Physik.*, 2:111-116.
- POLYZOPOULOS N.A., KERAMIDAS V.A., KIOSSE H.**, 1985. Phosphate sorption by some Alfisols of Greece as described by commonly used isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:81-84.
- PORTER P.S., SANCHEZ C.A.**, 1992. The effect of soil properties on phosphorus sorption by Everglades Histosols. *Soil Sci.*, 154:387-398.
- POSNER A.M., BOWDEN J.W.**, 1980. Adsorption isotherms : should they be split ? *J. Soil Sci.*, 31:1-10.

---

## R

---

- RAJAN S.S.S., FOX R.L.**, 1975. Phosphate adsorption by tropical acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:846-851.
- RAJAN S.S.S., PERROTT K.W.**, 1975. Phosphate adsorption by synthetic amorphous aluminosilicates. *J. Soil Sci.*, 26:257-266.
- RAJAN S.S.S., WATKINSON J.H.**, 1976. Adsorption of selenite and phosphate on an allophane clay. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:51-54.
- RAJAN S.S.S., PERROTT K.W., SAUNDERS W.M.H.**, 1974. Identification of phosphate reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. *J. Soil Sci.*, 25:438-447.
- RATKOWSKY D.S.**, 1986. A statistical study of seven curves for describing the sorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 37:183-189.

- REEVE N.G., SUMNER M.E.**, 1970. Effects of aluminium toxicity and phosphorus fixation on crop growth on Oxisols in Natal. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34:263-267.
- RENNIE D.A., MCKERCHER R.B.**, 1959. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.*, 39:64-75.
- RIDEAL E.K., GILBERT G.A.**, 1944. The combination of fibrous proteins with acids. *Proc. Roy. Soc. A.*, 182:335.
- ROUATT J.W., KATZNELSON H.**, 1961. A study of bacteria on the root surface and in the rhizosphere soil of cropped plants. *J. Appl. Bacteriol.*, 24:164-171.
- ROVIRA A.D.**, 1969. Plant root exudates. *Bot. Rev.*, 35:35-57.
- RUSSELL E.J., PRESCOTT J.A.**, 1916. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *J. Agric. Sci., Camb.*, 8:65-110.
- RUSSELL R.S., RICKSON J.B., ADAMS S.N.**, 1954. Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assesment of fertility by tracer methods. *J. Soil Sci.*, 5:85-105.
- RYAN J., CURTIN D., CHEEMA M.A.**, 1985. Significane of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:74-76.
- RYDEN J.C., SYERS J.K.**, 1975. Rationalization of cation and ionic strength effects on P sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 26:395-406.
- RYDEN J.C., PRATT P.F.**, 1980. Phosphorus removal from wastewater applied to land. *Hilgardia*, 48:1-36.
- RYDEN J.C., SYERS J.K., HARRIS R.F.**, 1972. Potential of an eroding urban soil for the phosphorus enrichment of streams. I. Evaluation of methods. *J. Environ. Qual.*, 1, 431-434.
- RYDEN J.C., MCLAUGHLIN J.R., SYERS J.K.**, 1977. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 28:72-92.

---

## S

---

- SAMPLE E.G., KAMPRATH E.J.**, 1973. Statistical procedure for resolving curvilinear Langmuir adsorption isotherms into two linear components. *Agron. Abstr.* p86.
- SANCHEZ P.A., UEHARA G.**, 1980. Management considerations for acid soils with high phosphorus fixation capacity. In: *The role of phosphorus in agriculture*. F.E. Khasawneh, E.C. Sample and E.J. Kamprath (eds.) *Am. Soc. Agron.*, Madison, Wisconsin. pp 471-514.
- SANYAL S.K., DE DATTA S.K.**, 1991. Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Adv. Soil Sci.*, 16:1-120.
- SANYAL S.K., DE DATTA S.K., CHAN P.Y.**, 1993. Phosphate sorption-desorption behavior of some acidic soils of south and southeast Asia. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 25:937-945.
- SATTELL R.R., MORRIS R.A.**, 1992. Phosphorus fractions and availability in Sri Lankan Alfisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:1510-1515.
- SAUNDERS W.M.H.**, 1965. Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter and other soil properties. *N. Z. J. Agric. Res.*, 8:30-57.

- SAWHNEY B.L.**, 1974, Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 38:159-160.
- SAWHNEY B.L.**, 1977. Predicting phosphate movement through soil columns. *J. Environ. Qual.*, 6:86-89.
- SAYIN M., MERMUT A.R., TIESSEN H.**, 1990. Phosphate sorption-desorption characteristics by magnetically soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1298-1304.
- SCHIAVON M., BARRIUSO E., PORTAL J.M., ANDREUX F., BASTIDE J., COSTE C., MILLET A.**, 1990. Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état de traces (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au <sup>14</sup>C. Rapport de fin de contrat, SRETIE/MERE n° 7219, Opération 237 01 87 40131, 75p.
- SCHNABEL R.R.**, 1995. Nitrate and phosphate recovery from anion exchange resins. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26:531-540.
- SCHOFFIELD R.K.**, 1955. Can a precise meaning be given to available phosphorus. *Soils fert.*, 18:373-375.
- SCHWERTMANN U.**, 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenern. Bodenkde.* 105:195-202.
- SCHWERTMANN U., CAMBIER P., MURAD E.**, 1985. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays Clay Miner.*, 33:369-378.
- SEN TRAN T., SIMARD R.R., FARDEAU J.C.**, 1992. A comparison of four resin extractions and <sup>32</sup>P isotopic exchange for the assessment of plant-available P. *Can. J. Soil Sci.*, 72:281-294.
- SHANG C., STEWART J.W.B., HUANG P.M.**, 1992. pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminium and iron precipitates. *Geoderma*, 53:1-14.
- SHARPLEY A.N.**, 1991. Soil phosphorus extracted by iron-aluminium-oxide impregnated filter paper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1038-1041.
- SHARPLEY A.N.**, 1993. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper. *J. Environ. Qual.*, 22:678-680.
- SHARPLEY A.N.**, 1995. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecol. Eng.*, 5:261-279.
- SHARPLEY A.N., SMITH S.J.**, 1990. Phosphorus transport in agricultural runoff: the role of erosion. In: *Soil erosion on agricultural land*. J. Boardman, I.D.L. Foster, J.A. Dearing (eds.). John Wiley et Sons Ltd. pp. 351-366.
- SHARPLEY A.N., SINGH U., UEHARA G., KIMBLE J.**, 1989. Modeling soil and plant phosphorus dynamics in calcareous and highly weathered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:153-158.
- SIBANDA H.M., YOUNG S.D.**, 1986. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 37:197-204.
- SIBBESEN E.**, 1978. An investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction. *Plant soil*, 50:305-321.
- SIBBESEN E.**, 1981. Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 32:67-74.
- SIGG L., STUMM W.**, 1981. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite surface. *Colloids surf.*, 2:101-117.

- SIMARD R.R., CLUIS D., GANGBAZO G., PESANT A.R.**, 1994. Phosphorus sorption and desorption indices in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:1483-1494.
- SIMS J.T., ELLIS B.G.**, 1983. Adsorption and availability of phosphorus following the application of limestone to an acid aluminous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 26:395-406.
- SINGER A., HUANG P.M.**, 1990. Effects of humic acid on the crystallization of aluminium hydroxides. *Clays Clay Min.*, 38:47-52.
- SINGER M.J., RUST R.H.**, 1975. Phosphorus in surface runoff from a deciduous forest. *J. Environ. Qual.*, 4:307-311.
- SINGH B.B., JONES J.P.**, 1976. Phosphorus sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40:389-394.
- SINGH B.B., GILKES R.J.**, 1991. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of south-western Australia. *Aust. J. Soil Res.*, 29:603-618.
- SKOGLEY E.O., GEORGITIS S.J., YANG E.J., SCHAFF B.E.**, 1990. The phytoavailability soil test-PST. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, 21:1229-1243.
- SMECK N.E., RUNGE E.C.A.**, 1971. Phosphorus availability and redistribution in relation to profile development in a Illinois landscape segment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34:952-959.
- SOLIS P., TORRENT J.**, 1989. Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:456-459.
- SOON Y.K.**, 1991. Solubility and retention of phosphate in soils of the northwestern Canadian prairie. *Can. J. Soil Sci.*, 71:453-463.
- SPARKS D.L.**, 1986. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Adv. Agron.*, 38:231-266.
- SPARKS D.L., REICHCIGL J.E.**, 1982. Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsorption kinetics in Delaware soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:875-877.
- SPOSITO G.**, 1979. Derivation of the Langmuir equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:197-198.
- SPOSITO G.**, 1982. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of 'Adsorption' phenomena. II. The 'two-surface' Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1147-1152.
- SPOSITO G.**, 1984. *The surface chemistry of soils.* Clarendon Press, Oxford, England.
- SPOSITO G.**, 1989. *The chemistry of soils.* Oxford University Press, New York.
- SPOSITO G.**, 1994. *Chemical equilibria and kinetics in soils.* Oxford University Press, New York.
- SREE RAMULU U.S., PRATT P.F., PAGE A.L.**, 1967. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31:193-196.
- STERN O.**, 1924. On the theory of the electrical double layer. *Z. Electrochem.*, 30:508-516.
- STEVENSON F.J.**, 1967. Organic acids in soil. p. 119-146. In: A.D. McLarne and J.H. Peterson (eds.) *Soil Biochemistry.* Marcel Dekker, New York.
- STEVENSON F.J.**, 1982. *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions.* Wiley Interscience, New York.
- STOUT P.R.**, 1939. Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 4:177-182.



- STRYKER R.B., GILLIAM J.W., JACKSON W.A.**, 1974. Non-uniform phosphorus distribution in the root zone of corn: growth and phosphorus uptake. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34:334-340.
- STUANES A.O., ENFIELD C.G.**, 1984. Prediction of phosphate movement through some selected soils. *J. Environ. Qual.*, 13:317-320.
- SYERS J.K., MURDOCK J.T., WILLIAMS J.D.H.**, 1970. Adsorption and desorption of phosphate by soils. *Soil Sci. Plant Anal.*, 1:57-62.
- SYERS J.K., EVANS T.D., WILLIAMS J.D.H., MURDOCK J.T.**, 1971. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.*, 112:267-275.
- SYERS J.K., BROWMAN M.G., SMILLIE G.W., COREY R.B.**, 1973. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:358-363.

---

## T

---

- TAMM O.**, 1922. Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplex in Boden. *Medd. Statens Skogsf\_rs\_kanst*, 19:385-404.
- TAYLOR R.W., ELLIS B.G.**, 1978. A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:432-436.
- THEIS T.L., IYER R., KAUL L.W.**, 1988. Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 22:1013-1017.
- THIEN S.J., MYERS R.**, 1992. Determination of bioavailable phosphorus in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:814-818.
- TIPPING E.**, 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:191-199.
- TORRENT J.**, 1987. Rapid and slow phosphate sorption by Mediterranean soils. Effect of iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:78-82.
- TORRENT J., BARRON V., SCHWERTMANN U.**, 1992. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays Clay Miner.*, 40:14-21.
- TORRENT J., SCHWERTMANN U., BARRON V.**, 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *Eur. J. Soil Sci.*, 45:45-51.
- TRAN S., SIMARD R.R., FARDEAU J.C.**, 1992. A comparison of four resin extractions and <sup>32</sup>P isotopic exchange for the assessment of plant-available P. *Can. J. Soil Sci.*, 72:281-294.

---

## U-V

---

- UDO E.J., UZU F.O.**, 1972. Characteristics of P adsorption by some Nigerian soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:879-884.
- UEHARA G., GILLMAN G.**, 1981. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview press, Boulder, CO.

- VAN DER ZEE S., VAN RIEMSDIJK W.H.**, 1986. Sorption kinetics and kinetics of phosphate in sandy soil. *Geoderma*, 38:293-309.
- VAN DER ZEE S.E., GJALTEMA A.**, 1992. Simulation of phosphate transport in soil columns. I. Model development. *Geoderma*, 52:87-109.
- VAN DER ZEE S.E., FOKKINK L.G.J., VAN RIEMSDIJK W.H.**, 1987. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:599-604.
- VEITH J.A.**, 1977. Formation of aluminium o-phosphates. I. Determination of aluminium o-phosphates in the presence of sodium ions. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 141:91-105.
- VEITH J.A., SPOSITO G.**, 1977. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of 'Adsorption' phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:697-702.
- VIJAYACHANDRAN P.J., HARTER R.D.**, 1975. Evaluation of phosphorus adsorption by a cross section of soil types. *Soil Sci.*, 119:119-126.
- VIOLANTE A., COLOMBO C., BUONDONNO A.**, 1991. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminium oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:65-70.
- VIOLANTE A., GIANFREDA L.**, 1993. Competition in adsorption between phosphate and oxalate on an aluminium hydroxide montmorillonite complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:1235-1241.
- VO DINH QUANG, VU CAO THAI, TRAN THI TUONG LINH, DUFÉY J.E.**, 1996. Phosphorus sorption in soils of the Mekong Delta (Vietnam) as described by the binary Langmuir equation. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:113-123.

---

## W

---

- WADA K., GUNJIGAKE N.**, 1979. Active aluminium and iron and phosphate adsorption in Ando soils. *Soil Sci.* 128:331-336.
- WEBER J.B., MILLER C.T.**, 1989. Organic chemical movement over and through soil. In : Reactions and movement of organic chemicals in soils. Shawney B.L. and Broxon K. (eds.), SSSA special publication n<sup>o</sup> 22, Madison, Wisconsin, 153-193.
- WEIR C.C., SOPER R.J.**, 1962. Adsorption and exchange studies of phosphorus in some Manitoba soils. *Can. J. Soil Sci.*, 42:31-42.
- WHELAN B.R., WITTVÉR K., ROE N.J., BARROW N.J., BRAMLEY R.G.V.**, 1994. An air brush and water to clean the iron oxide strips in the P<sub>i</sub> soil test for phosphorus. p.160-167. In: *Trans. Int. Congr. Soil Sci.*, Acapulco, Mexico. 10-17 July 1994. ISSS, Vienna.
- WHITE R.E.**, 1980. Retention and release of phosphate by soil and soil constituents. *Soils Agric.*, 2:71-114.
- WHITE R.E.**, 1983. The enigma of pH-P solubility relationships in soil. 3rd Int. Cong. P comp. Brussels. pp 53-64.
- WHITE R.E., TAYLOR A.W.**, 1977. Effect of pH on phosphate adsorption and isotopic exchange in acid soils at low and high additions of soluble phosphate. *J. Soil Sci.*, 28:48-61.
- WILLETT I.R., HIGGINS M.L.**, 1978. Phosphorus sorption by reduced and reoxidized rice soils. *Aust. J. Soil Res.*, 16:319-326.
- WILLETT I.R., CHARTRES C.J., NGUYEN T.T.**, 1988. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *J. Soil Sci.*, 39:275-282.

- WILLIAMS E.G.**, 1960. Some aspects of phosphate retention and availability in soils. 7th Int. Cong. Soil Sci. Trans., 3:604-611.
- WILLIAMS E.G., SCOTT N.M., MCDONALD M.J.**, 1958. Soil properties and phosphate sorption. *J. Sci. Food Agric.*, 9:551-559.
- WOLF A.M., BAKER D.E.**, 1990. Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate soil extracts. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 21:2257-2263.
- WOODRUFF J.R., KAMPRATH E.J.**, 1965. Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29:148-150.

---

**X-Y-Z**

---

- YANG J.E., SKOGLEY E.O.**, 1992. Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resin. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:408-411.
- YOST R.S., KAMPRATH E.J., LOBATO E., NADERMAN G.**, 1979. Phosphorus response of corn on an Oxisol as influenced by rates and placement. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:338-343.
- YOST R.S., KAMPRATH E.J., NADERMAN G., LOBATO E.**, 1981. Residual effects of phosphorus applications on a high phosphorus adsorbing Oxisol of central Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:540-543.
- YOUNGE O.R., PLUCKNETT D.L.**, 1966. Quenching the high phosphorus fixation of Hawaiian Latosols. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 30:653-655.
- YUAN G., LAVKULICH L.M.**, 1994. Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminium in Spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:343-346.

# La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués.

Igor DUBUS  
Juillet 1997

## TABLE DES MATIÈRES

<b>SOMMAIRE</b> .....	5
<b>AVANT-PROPOS / REMERCIEMENTS</b> .....	7
<b>RESUMÉ / ABSTRACT</b> .....	9
<b>I. ÉTUDE AU LABORATOIRE DE LA RETENTION DE MOLÉCULES DANS LES SOLS : PRINCIPES ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE LABORATOIRE</b> .....	11
<b>1. Démarche expérimentale</b> .....	12
1.1. Principe des expériences sur des colonnes de sol .....	12
1.2. Principe des expériences en suspension .....	12
1.3. Intérêts comparés des deux types d'expériences .....	13
<b>2. Expériences menées dans le domaine de la rétention des molécules dans les sols</b> .....	14
2.1. Cinétique d'adsorption .....	14
2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption .....	14
2.3. Détermination du coefficient d'adsorption pour une concentration initiale unique .....	15
2.4. Influence du pH sur l'adsorption .....	15
2.5. Isothermes de désorption .....	16
<b>3. Influence des paramètres de laboratoire sur la rétention du phosphore</b> .....	17
3.1. Influence de la durée d'agitation.....	17
3.2. Influence du rapport sol/solution.....	18
3.3. Influence de la composition ionique du milieu .....	18
3.4. Influence de la température .....	19
3.5. Influence d'apports phosphatés antérieurs .....	20
<b>II. LA MODÉLISATION DE L'ADSORPTION ET SES INDICES DESCRIPTIFS</b> .....	21
<b>1. La modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	21
1.1. Le formalisme de Freundlich.....	21
1.2. Le formalisme de Langmuir .....	22
1.3. L'équation de Langmuir à "double surface" .....	24
1.4. Autres formalismes .....	25
1.5. Comparaison des différentes équations .....	26
<b>2. La modélisation des cinétiques d'adsorption</b> .....	27
<b>3. La modélisation des isothermes de désorption</b> .....	28
<b>4. Le modèle de Bowden et al</b> .....	28
<b>5. La définition d'indices liés à la rétention du phosphore</b> .....	29
5.1. Les indices liés à la modélisation des isothermes d'adsorption.....	29
5.2. Le P Buffer Capacity .....	29
5.3. L'index de rétention du phosphore de Fox et Kamprath .....	30
5.4. Les P Retention Index ou P Sorption Index .....	30
5.5. Autres indices.....	30
5.6. Comparaison des indices .....	30

# La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués.

## TABLE DES MATIÈRES ( suite )

<b>III. LES OXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM : DESCRIPTION ET RÔLE DANS L'ADSORPTION DES ANIONS ORTHOPHOSPHATE.....</b>	<b>33</b>
<b>1. Présentation des oxydes de fer et d'aluminium .....</b>	<b>33</b>
1.1. Les oxydes et oxyhydroxydes de fer.....	33
1.2. Les hydroxydes d'aluminium .....	34
<b>2. Description de la charge des oxydes .....</b>	<b>34</b>
2.1. Créations de charges de surface.....	35
2.1.1. <i>Le cas des argiles : la substitution au sein de cristaux.....</i>	<i>35</i>
2.1.2. <i>Le cas des sesquioxydes : l'ionisation de groupements amphotères.....</i>	<i>35</i>
2.2. Points de charge nulle.....	35
2.2.1. <i>Les différentes charges de surface.....</i>	<i>35</i>
2.2.2. <i>Les différents points de charge nulle.....</i>	<i>36</i>
<b>3. Description de la surface des oxydes et de l'interface solide-liquide .....</b>	<b>37</b>
3.1. Le modèle de Stern.....	37
3.2. Les modèles plus élaborés .....	38
<b>4. Les mécanismes et réactions impliqués dans l'absorption des anions orthophosphate ..</b>	<b>38</b>
4.1. Adsorption non-spécifique et adsorption spécifique .....	38
4.2. Interactions entre ions et surfaces à charge variable.....	39
4.3. Réactions chimiques entre les anions orthophosphate et leurs surfaces adsorbantes .....	40
4.3.1. <i>Réactions impliquées dans l'adsorption des anions orthophosphate.....</i>	<i>40</i>
4.3.2. <i>Réactions impliquées dans la désorption des anions orthophosphate.....</i>	<i>40</i>
4.3.3. <i>Cinétique des réactions et irréversibilité .....</i>	<i>40</i>
<b>IV. COMPARTIMENTS DU SOL IMPLIQUÉS DANS LA RÉTENTION DU PHOSPHORE ET RAISONNEMENT DES APPORTS PHOSPHATÉS .....</b>	<b>43</b>
<b>1. Les compartiments du sol impliqués dans la rétention du phosphore .....</b>	<b>43</b>
1.1. Les sesquioxydes .....	44
1.2. Le carbonate de calcium.....	45
1.3. Les minéraux argileux .....	46
1.4. La matière organique, facteur de l'adsorption .....	46
1.5. Le rôle particulier joué par le pH .....	47
<b>2. Apports de phosphore : amélioration de leur efficacité et risques engendrés .....</b>	<b>48</b>
2.1. Amélioration de l'efficacité des apports de phosphore.....	48
2.1.1. <i>Relèvement du pH par apport de carbonate de calcium.....</i>	<i>49</i>
2.1.2. <i>Apports de phosphore en bandes.....</i>	<i>49</i>
2.1.3. <i>Utilisation de formes de phosphore autres que les engrais inorganiques solubles .....</i>	<i>50</i>
2.1.3.1. <i>Apports de phosphate naturel.....</i>	<i>50</i>
2.1.3.2. <i>Apports de phosphore sous forme organique.....</i>	<i>50</i>
2.2. Apports de phosphore et capacité des plantes à absorber le phosphore.....	51
2.3. Effets néfastes engendrés par des apports massifs de phosphore .....	51
2.3.1. <i>Abaissement du point de charge nulle.....</i>	<i>51</i>
2.3.2. <i>Augmentation de la mobilité des éléments traces .....</i>	<i>51</i>
2.3.3. <i>Eutrophisation des eaux de surface.....</i>	<i>51</i>
<b>RÉFÉRENCES CITÉES .....</b>	<b>53</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>75</b>

