



HAL
open science

Étude de fonctionnement de l'écosystème prairial en conditions de nutrition N et P sub limitantes

Marcel Ciprian Stroia

► **To cite this version:**

Marcel Ciprian Stroia. Étude de fonctionnement de l'écosystème prairial en conditions de nutrition N et P sub limitantes. Sciences du Vivant [q-bio]. Institut National Polytechnique (Toulouse); Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinariaria, 2007. Français. NNT : 2007INPT009A . tel-02818848

HAL Id: tel-02818848

<https://hal.inrae.fr/tel-02818848v1>

Submitted on 4 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 2446

THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE
et de
L'UNIVERSITE DE SCIENCES AGRICOLES ET MEDECINE VETERINAIRE DE
BANAT TIMISOARA**

École doctorale: SEVAB (Sciences Ecologiques Vétérinaires Agronomiques et
Bioingénieries)

Spécialité: Fonctionnement des Ecosystèmes et Agrosystèmes

par **Ciprian STROIA**

Etude de fonctionnement de l'écosystème prairial en conditions de nutrition
N et P sub limitantes.
Application au diagnostic de nutrition

Soutenu le 26 janvier 2007 à Auzeville
devant le jury composé de :

Sylvain PELLERIN	Directeur de recherche, INRA (Bordeaux)	Rapporteur
Jean François SOUSSANA	Directeur de recherche, INRA (Clermont–Ferrand)	Rapporteur
Michel DURU	Directeur de recherche, INRA (Toulouse)	Directeur de thèse
Alexandru MOISUC	Professeur, USAMVBT (Timișoara)	Directeur de thèse
Claire JOUANY	Chargée de recherche, INRA (Toulouse)	Examineur
Ionel SAMFIRA	Maître de Conférence, USAMVBT (Timișoara)	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à adresser toute ma gratitude à Claire Jouany et Christian Morel sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir. Je les remercie pour leur gentillesse, leur soutien et pour le fait de m'avoir fait partager leur expérience. Je leur adresse toute ma reconnaissance pour leur patience (car je sais que j'étais parfois insupportable) et leur disponibilité et participation active lors de la rédaction du mémoire et des articles.

Je remercie également mes directeurs de thèse Michel Duru et Alexandru Moisuc pour leur confiance et leur soutien. Merci à Michel Duru pour le fait de m'avoir accueilli dans son équipe et pour ses conseils toujours pertinents. Je remercie Alexandru Moisuc non seulement pour son soutien moral et professionnel pendant la thèse mais aussi pendant toutes les années d'études.

Je remercie très sincèrement Sylvain Pellerin et Jean François Soussana qui ont accepté d'être rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent à Pablo Cruz et Pierre Loiseau membres du comité de pilotage de la thèse, pour leurs conseils et leur disponibilité et aussi aux membres du jury (Sylvain Pellerin, Jean François Soussana, Alexandru Moisuc, Michel Duru, Claire Jouany et Ionel Samfira) qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Un grand merci pour Patrick Petibon (UMR ARCHE, INRA de Toulouse) et Eric Martin (UMR TCEM, INRA de Bordeaux) qui m'ont appris les méthodes d'analyse de laboratoire nécessaires pour ce travail. Je leur adresse tout mon respect pour leur disponibilité et amabilité.

Je tiens à remercier toute l'équipe ARCHE, et toutes les personnes avec qui j'ai partagé des bons moments et qui ont rendu plus agréable mon séjour au sein de cette équipe. Je leur serai toujours reconnaissant pour leur aide et leurs conseils et je pense spécialement à Pablo Cruz (encore une fois), Jean-Pierre Theau, Eric Lecloux (également pour les petits gâteaux et pour la pédale), Oscar Giroto, Benoît Gleizes, Arezki Zerourou, Jérôme Juille, Denis Vialan, Denis Baudet et à Didier Chesneau qui a rendu plus agréables les repas à la cantine ainsi qu'à mes collègues thésards Raouda Al Haj Khaled, Laure Maton, Pauline Ansquer, Matthieu Vale, Jane Roche, Héloïse Gonzalo-Turpin, Estelle Chambon – Dubreil et Vahid Poozesh pour leur soutien et leurs encouragements.

Mes remerciements à l'UMR TCEM de l'INRA de Bordeaux qui m'a accueillie pour les analyses de radioactivité et encore une fois à Christian Morel et Sylvain Pellerin pour leurs accords dans ce sens.

J'exprime également mes remerciements et ma reconnaissance à Monsieur le professeur Jean Barloy et Monsieur le Professeur Ioan Coste (qui malheureusement ne se trouve plus parmi nous) sans lesquels ma venue en France n'aurait pas été possible et aussi à l'Ambassade de France en Roumanie et à la Banque Mondiale qui ont financé les séjours en France pendant la période de la thèse.

Également je remercie mes parents et ma tante pour les efforts et les sacrifices faits pour que je puisse réaliser mes rêves et aussi ma «maman adoptive» Françoise Jugie qui m'a énormément aidé, soutenu et abrité pendant tous mes séjours en France.

Je remercie très chaleureusement ma femme Alina qui a été toujours à côté de moi. Même si des fois elle était physiquement très loin elle m'a beaucoup encouragé pour arriver à la fin de ce travail.

Un grand merci au personnel administratif de l'UMR Aehe de l'INRA de Toulouse pour son efficacité et sa gentillesse.

Pour les moments extraordinaires passés ensemble je tiens à remercier mes amis Juan Orengo, Emilien Fatet, Stefano Targetti, Delphine Verger, Nicolas Rager, les membres de l'équipe de foot de l'INRA de Toulouse et tous mes amis de diaspora roumaine: Cristina, Daniel, Dragos, Dorina, Valentin, Mihaela, Loredana, Rodica, Marian, Carmen et Nicu. Un grand merci aux collègues brésiliens Julio Viegas et Fernando Quadros également pour leurs conseils.

Je remercie mon frère et mes amis et collègues Adrian Smuleac et Veronica Sarateanu de l'Université de Timisoara pour leur soutien et leur aide.

Et finalement je consacre ce travail à la mémoire de mon père.

Sommaire

<i>SOMMAIRE</i>	5
<i>RESUME</i>	10
<i>REZUMAT</i>	12
<i>INDEX DES ABREVIATIONS</i>	14
<i>FIGURES</i>	16
<i>TABLEAUX</i>	20
PARTIE 1 INTRODUCTION DE LA PROBLEMATIQUE DE LA THESE	
(INTRODUCTION GENERALE)	22
PARTIE 2 ETAT DES CONNAISSANCES	28
I Rôle des prairies naturelles dans le système agricole	28
II Le cycle biogéochimique de N dans l'écosystème prairial	29
II.1 L'ORIGINE ET LE STOCK D'AZOTE	29
II.2 LES FORMES ET LA DISPONIBILITE DE N DU SOL.....	29
II.3 FIXATION SYMBIOTIQUE DE L'AZOTE	31
II.4 L'IMPORTANCE DE L'AZOTE POUR LES PLANTES.....	32
III Le cycle biogéochimique du P dans l'écosystème prairial	33
III.1 L'ORIGINE ET LE STOCK DE PHOSPHORE.....	33
III.2 LES FORMES ET LA DISPONIBILITE DE P DU SOL.....	34
III.2.1 Le phosphore minéral. Biodisponibilité	34
III.2.2 Le phosphore organique. Biodisponibilité	35
III.3 L'IMPORTANCE DE PHOSPHORE POUR LES PLANTES.....	36
IV Gestion de la fertilité NP dans les systèmes herbagers. Interactions avec les problématiques environnementales	37
IV.1 HISTORIQUE DE LA FERTILISATION N ET P	37
IV.2 ETAT ACTUEL DE LA FERTILISATION (STATISTIQUES AGRESTE).....	38
IV.3 IMPACT DE LA FERTILISATION N ET P DES PRAIRIES PERMANENTES SUR L'ENVIRONNEMENT.....	38
IV.3.1 Impact de la fertilisation azotée sur les prairies	39
IV.3.2 Impact de la fertilisation phosphatée sur les prairies	40
IV.4 IMPACT DE LA FERTILISATION NP SUR LA BIODIVERSITE	41
V Méthodes de diagnostic de l'état nutritionnel phosphaté des prairies naturelles	41

V.1 METHODES BASEES SUR L'ANALYSE DE SOL.....	42
V.1.1 Méthodes de diagnostic prescription	42
V.1.2 Détermination de l'évolution à long terme du P biodisponible.....	42
V.2 METHODES DE DIAGNOSTIC DE L'ETAT NUTRITIONNEL P BASEES SUR L'ANALYSE DE PLANTE.....	43
V.2.1 Teneurs critiques et teneurs relatives.....	43
V.2.2 Méthode des indices de nutrition.....	44
V.3 CONCLUSIONS	46
PARTIE 3 MATERIELS ET METHODES	48
I Dispositifs expérimentaux	48
I.1 HISTORIQUE DES DISPOSITIFS	48
I.1.1 Dispositif d'Ercé	48
I.1.2 Dispositif de Gramond.....	49
I.2 MILIEU PEDOCLIMATIQUE.....	50
I.3 PROTOCOLE APPLIQUE SUR LES DISPOSITIFS	50
II Caractérisation du régime hydrique	52
II.1 RECUEIL DES DONNEES ET CALCUL DE L'EVAPOTRANSPIRATION POTENTIELLE (ETP)	52
II.2 CALCUL DU BILAN HYDRIQUE (PP – ETP) ET DE LA RESERVE FACILEMENT UTILISABLE (RFU)	53
II.3 ESTIMATION DU DRAINAGE.....	54
III Caractérisation de la végétation des dispositifs: composition botanique et analyses minérales	55
III.1 DETERMINATION DES ESPECES DOMINANTES.....	55
III.2 MODALITES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS VEGETAUX.....	55
III.3 METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE POUR LES PLANTES.....	56
III.3.1 Détermination de la teneur en azote des végétaux	56
III.3.2 Détermination de la teneur en phosphore des végétaux	57
III.3.3 Calcul des bilans minéraux.....	58
III.3.4. Calcul des indices de nutrition (IN).....	59
<i>III.3.4.1. Calcul de l'INN</i>	<i>59</i>
<i>III.3.4.2. Calcul de l'INP</i>	<i>59</i>
III.3.5 Calcul des coefficients apparents d'utilisation (CAU)	60
III.3.6 Analyse statistique des données plante.....	61
IV Prélèvements et caractérisation générale des échantillons de sols	61
IV.1 MODALITES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE SOL	61
IV.2 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES GENERALES DES ECHANTILLONS DE SOLS	62

IV.3 ETUDE ET ANALYSE QUANTITATIVE DU STATUT PHOSPHATE DES ECHANTILLONS DE SOLS	63
IV.3.1 Quantité totale de phosphore.....	63
IV.3.2 Quantité de phosphore organique et minéral.....	63
IV.3.3 Quantité d'ions phosphates transférés par diffusion à l'interface solide–solution du sol	64
IV.3.3.1. Transfert net d'ion phosphate déterminé par des expériences de sorption–désorption.....	64
IV.3.3.2. Quantité brute d'ions phosphates transférés à l'interface solide–solution au moyen du traçage isotopique et de l'analyse de la dilution isotopique.....	65
IV.3.3.3. Modélisation quantitative de la dynamique des ions phosphates diffusibles	67
IV.3.3.4. Présentation du protocole expérimental	70
IV.3.4 Quantité de phosphore extrait par la méthode Olsen	71
PARTIE 4 REPONSE DES COUVERTS PRAIRIAUX A N ET A P.....	73
<i>CHAPITRE 1 CARACTERISATION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....</i>	73
I Caractérisation du régime hydrique	73
I.1 DONNEES CLIMATIQUES	73
I.2 SUIVI DU BILAN HYDRIQUE	75
I.2.1 Evolution du bilan hydrique dans la couche 0–5 cm par décade	75
I.2.2 Evolution du bilan hydrique dans la couche 0–35 cm par décade	75
I.2.3 Variabilité inter annuelle du bilan hydrique et estimation du drainage	76
II Caractérisation de la végétation présente sur les dispositifs.....	78
II.1 COMPOSITION BOTANIQUE INITIALE.....	78
II.2 EVOLUTION DE LA VEGETATION EN REPONSE AUX PRATIQUES	79
III Caractérisation de la fertilité des sols	80
III.1 CARACTERISATION DES SOLS INITIAUX.....	80
III.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PROFILS DE SOLS	80
III.2.1 Distribution du phosphore sur le profil du sol initial.....	82
III.2.2 Teneur du sol en phosphore extrait par la méthode Olsen	83
<i>CHAPITRE 2 EFFET DE N ET DE P SUR LES VARIABLES AGRONOMIQUES.....</i>	86
I La production de biomasse	86
I.1. ANALYSE DE L'EFFET DE N ET DE P SUR LA PRODUCTION TOTALE DE BIOMASSE.....	88
I.2 ANALYSE DE L'EFFET DU REGIME HYDRIQUE SUR LA PRODUCTION DE BIOMASSE.....	89
II Les teneurs en N et P des fourrages récoltés.....	91
II.1 TENEURS EN N	91
II.2 TENEURS EN P.....	95
III Effet de N et de P sur les exportations	96
III.1 ANALYSE DE L'EFFET DE N ET DE P SUR LA QUANTITE D'AZOTE EXPORTE	96
III.1.1 Effet de P sur les fournitures du sol en N.....	98

III.1.2 Effet de P sur les CAU de N.....	99
III.2 ANALYSE DE L'EFFET DE N ET DE P SUR LA QUANTITE DE PHOSPHORE EXPORTE...	100
III.2.1 Effet de N sur les fournitures du sol en P.....	102
III.2.2 Effet de N sur les CAU _p	103
<i>CHAPITRE 3 ANALYSE DES EFFETS CUMULATIFS EN RELATION AVEC LES TRAITEMENTS</i>	
.....	105
I Evolution de la production de MS avec le temps	105
II Analyse de l'effet des traitements sur les bilans minéraux.....	106
II.1 BILANS D'AZOTE.....	106
II.1.1 Le bilan cultural annuel d'azote (F-E).....	106
II.1.2 Le bilan cumulé d'azote.....	108
II.2 BILANS DE PHOSPHORE	109
II.2.1 Le bilan cultural annuel de phosphore F-E.....	109
II.2.2 Le bilan cumulé de phosphore.....	111
<i>CHAPITRE 4 UTILISATION DES INDICES DE NUTRITION INN ET INP POUR ANALYSER</i>	
<i>L'EFFET DE N ET DE P SUR LA CROISSANCE (ANALYSE PAR CYCLE DE CROISSANCE)</i>	<i>113</i>
I Effet de N et de P sur les indices INN et INP	114
I.1 CONSEQUENCES DE LA PRESENCE DE LEGUMINEUSES SUR LES VALEURS DES INDICES DE NUTRITION.....	114
I.2 INDICES DE NUTRITION AZOTEE DE LA FRACTION NON LEGUMINEUSE (INN NONLEG)	
.....	116
I.3 INDICES DE NUTRITION PHOSPHATEE DE LA FRACTION NON LEGUMINEUSE (INP NONLEG)	
.....	118
II Relation entre les indices de nutrition et la croissance - Analyse de l'interaction N*P	
.....	120
III Evolution pluriannuelle des indices de nutrition en relation avec les bilans minéraux et le régime hydrique	125
III.1 EVOLUTION DES INDICES DE NUTRITION EN RELATION AVEC LES BILANS MINERAUX	
.....	125
III.2 EVOLUTION DES INDICES DE NUTRITION EN RELATION AVEC LE REGIME HYDRIQUE	
.....	128
PARTIE 5 EVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DU PHOSPHORE DANS	
DES SOLS SOUS PRAIRIE ET DE SON EVOLUTION EN FONCTION DES	
PRATIQUES DE FERTILISATION	131
<i>CHAPITRE 1 INFLUENCE D'UNE PROCEDURE D'HOMOGENEISATION D'ECHANTILLONS</i>	
<i>DE SOL SUR LA DYNAMIQUE DES IONS PHOSPHATES DIFFUSIBLES</i>	<i>135</i>

<i>CHAPITRE 2 EVALUATION ET EVOLUTION DE LA BIODISPONIBILITE DU PHOSPHORE SOUS PRAIRIE</i>	153
<i>CHAPITRE 3 VARIABILITE DE LA DYNAMIQUE DU P DIFFUSIBLE DU SOL EN FONCTION DU TYPE DE SOL ET DES REGIMES DE FERTILISATION NP</i>	189
I Evolution de la concentration des ions phosphates durant le suivi de la dilution isotopique	190
II Transfert net: variation de la quantité d’ions phosphates transférés à l’interface solide–solution lors d’expériences de sorption–désorption	193
III Quantité brute d’ions phosphates transférés à l’interface solide–solution: couplage d’expériences de sorption–désorption avec du traçage isotopique des ions phosphates	201
III.1 CINETIQUE DE DILUTION DES IONS PHOSPHATES RADIOACTIFS MARQUES AU PHOSPHORE 32.....	201
III.2 QUANTITE BRUTE D’IONS PHOSPHATES (PR) DIFFUSIBLES EN FONCTION DE LA DUREE ET DE LA CONCENTRATION DANS LA SOLUTION DE SOL: VALEURS EXPERIMENTALES ET MODELISEES	204
IV Analyse de la variabilité de la dynamique des ions phosphates diffusibles	207
IV.1 COMPARAISON STATISTIQUE DEUX A DEUX ENTRE LES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE CHAQUE DISPOSITIF	210
IV.2 ANALYSE QUANTITATIVE DES ECARTS DANS LA DYNAMIQUE DES IONS PHOSPHATES DIFFUSIBLES EN FONCTION DES TRAITEMENTS NP.....	210
IV.2.1 Effet «sol»	214
IV.2.1 Effet «traitement NP»	214
V Relation entre la dynamique des ions phosphates diffusibles et les modifications de propriétés physico-chimiques du sol	215
V Conclusions	216
PARTIE 6 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	218
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	224
<i>ANNEXES</i>	243

Résumé

Maîtriser le cycle du phosphore (P) dans les sols de prairies naturelles est une nécessité pour maintenir et optimiser leur production tout en limitant les sorties vers l'environnement. A cette fin, il est important de disposer d'outils de diagnostic de la fertilité qui soient adaptés aux spécificités de ces milieux et permettent d'estimer les évolutions à moyen et long terme des niveaux de disponibilité en relation avec les pratiques.

Les objectifs de ce travail sont de i) chiffrer les différents flux (fertilisation, exportations de P par les récoltes et le drainage) du cycle du P afin de connaître le bilan annuel de P et le bilan cumulé année après année; ii) d'évaluer la biodisponibilité du P et son évolution pluriannuelle; et iii) de confronter les méthodes de diagnostic basées sur une analyse de fourrage (indice de nutrition phosphatée) ou de terre (P biodisponible). Deux dispositifs expérimentaux comprenant différents niveaux croisés de fertilisation en azote (0 et doses variables selon l'année) et en P (0 et 50 kg P ha⁻¹ an⁻¹) ont servi de support à cette étude; l'un a été implanté sur un Luvisol en 1999 dans la commune d'Ercé (Pyrénées Ariégeoises), et le second sur un Brunisol en 1998 dans la commune de Gramond (Ségala Aveyronnais).

Le diagnostic du niveau de nutrition de la prairie est réalisé à partir des indices de nutrition azotée (INN) et phosphatée (INP).

La biodisponibilité du P dans les sols a été évaluée au cours d'expériences de laboratoire de quelques heures, réalisées sur des suspensions de sol et conçues pour déterminer à la fois i) la concentration (Cp) des ions phosphates dans la solution; ii) la quantité brute correspondante d'ions phosphates diffusibles (Pr), c'est-à-dire mobilisables par un simple gradient de concentration, et susceptibles de passer en solution au cours du temps (t); et iii) la fonction dynamique (Pr vs Cp et t) qui régule le réapprovisionnement de la solution.

La biomasse produite varie largement suivant les années en relation avec le bilan hydrique. Elle augmente systématiquement et significativement avec la fertilisation N et n'est que peu et rarement affectée par la fertilisation P même après toutes les années d'impasse. Le P drainé au-delà de la couche 0–5 cm est en moyenne annuelle de 0.6 kg P ha⁻¹ à Ercé et de 8.2 kg P ha⁻¹ à Gramond. La moyenne du bilan annuel est de –8.7 kg P ha⁻¹ à Ercé et –18.5 kg P ha⁻¹ à Gramond. Le bilan cumulé de P diffère entre les deux sites et pour un site donné entre les quatre traitements NP. L'indice de nutrition phosphatée est peu affecté par ces différences de bilan.

La dynamique de Pr vs (Cp, t) a pu être modélisée en utilisant la fonction cinétique de Freundlich ($Pr = vCp^{wt^p}$, avec $Pr < P_{\text{minéral}}$). Le paramétrage de cette dynamique varie en fonction des propriétés du sol : le flux de diffusion est plus élevé dans le Luvisol que dans le Brunisol en relation avec une teneur en oxyhydroxides de fer et d'aluminium supérieure dans le Luvisol. Par contre, les pratiques agricoles n'affectent que modérément cette dynamique. La relation décrivant l'évolution de Cp avec le bilan cumulé de P, qu'il soit négatif ou positif, est une droite dont la pente (variation de Cp par unité de bilan) est fonction du sol et reste stable avec l'année d'expérimentation. Les pentes de ces évolutions, mesurées au champ, peuvent être prédites, plus ou moins correctement suivant le sol, à partir d'un modèle qui asservit par une équation de conservation de la masse, la variation de biodisponibilité du P du sol, évaluée au laboratoire, au bilan de P mesuré à la parcelle. Ce type de modélisation est prometteur pour prévoir les évolutions à long terme du P biodisponible qui semble être un

indicateur plus sensible des évolutions du statut phosphaté des sols sous prairie naturelle que l'indice de nutrition P.

Mots clés: prairie naturelle, cycle biogéochimique, fertilisation, azote, phosphore, biodisponibilité, diagnostic, indice de nutrition, modélisation.

Rezumat

Gestionarea ciclului de fosfor (P) din solurile pajiștilor naturale este o necesitate pentru a menține și a optimiza producția acestora limitând pierderile către mediu. Obiectivele acestei teze sunt i) de a cuantifica diferitele fluxuri (fertilizare, exportul de P prin recoltă și levigare) ale ciclului de P cu scopul de a cunoaște bilanțul anual de P și bilanțul cumulat pe parcursul perioadei de experimentare; ii) de a evalua biodisponibilitatea de P și evoluția sa multianuală și iii) de a confrunta metodele de diagnostic bazate pe analiza furajului (indicicele de nutriție fosfat) sau a solului (P biodisponibil). Două câmpuri experimentale conținând diferite variante de fertilizare cu azot (0 și diferite doze în funcție de an) și cu P (0 și 50 kg P ha⁻¹ an⁻¹) au servit ca suport; unul dintre ele a fost instalat pe luvisol din 1999 în comuna Ercé (Pirineii din Ariège–Franța) iar cel de al doilea pe brunisol din 1998 în comuna Gramond (în regiunea Ségala Aveyronnais–Franța). Biodisponibilitatea fosforului din cele două soluri a fost evaluată prin metode de laborator rapide, realizate pe suspensii de sol și concepute pentru a determina i) concentrația (Cp) ionilor fosfat din soluție; ii) catitatea brută care corespunde ionilor fosfat difuzibili (Pr), adică mobilizabili printr-un singur gradient de concentrație și susceptibili de a trece în soluție într-o perioadă de timp (t); și iii) funcția dinamică (Pr vs (Cp, t)), care regularizează reprovizionarea soluției solului.

Biomasa produsă variază foarte mult în funcție de an în relație cu bilanțul hidric. Ea crește sistematic și semnificativ odata cu fertilizarea cu N și nu este decât foarte rar afectată de fertilizarea cu P chiar și după mai mulți ani de impas. Fosforul drenat, dincolo de stratul 0–5 cm, este în medie pe an de 0.6 kg P ha⁻¹ la Ercé și de 8.2 kg P ha⁻¹ la Gramond. Media bilanțului anual este de –8.7 kg P ha⁻¹ la Ercé și de –18.5 kg P ha⁻¹ la Gramond. Bilanțul cumulativ de P diferă între cele două câmpuri experimentale și chiar pentru un câmp experimental dat în funcție de tratamentul NP. Indicele de nutriție fosfat este puțin afectat de aceste diferențe de bilanț.

Dinamica Pr vs (Cp, t) a putut să fie modelizată folosind funcția cinetică a lui Freundlich ($Pr = vCp^{w_t^p}$, $Pr < P_{\text{mineral}}$). Parametrul acestei dinamici variază în funcție de proprietățile solului: fluxul de difuzie este mult mai ridicat în luvisol decât în brunisol datorită concentrației de oxihidroxizi de fier și de aluminiu superioare în luvisol. Practicile agricole nu afectează decât moderat această dinamică. Relația care descrie evoluția Cp cu bilanțul cumulativ de P, negativ sau pozitiv, este o dreaptă a cărei pantă (variația Cp pe unitatea de bilanț) este în funcție de tipul de sol și de anul de experimentare. Pantele acestor evoluții, măsurate în câmp, pot să fie determinate, mai mult sau mai puțin corect în funcție de sol, plecând de la un model care utilizează ecuația conservării de masă, variația biodisponibilității de P din sol putând fi evaluată în condiții de laborator. Acest tip de modelizare este capabil să prevadă evoluțiile pe termen lung a P disponibil care pare a fi un indicator mult mai sensibil,

ce poate determina statutul fosforului din solurile pajiștilor naturale, decât indicele de nutriție P.

Cuvinte cheie: pajiște naturală, ciclul biogeochimic, fertilizare, azot, fosfor, biodisponibilitate, diagnostic, indici de nutriție, modelizare.

Index des abréviations

Général

Lég: fraction légumineuse

Mélange (mél): fraction sans légumineuse + fraction légumineuse

N: azote

Nonlég: fraction sans légumineuse

P: phosphore

Régime hydrique

ETP: évapotranspiration potentielle (mm jour^{-1})

Pp: précipitation (mm)

RFU: réserve facilement utilisable (mm)

Plante

CAU_N: le coefficient apparent d'utilisation pour azote

CAU_P: le coefficient apparent d'utilisation pour phosphore

F-E: bilan des éléments minéraux Fumure (apport) – Exportations (kg ha^{-1})

INN: indice de nutrition azotée

INN_{mél}: indice de nutrition azotée fraction mélangée

INN_{nonlég}: indice de nutrition azotée sauf la fraction légumineuse

INP: indice de nutrition phosphatée

INP_{mél}: indice de nutrition phosphatée fraction mélangée

INP_{nonlég}: indice de nutrition phosphatée sauf la fraction légumineuse

MS: biomasse totale produite exprimée en matière sèche (t ha^{-1})

N tot (total) exp: le cumul annuel des exportations d'azote (kg ha^{-1})

P tot (total) exp: le cumul annuel des exportations de phosphore (kg ha^{-1})

Sol

Cp: concentration des ions phosphate dans la solution (mg P L^{-1})

Cpi: la concentration initiale des ions phosphates en absence de sol (mg P L^{-1})

C_{pf}: concentration finale en présence de sol (mg P L⁻¹)
n: paramètre déterminé par régression qui rend compte l'effet du temps
p: rend compte l'effet du temps
ΔP: variation de la quantité d'ions phosphate transférés à l'interface solide – liquide
P Olsen.: quantité de P du sol déterminé par la méthode Olsen (mg P g⁻¹ sol)
P organique: quantité de P total organique déterminé par la méthode Saunders and Williams (mg P g⁻¹ sol)
Pr: quantité d'ions phosphate transférés du sol vers la solution (mg P kg⁻¹)
ΔPr: variation des ions phosphates butes (%)
Psd: quantité de P sorbé ou adsorbé entre la phase solide et la solution de sol (mg P kg⁻¹ sol)
PT: pouvoir tampon du sol
P total: quantité de P total du sol (mg P g⁻¹sol)
r: radioactivité restante en solution à l'instant *t*
R: radioactivité introduite dans le système sol solution
r/R: cinétique de dilution isotopique (rapport entre la radioactivité restante en solution après une durée et la radioactivité totale introduite dans le système sol–solution)
V/M: volume de solution par masse de sol (1g:10ml)
v: quantité d'ion P isotopiquement échangés en 1 minute pour une concentration C_p = 1 mg P L⁻¹
w: rend compte l'effet du C_p

Figures

Figure 2.1 Cycle d'azote	30
Figure 2.2 Cycle du phosphore	33
Figure 2.3 Effet du pH sur les formes ioniques de phosphate dissous (Barber, 1984).....	34
Figure 2.4 Référence de la courbe critique de dilution pour la concentration de N dans la biomasse en fonction de la biomasse produite.....	45
Figure 2.5 Relation entre la teneur de P et la teneur de N avec trois niveaux de N pour une fraction non légumineuses.....	45

Figure 3.1 Principe de la méthode de traçage et d'analyse par dilution isotopique: application à la quantification du transfert d'ions phosphates à l'interface solide-solution:.	67
Figure 3.2 Illustration typique, pour un échantillon de sol représentatif des sols cultivés en France (Haplic Luvisol), des valeurs expérimentales (symboles) et modélisées (lignes) de la quantité brute d'ions phosphates diffusibles (Pr) en fonction de leur concentration (Cp) dans la solution de sol (en suspension) et de la durée de dilution isotopique. Les différents niveaux de Cp ont été obtenus en apportant 0, 20, 40, 60, 100 et 150 mg P kg ⁻¹ sol. Après 40 heures de réaction, les valeurs de Cp ne diffèrent pas significativement après 1, 10 et 100 minutes de dilution isotopique. La fonction cinétique de Freundlich correspondant au jeu de données est la suivante: $Pr = 19.8 C_p^{0.47} t^{0.19}$ avec $r^2 > 0.99$ pour les 15 valeurs expérimentales (Morel, communication personnelle).	69

Figure 4.1.1 Evolution du bilan hydrique annuel dans les deux sites (A) Ercé, (B) Gramond	74
Figure 4.1.2 Evolution de la hauteur d'eau drainée dans les deux sites, entre 1999 et 2004 à Ercé (A) et entre 1998 et 2004 à Gramond (B).....	77
Figure 4.1.3 Distribution de P Olsen, P total et P organique sur les profils de sol initial des dispositifs expérimentaux (contribution du P organique au P total exprimé en %).....	82
Figure 4.1.4 Evolution de P Olsen pendant les années sur (□ N ₀ P ₀ ; ■ N ₀ P ₁ ; ○ N ₁ P ₀ ; ● N ₁ P ₁) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B) horizon 0-5 cm.....	85

Figure 4.2.1 Relation entre MS totale (cumul coupe I et II) de la fraction mélange et le nombre ds décades avec déficit hydrique pour les site d'Ercé (A) et Gramond (B).....	90
Figure 4.2.2 Relation entre la teneur en N la fraction mélange (mg g ⁻¹) et le pourcentage de légumineuse (traitement N ₀ P ₀ et N ₀ P ₁) sur le site d'Ercé (A) et de Gramond (B).....	94
Figure 4.2.3 Evolution de CAU _N fraction nonlég (○ N ₁ P ₀ ; ● N ₁ P ₁) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	100
Figure 4.2.4 Evolution de CAU _P (■ N ₀ P ₁ ; ● N ₁ P ₁) fraction mélange sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	103

Figure 4.3.1 Evolution de la biomasse totale relative (% MS) fraction mélange pendant les années d'expérimentation (□ N ₀ P ₀ ; ■ N ₀ P ₁ ; ○ N ₁ P ₀ ; ● N ₁ P ₁) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	106
Figure 4.3.2 Evolution du bilan annuel de N (□ N ₀ P ₀ ; ■ N ₀ P ₁ ; ○ N ₁ P ₀ ; ● N ₁ P ₁) fraction graminée sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B).....	107

<i>Figure 4.3.3 Evolution du bilan cumulé de N, fraction graminée</i> (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	109
<i>Figure 4.3.4 Evolution du bilan annuel de P fraction mélange</i> (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	111
<i>Figure 4.3.5 Evolution du bilan cumulé de P fraction mélange</i> (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	112
<i>Figure 4.4.1 Relation entre (INN mélange–INN nonlég.) et le pourcentage de légumineuses pour la coupe I et II à Ercé (2000 et 2002).....</i>	115
<i>Figure 4.4.2 Relation entre (INP nonlég–INP mélange) et le pourcentage de légumineuses</i>	116
<i>Figure 4.4.3 Relation entre INN nonlég et le rendement relatif moyen (n=4) coupe II</i> (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	121
<i>Figure 4.4.4 Relation entre INN nonlég et le rendement relatif moyen (n=4) coupe I</i> (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)	122
<i>Figure 4.4.5 Evolution des indices de nutrition INN, fraction nonlég, et INP fraction mélange, coupe I, en relation avec le bilan cultural (F–E)</i> (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et de Gramond (B)	127
<i>Figure 4.4.6 Evolution de l'INN nonlég en relation avec le nombre de décades avec déficit au cours du premier cycle de croissance pour Ercé (A) et Gramond (B).....</i>	129
<i>Figure 5.1.1 Illustration of the procedure used to determine the set of experimental values of the gross amount (Pr, mg P kg⁻¹) of diffusive soil P as a function of both soil solution P concentration (Cp, mg P L⁻¹) and elapsed time (t) of isotopic dilution for a given soil (block 1 of the December 2004 sampling). The Cp range was obtained by adding 0, 20 50, 100 and 200 mg P/kg soil and equilibrating soil suspensions for 40 h. The periods of isotopic dilution were 4, 40 and 400 minutes. Symbol: experimental values. Lines: regressed values by the kinetic Freundlich function</i>	144
<i>Figure 5.1.2 Dynamics of the gross amount (Pr, mg P kg⁻¹) of diffusive soil P as a function of both soil solution P concentration (Cp, mg P L⁻¹) and elapsed time (t) of isotopic dilution for the four individual soil samples (a and c) and the homogenized (b and d) soil taken up in February (a and b) and December 2004 (c and d). Numbers and symbols denote the experimental observations. The numbers correspond to the block factor. For all soil samples, increasing Cp values were obtained by adding increasing rates of P. Full and dash lines represent the calculated Pr values after 4, 40 and 400 minutes and the corresponding Cp values by means of the kinetic Freundlich equation of Table 5.1.1</i>	145
<i>Figure 5.1.3 Relative change of Pr vs. Cp and t after homogenizing four individual soil samples taken up in February 2004 (a) and December 2004 (b). Superimposed joined symbols correspond to 1, 10, 100, 1000 and 10000 minutes. For a given time, the step of increase in Cp was 0.1</i>	148
<i>Figure 5.2.1 Valeurs expérimentales (symboles) et simulées (lignes) de la concentration (Cp) des ions phosphates dans la solution du sol en fonction du régime de fertilisation dans une expérimentation au champ menée sur près de 30 ans dans un sol sableux du Sud-Ouest cultivé sous monoculture de maïs (d'après Morel et al., 2005). Les 3 niveaux de fertilisation étaient en moyenne de 0 (P0), 44 (P1.5) et 96 (P3) kg P ha⁻¹ an⁻¹</i>	154
<i>Figure 1 Evolution année après année de la concentration des ions phosphates dans la solution (Cp, mg P L⁻¹) pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond (N0P0□; N0P1△; N1P0◇; N1P1○). Symbole: valeur pour chaque parcelle. Lignes: valeur moyenne par traitement et intervalle de confiance à 95%.167</i>	167

Figure 2 Quantité de P drainé (kg P ha^{-1}) pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond ($\text{N}_0\text{P}_0\square$; $\text{N}_0\text{P}_1\triangle$; $\text{N}_1\text{P}_0\diamond$; $\text{N}_1\text{P}_1\circ$). Symbole: valeur pour chaque parcelle. Lignes: valeur moyenne par traitement et intervalle de confiance à 95%.	168
Figure 3 Bilan annuel de P pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond ($\text{N}_0\text{P}_0\square$; $\text{N}_0\text{P}_1\triangle$; $\text{N}_1\text{P}_0\diamond$; $\text{N}_1\text{P}_1\circ$). Symbole: valeur moyenne et intervalle de confiance par traitements	172
Figure 4 Bilan cumulé de P pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond ($\text{N}_0\text{P}_0\square$; $\text{N}_0\text{P}_1\triangle$; $\text{N}_1\text{P}_0\diamond$; $\text{N}_1\text{P}_1\circ$). Symbole: valeur moyenne et intervalle de confiance par traitements.	173
Figure 5 Relation entre la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (C_p , mg P L^{-1}) et le bilan cumulé de P pour les différentes années (2001 \blacklozenge ; 2002 \square ; 2003 \blacktriangle ; 2004 \times) de suivi des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond. Symbole: valeur pour une parcelle ; Lignes : régressions linéaires ; chaque ligne correspond à une année	174
Figure 6 Valeurs expérimentales (symboles) et calculées (lignes) de la quantité brute des ions phosphate (P_r) transférés entre les phases liquide et solide du sol en suspension en fonction de la concentration des ions P en solution (C_P , mg P L^{-1}) et du temps (min) pour (A) le sol d'Ercé et (B) celui de Gramond. Symboles: apports de P au laboratoire ($\mu\text{g P g}^{-1}$); pour Ercé: 0 \diamond ; 20 \square ; 50 \triangle ; 100 \blacksquare ; 200 \circ ; pour Gramond: 0 \diamond ; 10 \square ; 20 \triangle ; 50 \blacksquare ; 100 \circ). Les valeurs de P_r ont été calculées avec la fonction cinétique de Freundlich pour les 3 périodes de dilution isotopique: 4, 40 and 400 minutes.	176
Figure 5.3.1 Concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution de sol en fonction de la durée de dilution isotopique (4, 40, 400 min) pour les différents apports de phosphore dans les sols des traitements N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif d'Ercé. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement	191
Figure 5.3.2 Concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution de sol en fonction de la durée de dilution isotopique (4, 40, 400 min) pour les différents apports de phosphore dans les sols des traitements N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif de Gramond. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement	192
Figure 5.3.3 Quantités (P_{sd}) d'ions phosphates sorbés ou désorbés après 40 h de mise en suspension en fonction de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (C_p) pour les 16 échantillons de sols prélevés dans la couche (0-5 cm) des différentes parcelles de l'essai d'Ercé comprenant 4 traitements (N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 , N_1P_1) et 4 blocs (I, II, III, IV).	195
Figure 5.3.4 Quantités (P_{sd}) d'ions phosphates sorbés ou désorbés après 40 h de mise en suspension en fonction de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (C_p) pour les 16 échantillons de sols prélevés de la couche (0-5cm) des différentes parcelles de l'essai de Gramond comprenant 4 traitements (N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 , N_1P_1) et 4 blocs (I, II, III, IV)	196
Figure 5.3.5 Quantités (P_{sd}) d'ions phosphates sorbés ou désorbés après 40 h de mise en suspension en fonction de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (C_p) pour tous les échantillons de terre des essais d'Ercé (valeurs expérimentales situées à gauche) et de Gramond (valeurs expérimentales situées à droite). Les symboles correspondent aux traitements \blacksquare N_0P_0 ; \triangle N_0P_1 ; \diamond N_1P_0 ; \bullet N_1P_1 . Pour chaque traitement, il y a 4 symboles correspondant aux 4 blocs. L'axe des x est dans une échelle log	200
Figure 5.3.6 Cinétique (4', 40', 400') de dilution isotopique (r/R) des ions phosphates marqués au phosphore 32 et introduits dans la solution de sol pour les différents apports de	

<i>phosphore réalisés dans les sols des traitements N_0P_0, N_0P_1, N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif d'Ercé. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement</i>	202
<i>Figure 5.3.7 Cinétique (4', 40', 400') de dilution isotopique (r/R) des ions phosphates marqués au phosphore 32 introduits à t=0 dans la solution de sol pour les différents apports de phosphore réalisés dans les sols des traitements N_0P_0, N_0P_1, N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif de Gramond. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement</i>	203
<i>Figure 5.3.8 Quantité brute d'ions phosphate transférés à l'interface solide-solution de sol en suspension en fonction de la durée (4', 40', 400') et de la concentration (Cp) des ions phosphates en solution pour les échantillons prélevés dans le dispositif d'Ercé. Symboles: apport permettant d'obtenir une gamme de valeurs de Cp. Pour chaque symbole il y a quatre observations correspondant aux 4 blocs. Lignes superposées: valeurs calculées au moyen des fonctions cinétique de Freundlich présentées dans le tableau 5.3.4.....</i>	205
<i>Figure 5.3.9 Quantité brute d'ions phosphate transférés à l'interface solide-solution de sol en suspension en fonction de la durée (4', 40', 400') et de la concentration (Cp) des ions phosphates en solution pour les échantillons prélevés dans le dispositif de Gramond. Symboles: apport permettant d'obtenir une gamme de valeurs de Cp. Pour chaque symbole il y a quatre observations correspondant aux 4 blocs. Lignes superposées: valeurs calculées au moyen des fonctions cinétique de Freundlich présentées dans le tableau 5.3.4.</i>	206
<i>Figure 5.3.10 Quantité brute (Pr) d'ions phosphates diffusibles dans les sols d'Ercé et de Gramond et variation relative, en fonction des variables «temps» (1, 10, 100, 1000, 10000, 100000 min) et «concentration des ions phosphates dans la solution (Cp)».....</i>	211
<i>Figure 5.3.11 Variation relative, exprimée en pourcentage, entre la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement NP par rapport à la quantité modélisée par la fonction cinétique «moyenne» (Tableau 5.3.4) moins la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement donné NP en fonction des deux variables «temps» (1, 10, 100, 1000, 10000, 100000 min) et «concentration des ions phosphates dans la solution» (Cp) pour le sol d'Ercé.....</i>	212
<i>Figure 5.3.12 Variation relative, exprimée en pourcentage, la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement NP par rapport à la quantité modélisée par la fonction cinétique «moyenne» (Tableau 5.3.4) moins la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement donné NP en fonction des variables «temps» (1, 10, 100, 1000, 10000, 100000 min) et «concentration des ions phosphates dans la solution» (Cp) pour le sol de Gramond.....</i>	213

Tableaux

<i>Tableau 2.1 Doses des engrais apportés sur les prairies et % des surfaces fertilisées en France en 1982 et 1998.....</i>	38
<i>Tableau 2.2 Surfaces des prairies (%) fertilisées avec une fumure et une fumure mixte</i>	38
<i>Tableau 2.3 Effet du mode de conduite sur le lessivage de N sur une prairie de graminée (Simon et al., 1997 b)</i>	40
<i>Tableau 3.1 Données pédoclimatiques des sites</i>	50
<i>Tableau 3.2 Apports annuels de N (kg ha⁻¹) pour Ercé et Gramond et dates entre parenthèses</i>	51
<i>Tableau 3.3 Dates de coupe sur les dispositifs d'Ercé et Gramond</i>	52
<i>Tableau 3.4 Méthodes disponibles pour le calcul de l'ETP et paramètres utilisés (Lee et al. 2004).....</i>	52
<i>Tableau 4.1.1 Répartition des décades avec drainage, pertes et déficit d'eau sur les deux profondeurs (0–5 cm et 0–35 cm) pour les deux sites.....</i>	76
<i>Tableau 4.1.2 Les espèces dominantes des dispositifs</i>	78
<i>Tableau 4.1.3 Analyse de l'effet de N, P et N*P sur la contribution des fractions légumineuses et non légumineuses à la biomasse totale récoltée à Ercé en 2002 et à Gramond en 1999 et 2000 (moyenne 4 coupes/année)</i>	79
<i>Tableau 4.1.4 Caractéristiques physico-chimiques des profils des sols initiaux (Ercé et Gramond)</i>	81
<i>Tableau 4.1.5 Moyennes de P Olsen (mg P g⁻¹) (n=4) et analyse de variance pour les deux sites; entre les parenthèses sont données les valeurs des écart types</i>	84
<i>Tableau 4.2.1 Moyennes de MS totale (t ha⁻¹) (n=4), cumul, moyennes par traitement et analyse de variance pour les deux sites; entre les parenthèses sont données les valeurs des écart types</i>	87
<i>Tableau 4.2.2 Teneurs en N (n = 4) des fourrages (mg g⁻¹), moyennes par traitement; fraction mélange, premier cycle</i>	92
<i>Tableau 4.2.3 Teneurs en P (n=4) des fourrages (mg g⁻¹); moyennes annuelles par traitement; premier cycle fraction mélange</i>	95
<i>Tableau 4.2.4 N total exporté fraction nonlég, (kg ha⁻¹) (n=4), moyenne par traitement et exportation annuelle moyenne.</i>	97
<i>Tableau 4.2.5 P total exporté fraction mélange (kg ha⁻¹) (n=4), moyenne par traitement et exportation annuelle moyenne.</i>	101
<i>Tableau 4.4.1 INN moyens de la fraction non légumineuse (coupe 1; n=4)</i>	117
<i>Tableau 4.4.2 INP moyens de la fraction non légumineuse (coupe 1; n=4).....</i>	119
<i>Tableau 5.1.1 Physical and chemical properties of the 0–5cm layer of individual soils collected in February 2004</i>	143

<i>Tableau 5.1.2 Statistics of the soil solution in unamended soil (Cp0) and of the parameter estimates of the kinetic Freundlich function (Pr=) for individual and homogenized soil samples taken up at two dates. In parentheses, the standard error</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 5.1. 3 Statistical comparison of individual samples against homogenized sample for the two dates of soil sampling</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 1 Principales propriétés physico-chimiques des échantillons de terre prélevés en 2004 le long du profil de sol du traitement NOP1 dans les deux dispositifs expérimentaux d'Ercé et de Gramond.</i>	<i>166</i>
<i>Tableau 2 Valeurs moyenne et seuil de signification de l'ANOVA pour le rendement (DM, t ha⁻¹), le P prélevé (kg P ha⁻¹), le P drainé (kg P ha⁻¹), le bilan annuel et cumulé de P pour l'effet «site», «l'effet» année» et l'effet «traitement NP»</i>	<i>169</i>
<i>Tableau 3 Volume d'eau drainée chaque année de la couche 0-5 cm de sol dans chacun des deux dispositifs d'Ercé et de Gramond</i>	<i>170</i>
<i>Tableau 4 Coefficients de la régression linéaire pour chaque site (Ercé et Gramond)) et chaque année d'expérimentation décrivant l'évolution de la concentration des ions phosphates dans la solution du sol (Cp, mg P L⁻¹) en fonction du bilan cumulé de P (kg P ha⁻¹).</i>	<i>177</i>
<i>Tableau 5 Paramètres (v,w p) de la fonction cinétique de Freundlich (Pr=vCp^w t^p).....</i>	<i>178</i>
<i>Tableau 6 Valeurs calculées à l'aide de la fonction cinétique de Freundlich de la quantité (Pr) d'ions phosphates diffusibles ainsi que de sa variation (ΔPr) et du pouvoir tampon du sol vis-à-vis des ions phosphates (PBC) pour différents ordres de grandeur de durée de transfert.</i>	<i>179</i>
<i>Tableau 7 Valeurs simulées de la concentration des ions phosphates dans la solution (Cpf) par modélisation.....</i>	<i>180</i>
<i>Tableau 5.3.1 Principales caractéristiques physico-chimiques des 16 échantillons de sol prélevés en décembre 2004 dans le dispositif d'Ercé. Limon (F+G) désigne la somme des fractions limoneuses fine et grossière. Sable (F+G) désigne la somme des fractions sableuses fine et grossière</i>	<i>197</i>
<i>Tableau 5.3.2 Principales caractéristiques physico-chimiques des 16 échantillons de sol prélevés en décembre 2004 dans le dispositif de Gramond. Limon (F+G) désigne la somme des fractions limoneuses fine et grossière. Sable (F+G) désigne la somme des fractions sableuses fine et grossière.....</i>	<i>198</i>
<i>Tableau 5.3.3 Moyenne et écart type par traitement des principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de terre prélevés en décembre 2004 dans les deux dispositifs d'Ercé et de Gramond. Limon(F+G) désigne la somme des fractions limoneuses fine et grossière. Sable(F+G) désigne la somme des fractions sableuses fine et grossière</i>	<i>199</i>
<i>Tableau 5.3.4 Estimation des paramètres (v, w, p) de la cinétique de Freundlich décrivant le transfert brut (Pr) des ions P en fonction de (Cp) et de la durée (t) pour chaque traitement de chaque dispositif expérimental, Ercé ou Gramond, ainsi que pour chaque site (regroupement des 4 traitements). Le chiffre entre parenthèse est l'écart-type du paramètre.....</i>	<i>207</i>
<i>Tableau 5.3.5 Comparaison deux à deux du paramétrage (v, w, p) de la fonction cinétique de Freundlich entre les différents régimes de fertilisation NP pour le dispositif expérimental d'Ercé.....</i>	<i>208</i>
<i>Tableau 5.3.6 Comparaison deux à deux du paramétrage (v, w, p) de la fonction cinétique de Freundlich entre les différents régimes de fertilisation NP pour le dispositif expérimental de Gramond.....</i>	<i>209</i>
<i>Tableau 5.3. 7 Paramètre v de la fonction cinétique de Freudlich et teneur en (Al+Fe) extrait à l'oxalate d'ammonium pour le dispositif de Gramond</i>	<i>216</i>

PARTIE 1 INTRODUCTION DE LA PROBLEMATIQUE DE LA THESE (INTRODUCTION GENERALE)

La gestion des ressources minérales est un des principaux enjeux pour le développement de systèmes de production durables pour lesquels les contraintes majeures sont à la fois économiques et environnementales. Dans le contexte des systèmes de production herbagers, la gestion du phosphore est une priorité dans la mesure où cet élément est le second facteur limitant la production après l'azote (Aerts and Chapin, 2000).

Dans ces systèmes, la fertilisation phosphatée n'est pas toujours justifiée, voire des impasses peuvent même être envisagées, l'objectif étant d'adapter l'offre du sol en P à la demande par la plante qui est contrôlée principalement par le régime de fertilisation azotée. Par ailleurs, dans les systèmes d'élevage, la gestion raisonnée de la fertilisation passe par un recyclage pertinent des engrais organiques à l'échelle de l'exploitation.

En région tempérée un certain nombre d'économies peuvent être réalisées en réduisant voire supprimant la fertilisation P, lorsqu'une fertilité résiduelle importante des sols s'observe, liée à des stocks importants de P résultants d'apports d'engrais minéraux et/ou organiques accumulés sur des décennies. L'évaluation du niveau des réserves en P mobilisables par un couvert prairial est une question prioritaire pour les agronomes qui envisagent des réductions voire des impasses de phosphore sur les prairies naturelles, c'est aussi un des principaux enjeux pour les écologues qui développent des méthodes pour la restauration écologique des écosystèmes prairiaux; dans de nombreuses situations, le développement et le maintien de végétations riches en espèce passe par la réduction du niveau du phosphore biodisponible dans les sols.

Des outils de diagnostic adaptés aux spécificités des prairies sont nécessaires pour gérer la fertilisation en fonction de ces enjeux. Parmi les méthodes de diagnostic qui sont utilisées pour la gestion de la fertilité phosphatée, un certain nombre est basé sur l'analyse de plante. Les premières méthodes proposées reliaient des teneurs critiques en un élément donné à la réponse du peuplement prairial. Cette approche présente un intérêt limité dans la mesure où elle ne prend pas en compte l'évolution de la teneur avec le temps et la concentration d'autres éléments, en réponse à la dilution des éléments minéraux avec l'accumulation de la biomasse. Par la suite, des méthodes basées sur les teneurs relatives ont été développées en particulier la méthode basée sur les indices de nutrition développée en France par l'Institut de l'Elevage, l'INRA et l'ITCF (Thélier-Huché *et al.*, 1999). En condition de nutrition satisfaisante en P, la teneur en P du fourrage est indépendante du niveau de disponibilité en azote et peut être utilisée comme référence d'un comportement normal. Le diagnostic de nutrition se fait par la mesure de l'écart au comportement normal, par calcul d'indices de nutrition (Duru and Thélier-Huché, 1997). Pour le phosphore, l'indice de nutrition phosphatée indique dans

quelle mesure l'offre du sol en phosphore (réserves et/ou engrais) a satisfait la demande de la plante. Cette méthode est à l'heure actuelle largement développée en France pour le diagnostic de la fertilité P et K des prairies naturelles.

Néanmoins, l'ensemble des études menées sur les écosystèmes naturels et cultivés confirment que les indicateurs basés sur l'analyse de plante (indices de nutrition, rapports N:P) sont bien pertinents pour détecter des limitations en éléments minéraux (diagnostic *a posteriori*), mais apparaissent d'un intérêt et d'un usage limité lorsqu'il s'agit de faire un diagnostic *a priori* sur le niveau des ressources disponibles pour le couvert à moyen et long terme.

Dans ce contexte, le développement conjoint d'études basées sur l'analyse de sol s'avère nécessaire pour connaître la capacité des sols à satisfaire les besoins en P du couvert, et évaluer son évolution avec le temps. Il existe actuellement un certain nombre de méthodes, basées sur des extractions chimiques, qui sont disponibles pour le diagnostic. Elles permettent de mettre en relation des fractions de P extrait et la réponse de la culture. Cependant ces méthodes conventionnelles sont souvent limitées dans leur capacité à prédire le prélèvement par la culture (Fardeau, *et al.*, 1988) et les évolutions à moyen et long terme en fonction des pratiques de fertilisation. Leur principal défaut est de ne pas prendre en considération les mécanismes d'acquisition (diffusion, déplacement des réactions chimiques, minéralisation de la matière organique...) mis en œuvre par les racines pour prélever les éléments minéraux ainsi que leur cinétique d'action. Ces méthodes d'extraction chimique ne sont pas basées sur la compréhension des processus qui conditionnent la nutrition minérale des plantes ce qui les rend aujourd'hui peu fiables et d'un intérêt limité. En particulier, il est impossible d'améliorer le diagnostic du comportement de la plante en utilisant ce type d'indicateurs.

Le transfert des ions phosphates à l'interface solide-solution est sous le contrôle d'un ensemble de mécanismes qui régulent le partage et la distribution des ions phosphates entre les phases solide et liquide du sol. La quantification de la contribution relative de chaque mécanisme est d'une grande importance pour quantifier sur des bases mécanistes la fraction du phosphore du sol susceptible de participer à l'équilibre solide-solution et à la nutrition des plantes.

Dans le contexte des sols cultivés sous grande culture pendant des décennies, il a été montré que le principal mécanisme de régulation du transfert des ions phosphates à l'interface solide-solution est la diffusion (Morel, 2002). Suite à l'absorption d'ions phosphates par unité de racine, il s'instaure un gradient de concentration entre la surface de la racine, la solution et la phase solide du sol. Ce gradient est le moteur d'un flux de diffusion d'ions phosphates qui va de la phase solide du sol (zone la plus concentrée) vers la solution puis la surface de la racine (zone de moindre concentration) et tend donc à homogénéiser le système. Il s'agit là d'un mécanisme obligatoire dès que la racine assure son rôle d'organe d'absorption des éléments minéraux.

Des études menées au laboratoire en conditions contrôlées sur des suspensions de sol ont montré que la dynamique des ions phosphates diffusibles varie essentiellement avec deux

variables: la concentration des ions phosphates dans la solution de sol d'une part, et la durée du transfert d'autre part. La quantification est d'une grande importance parce qu'elle constitue l'information première à partir de laquelle on peut déduire les valeurs de nombreuses grandeurs périphériques (Morel, 2002) comme par exemple:

- le pouvoir tampon du sol vis-à-vis des ions phosphates qui rend compte de la capacité du sol à tamponner les variations de concentration d'ions phosphates dans la solution sous l'effet d'un abaissement (absorption par les racines) ou d'une augmentation (en cas d'apport d'engrais).
- le pouvoir fixateur de la phase solide du sol vis-à-vis des ions phosphates dans la solution, ou pouvoir de rétention, qui rend compte du partage des ions phosphates entre ces deux phases.
- la vitesse de réapprovisionnement de la solution en ions phosphates à partir de la phase solide.

Il existe principalement deux approches méthodologiques pour décrire expérimentalement la dynamique des ions phosphates diffusibles. Toutes les deux consistent d'abord à mettre le sol en suspension. On distingue ensuite des expériences par sorption/désorption et des expériences de marquage isotopique des ions phosphates de la solution suivi d'une analyse de la dilution isotopique (Fardeau, 1993; 1996). La description mathématique des données expérimentales issues de ces expériences est réalisée à l'aide d'une équation de type cinétique de Freundlich. Le couplage de ces deux approches (Morel, 2002) a permis: (i) d'intégrer les effets interactifs et non-linéaires des deux variables dans la mise en équation de la dynamique des ions phosphates diffusibles; et (ii) de proposer un formalisme mathématique valide pour de nombreux types de sol. Cette approche constitue un nouveau cadre théorique pour raisonner la fertilisation phosphatée en prenant en considération le fonctionnement du système sol-solution-plante et les différents flux d'entrées et de sortie de phosphore à l'échelle de l'écosystème.

L'étude présentée dans ce mémoire s'appuie sur deux dispositifs expérimentaux de longue durée implantés sur prairie naturelle dans des régions d'élevage; le dispositif d'Ercé est implanté depuis 1999 dans les Pyrénées Ariégeoises, le dispositif de Gramond est implanté depuis 1998 dans la petite région du Ségala Aveyronnais. Les écosystèmes prairiaux étudiés sont représentatifs des milieux tempérés humides d'Europe occidentale. Dans le contexte général qui vient d'être présenté nos principaux objectifs sont:

- 1) d'analyser en dynamique, sur des suivis pluriannuels, la réponse des écosystèmes prairiaux aux apports de N et de P, en terme de production, de bilans minéraux et de suivre l'évolution en terme de bilan cumulé sur la durée du suivi expérimental;
- 2) d'explicitier la réponse des indices de nutrition INN et INP aux apports de N et de P et d'analyser les conséquences sur la croissance;

- 3) de suivre l'évolution dans le temps des indices de nutrition en relation avec l'effet cumulatif des traitements de manière à vérifier s'ils sont capables de rendre compte de l'évolution contrastée des bilans minéraux à l'échelle de la parcelle en fonction des traitements. L'azote est utilisé ici pour faire varier les flux de P, c'est un moyen d'accélérer l'épuisement du niveau des ressources en P du sol;
- 4) d'évaluer la biodisponibilité du phosphore dans ces deux dispositifs expérimentaux sous prairie à partir de la quantité d'ions phosphates dissous et la dynamique associée de la quantité d'ions phosphates diffusibles;
- 5) de réaliser un suivi pluriannuel de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol en fonction des différents régimes de fertilisation azotée et phosphatée, source de bilans annuels et cumulés différenciés de phosphore;
- 6) d'analyser la capacité de la fonction cinétique de Freundlich, paramétrée dans les conditions du laboratoire, à prévoir les évolutions de la concentration dans la solution de sol dans les conditions du champ.

Ce mémoire s'articule autour de 6 parties:

Partie 1: «Introduction» dans laquelle est présentée la problématique générale de la thèse.

Partie 2: «Etat des connaissances» où sont présentés le cycle biogéochimique de N et de P dans l'écosystème prairial, les modalités de gestion de N et de P dans les systèmes herbagers, en relation avec les problématiques environnementales et les méthodes de diagnostic actuellement disponibles pour la gestion de la fertilité N et P dans les systèmes herbagers.

Partie 3: «Matériels et Méthodes» cette partie regroupe la description complète des dispositifs expérimentaux, ainsi que les différentes méthodes d'analyses mises en œuvre et la justification de leur choix.

Partie 4: «Réponse des couverts prairiaux à N et à P» qui regroupe les chapitres suivants:

- **Chapitre 1: Caractérisation des dispositifs expérimentaux**, dans lequel est présenté l'ensemble des données recueillies sur les dispositifs au cours de l'étude qui sont utilisées pour caractériser les différentes composantes des écosystèmes étudiés. Il s'agit principalement des données relatives à la caractérisation des sols sur l'horizon 0–20 cm, des régimes hydriques sur la période étudiée, de la végétation présente avant la mise en place des traitements ainsi que de l'évolution de la composante «légumineuse» en réponse aux traitements.

- **Chapitre 2: Effet de N et de P sur les variables agronomiques** où on analyse l'ensemble des variables suivies: la biomasse totale annuelle, les teneurs en N en P, les exportations annuelles de N et de P et les bilans.
- **Chapitre 3: Analyse des effets cumulatifs en relation avec les traitements** dans lequel on analyse l'évolution dans le temps des différentes variables mesurées sur les dispositifs qui ont été présentées dans le chapitre précédent. L'évolution des bilans cumulés dans le temps et en relation avec les apports de N et de P est présentée également.
- **Chapitre 4: Evolution des indices de nutrition en relation avec les effets cumulatifs des traitements** où sont analysés les résultats concernant la réponse à N et à P des indices de nutrition INN et INP; dans un deuxième temps ces résultats sont discutés en relation avec la production de matière sèche observée de manière à mettre en évidence les relations entre les indices et la croissance. La discussion des résultats permet d'analyser l'évolution interannuelle des indices en relation avec l'effet cumulatif des traitements et de vérifier dans quelle mesure ces indicateurs sont capables de rendre compte de l'évolution des bilans minéraux à l'échelle de la parcelle, et de préciser l'effet du régime hydrique sur le statut nutritionnel de la prairie.

Partie 5: «Evaluation de la biodisponibilité du phosphore dans des sols sous prairies naturelles et de son évolution en fonction des pratiques de fertilisation» qui comprend les trois chapitres suivants:

- **Chapitre 1: Etude méthodologique**, destinée à simplifier l'évaluation de la biodisponibilité du P pour l'analyse en série d'échantillons de terre. La question que nous nous sommes posée en particulier est de savoir s'il était possible de restreindre le nombre d'analyses au sein d'un dispositif expérimental en regroupant, au moyen d'une procédure d'homogénéisation, les échantillons de terre issus d'un même traitement en un seul échantillon moyen.
- **Chapitre 2: Evaluation et évolution de la biodisponibilité du P.** Ce chapitre aborde d'abord la question de l'évaluation de la biodisponibilité du P du sol. Cette dernière a été évaluée par la quantité d'ions phosphates dissous et la dynamique associée de la quantité d'ions phosphates diffusibles. Le suivi pluriannuel de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol a ensuite été réalisé pour l'ensemble des régimes de fertilisation azotée et phosphatée. Enfin, un modèle, construit sur équation de conservation de la masse de P, a été utilisé pour savoir si, à partir des analyses de laboratoire, il était envisageable de simuler plus ou moins correctement les évolutions de la concentration dans la solution de sol observées dans les conditions du champ.
- **Chapitre 3: Analyse de la variabilité de la dynamique des ions phosphates diffusibles en fonction du sol et des régimes de fertilisation NP.** Ce chapitre revient sur une hypothèse faite dans le cadre de la construction du modèle précédent qui était la stabilité du paramétrage de la dynamique des ions phosphates diffusibles. Un travail

analytique lourd a été entrepris afin d'évaluer quantitativement si les pratiques l'affectent et pourquoi?

Partie 6: «Conclusions générales et perspectives» dans laquelle sont présentées les conclusions ainsi que les perspectives de ce travail.

PARTIE 2 ETAT DES CONNAISSANCES

I Rôle des prairies naturelles dans le système agricole

Les prairies occupent une place très importante en agriculture. Comparativement aux grandes cultures, les prairies forment un agroécosystème particulier caractérisé par la complexité et l'originalité de son cycle des éléments minéraux.

Les prairies naturelles présentent un certain nombre de spécificités: la terre n'est pas labourée; le couvert végétal est permanent et couvre le sol pendant plusieurs années. De cette façon le sol ne reste pas nu pendant l'hiver, période où peuvent se produire des épisodes de lessivage; la prairie est une solution pour prévenir et combattre l'érosion (Fatyga, 2004).

La diversité botanique est très importante, depuis des couverts mono spécifiques en prairie semée, jusqu'à une grande diversité floristique en prairie permanente; la variabilité pédoclimatique est de grande amplitude: on trouve des prairies depuis le niveau de la mer jusqu' en montagne, sur les meilleures terres et les plus pauvres. Les possibilités d'utilisation sont variées: fauche pour le foin ou l'ensilage, pâture selon différentes modalités. Le système de pâture se caractérise par la présence d'un animal consommateur d'herbe, dont les interactions avec l'agrosystème prairial peuvent être très différentes (bovin de types très divers, ovins, caprins ...) (Simon *et al.*, 1997 a).

La gestion des prairies permanentes est importante pour trois raisons: son rôle pour alimenter les herbivores domestiques est toujours décisif. Il faut disposer d'une ressource en quantité et qualité données (nature des espèces, digestibilité) au moment voulu, mais les exigences varient beaucoup selon les systèmes d'élevage et les périodes de l'année.

Les prairies permanentes constituent aussi un patrimoine génétique par la diversité des espèces présentes. La diversité des espèces peut être un atout pour permettre des évolutions de la composition botanique des prairies au sein d'une petite région en fonction des caractéristiques recherchées.

Enfin, par leur distribution spatiale, ou bien par leur association avec d'autres usages du sol (grandes cultures, forêts), les prairies contribuent à la définition de caractéristiques du paysage (Di Pietro et Balent, 1997) dont certaines peuvent être recherchées ou au contraire évitées.

En ce qui concerne le cycle des éléments minéraux, l'écosystème prairial se caractérise par la diversité de sources susceptibles d'être utilisées par le couvert végétal pour assurer sa croissance: la minéralisation de la matière organique du sol, les fertilisants minéraux ou organique apportés, la fixation symbiotique si des légumineuses sont présentes dans le couvert et enfin les déjections animales restituées à la prairie lors du pâturage.

En ce qui concerne le phosphore, la quantité présente dans une prairie est une conséquence directe de la richesse de la roche mère. Mais la connaissance de cette quantité ne donne qu'une indication très imparfaite sur l'aptitude du sol sous prairie à fournir du phosphore aux végétaux et à satisfaire leurs exigences.

II Le cycle biogéochimique de N dans l'écosystème prairial

II.1 L'origine et le stock d'azote

L'azote du sol provient en majorité de l'atmosphère sous forme de N_2 et seulement une faible partie est issue de l'altération de la roche mère. La plus grande partie de la fixation de N_2 atmosphérique se fait grâce à l'activité des microorganismes du sol. Une autre origine est liée aux activités humaines *via* les apports d'engrais minéraux ou organiques (dont le pâturage) et par la combustion des combustibles fossiles.

Jenkinson (1990) évalue que les entrées annuelles dans le sol à l'échelle planétaire sont autour de $1.4 * 10^8$ tonnes par la fixation biologique, $7.4 * 10^7$ tonnes par les engrais de synthèse et $8.0 * 10^6$ tonnes par les dépositions atmosphériques.

Une grande partie du N organique arrive dans les sols des prairies par les résidus végétaux ou le fumier. Dans les prairies naturelles l'accumulation de N peut atteindre à $10 \text{ t N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ (Schvartz *et al.*, 2005). D'après Whitehead (2000) les résidus végétaux dans les sols peuvent fournir une quantité de 85 à $140 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ (sur une prairie fertilisée avec $250 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) et le fumier, 200 kg N ha^{-1} en considérant des animaux qui consomment annuellement environ 10 t de matière sèche et qui éliminent environ 80% du N par excrétion.

II.2 Les formes et la disponibilité de N du sol

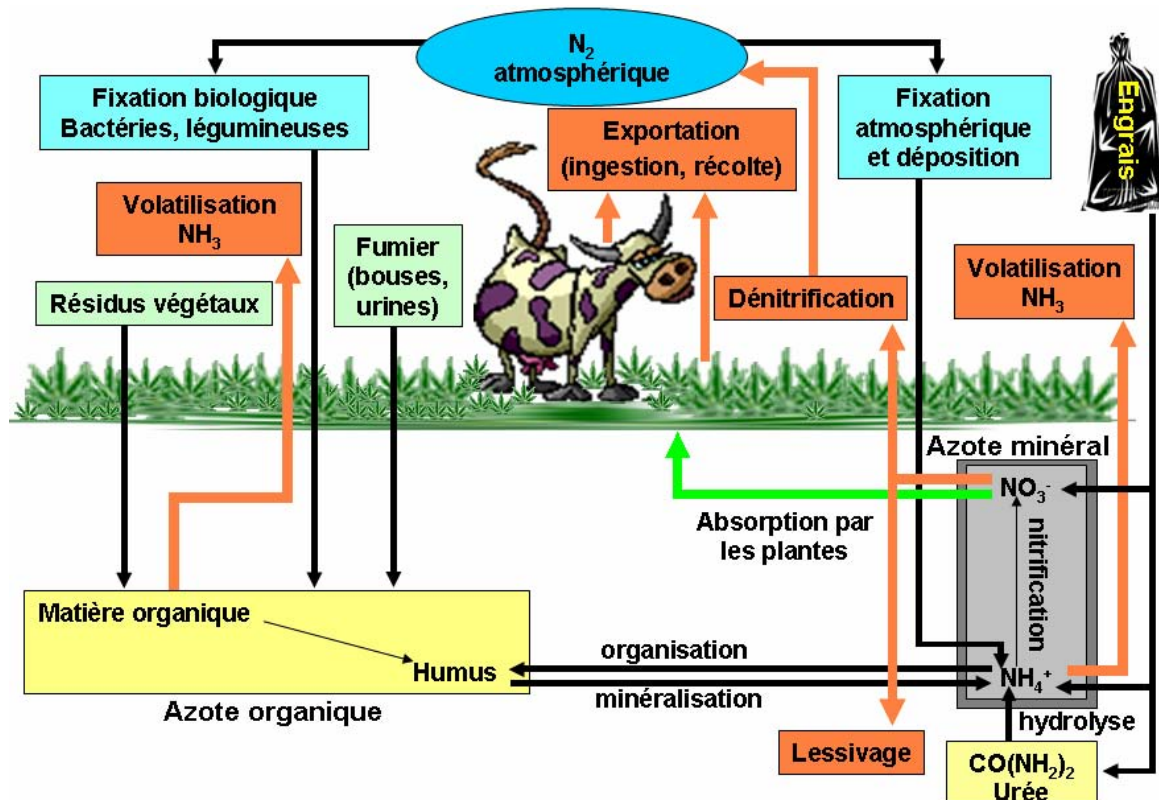
Dans la Figure 2.1 on représente le cycle de l'azote dans un écosystème prairial. L'azote est présent sous deux états: à l'état libre (N_2) dans l'atmosphère et à l'état combiné, sous forme minérale (ammoniacale et nitrique principalement, les nitrites sont très peu présents) ou organique (Schvartz *et al.*, 2005).

L'azote organique représente 95% de l'azote total du sol (Hébert, 1994) et il est disponible pour les plantes seulement après la décomposition de la matière organique et la minéralisation de N organique en ammonium (NH_4^+) et nitrate (NO_3^-) par les microorganismes du sol (Hodge *et al.*, 1998, 1999; Owen and Jones, 2001). Les formes de N organique, en général, ne sont pas assimilables excepté les petites molécules comme l'urée (Bardgett, 2005).

Même si toutes les formes de N organique du sol sont minéralisées, la vitesse de minéralisation (dégradation de la matière organique du sol) varie largement et en général se produit lentement avec l'humification de la matière organique qui contient de l'azote.

Le taux de minéralisation est important par rapport à l'approvisionnement des plantes en N disponible et, en général, est augmenté par un rapport de C/N faible (Whitehead, 2000), par la présence des vers de terre (Willems *et al.*, 1996; Blair *et al.*, 1997), par la température (sa vitesse double approximativement pour une augmentation 10° C), et par les conditions physicochimiques de milieu (pH neutre ou basique, présence d'oxygène...) (Robert, 1996). L'apport de l'azote sur une prairie qui n'a pas été fertilisée tend également à favoriser la minéralisation de l'azote organique existant (Gill *et al.*, 1995).

Figure 2.1 Cycle d'azote



Excepté le N des légumineuses acquis par la fixation symbiotique, les plantes absorbent presque tout leur N par les racines sous forme de nitrate et d'ammonium. Les plantes prélèvent du sol habituellement plus de N sous forme de nitrate que d'ammonium, à cause de la nitrification et aussi parce que le nitrate est plus mobile dans la solution de sol. Le taux de nitrification est raccourci par l'acidité de sol et par des températures basses (Prasad and Power, 1997).

Les plantes peuvent également absorber par les racines des aminoacides et de l'urée mais beaucoup moins facilement parce qu'ils sont convertis rapidement en ammonium par des micro-organismes de sol. Plusieurs études ont montré que les plantes sont capables de prélever des aminoacides directement du sol en évitant la minéralisation microbienne qui produit des formes de N minéral plus disponibles (Näshlöm *et al.*, 2000; Streeter *et al.*, 2000; Bardgett *et al.*, 2003; Weigelt *et al.*, 2005).

Dans les prairies tempérées la concentration des aminoacides dans le sol peut atteindre des concentrations très importantes quelques fois égales aux quantités de N minéral du sol (Bradgett *et al.*, 2003). Cette chose est possible lorsque l'azote organique dissous représente la forme dominante de N soluble dans les sols (Jones and Kielland, 2002).

La somme de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique représente l'azote minéral, les autres formes minérales, comme NO_2 sont négligées.

Les formes minérales de N (ammonium et nitrate) manifestent des comportements différents dans le sol. L'ammonium est maintenu par l'échange cationique sur l'argile et dans la matière organique limitant sa mobilité et accessibilité aux racines, mais de cette façon il n'est pas susceptible d'être perdu par lessivage. Le nitrate n'est pas maintenu par l'adsorption il est très mobile dans la solution de sol. Il est facilement accessible aux racines des plantes, mais également il est susceptible d'être lessivé et dénitrifié (Whitehead, 2000).

II.3 Fixation symbiotique de l'azote

Les racines des plantes surtout celles des légumineuses vivent en symbiose avec des micro-organismes de la rhizosphère en formant des structures racinaires dénommées nodosités (symbiose rhizobienne) et mycorhizes (symbiose mycorhizienne).

La symbiose rhizobienne consiste en l'association de bactéries du genre *Rhizobium* avec des racines de légumineuses, auxquelles la plante fournit de l'énergie par la photosynthèse. Les bactéries fournissent à leur tour de l'ammoniaque ou des composés synthétisés par les enzymes. Selon les espèces, la fixation symbiotique de l'azote peut assurer 40 à 80% des besoins de N pour une plante.

Par fixation symbiotique, les bactéries genre *Rhizobium* associées avec les trèfles peuvent fixer 200 à 400 kg N ha⁻¹ année⁻¹ et occasionnellement 650 kg N ha⁻¹ année⁻¹ (associées au trèfle blanc ou à la luzerne) dans les prairies de régions tempérées (Ledgard and Giller, 1995); mais dans les prairies naturelles et semi-naturelles les quantités fixées sont plus faibles, environ 15 kg N ha⁻¹ année⁻¹ et souvent 1 à 2 kg N ha⁻¹ année⁻¹, les bactéries du sol fixent rarement plus de 15 kg N ha⁻¹ année⁻¹ (Clark and Woodmansee, 1992).

La symbiose mycorhizienne consiste en l'association de champignons avec une plante-hôte. On peut distinguer deux types de symbiose: la symbiose ectomycorhizienne avec *les hyphes* des champignons qui *s'infiltrant entre les cellules racinaires* et la symbiose endomycorhizienne quand *les hyphes* de champignons *s'infiltrant à l'intérieur des cellules racinaires*.

Plusieurs études ont démontré que la symbiose mycorhizienne a un rôle important dans le cycle de N (Martin *et al.*, 2001). La surface absorbante du mycélium pénétrant le sol plus intensivement que la racine elle-même, une proportion plus grande de N du sol est assurée pour la plante.

II.4 L'importance de l'azote pour les plantes

L'azote est considéré un élément important pour la croissance des plantes, c'est un facteur déterminant pour l'augmentation de la production fourragère. La croissance en dimension et en poids des cellules est déterminée par la biosynthèse des substances protéiques qui a lieu en présence de l'azote. Par l'intermédiaire de la chlorophylle, l'azote contribue à l'activité photosynthétique qui représente la base de tous les processus qui se passent dans les plantes.

Quelques composés azotés stimulent la croissance des plantes: les *auxines* intensifient la division des cellules méristématiques, et l'extensibilité de la membrane cellulaire, stimulent l'absorption de l'eau et des substances minérales; les *cytokinines* stimulent la multiplication par division des cellules méristématiques. Ensemble, les *auxines* et les *cytokinines*, stimulent les processus de morphogenèse et de différenciation des nouveaux organes. Les *nucléoprotides* qui se trouvent dans le noyau, mais aussi dans le cytoplasme, ont un rôle important pour la division cellulaire et pour la synthèse des protéines nécessaires pour les processus de croissance et de différenciation des nouveaux tissus et organes (Bergman, 1992).

Influence de l'apport de N sur la production de biomasse. La relation entre l'apport d'azote et la production des prairies est mise en évidence par plusieurs chercheurs depuis longtemps. L'apport de N permet une augmentation des rendements même si les productions restent inégales selon le milieu, le mode d'exploitation des prairies et les années étudiées. D'une manière générale les chercheurs comme Gökkuş *et al.* (1999), Keating and O'Kiely (2000), Griffin *et al.* (2002), Nevens and Rehuël (2003) montrent que l'apport d'azote entraîne une augmentation significative de la production de matière sèche des prairies.

Influence de l'apport de phosphore sur la concentration de N dans la biomasse. L'application d'engrais avec P n'a pas ou a un faible effet sur la concentration de N dans la biomasse mais cette affirmation est variable en fonction des études. Sinclair *et al.* (1996) montrent que l'application de P n'a pas eu un effet appréciable sur la concentration de N pour le trèfle blanc tandis que Saul *et al.* (1999) montrent que l'apport de superphosphate augmente la concentration de N dans le ray-grass et dans le trèfle souterrain.

Influence du régime hydrique sur la concentration de N dans la biomasse. Plusieurs études ont montré que le statut de l'eau du sol n'influence pas beaucoup la concentration de N mais une sécheresse prolongée réduit la concentration de N dans les plantes. Les résultats obtenus par Lemaire et Denoix (1987 b) sur des cultures de fétuque élevée et de dactyle montrent que en plus de la diminution de la production à cause de la sécheresse, l'effet de N sur la croissance est très atténué notamment lorsque la sécheresse intervient en début de la croissance.

III Le cycle biogéochimique du P dans l'écosystème prairial

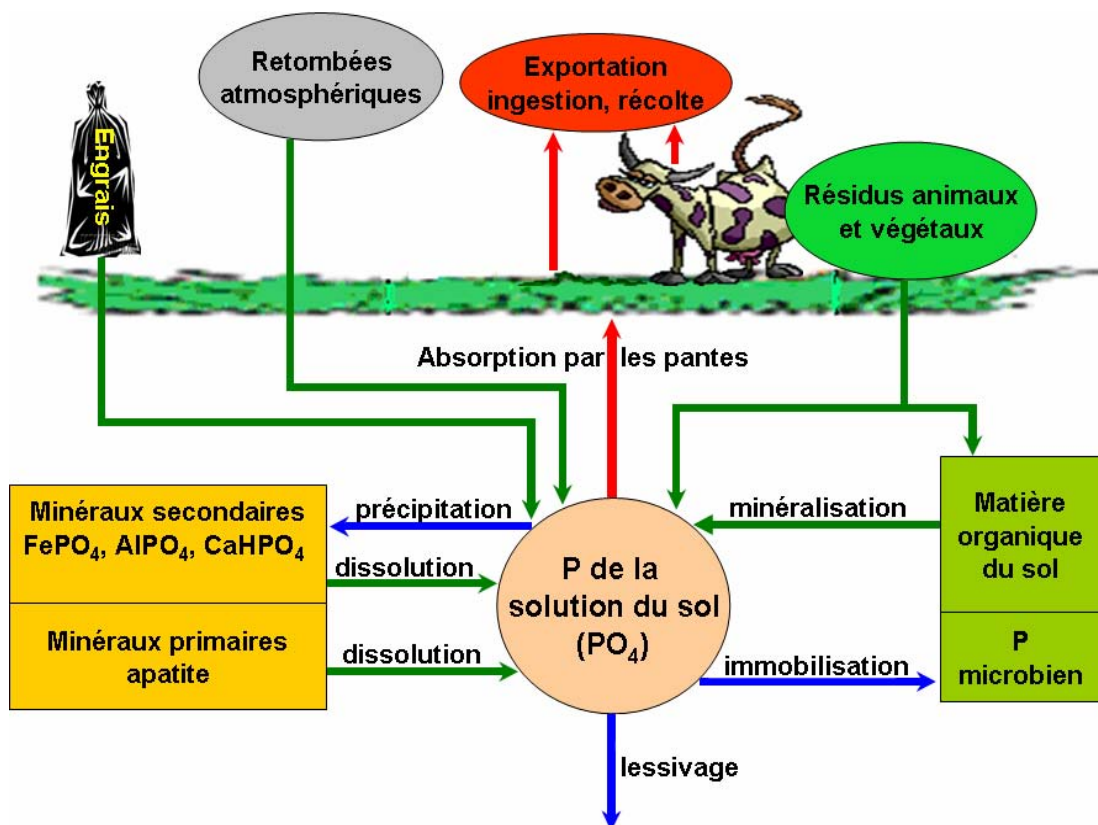
III.1 L'origine et le stock de phosphore

Le cycle du phosphore dans un écosystème prairial est donné dans la Figure 2.2. Le phosphore dans le sol se trouve sous deux formes: minérale et organique. La forme minérale est généralement sous forme d'apatite avec la formule de base $M_{10}X_2(PO_4)_6$ où M est soit Ca, soit Na ou Mg et X, l'anion F^- ou OH^- .

Pendant les processus d'altération, les phosphates sont libérés sous forme d'ions solubles $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} et une partie de cette fraction redevient insoluble grâce aux processus de précipitation (phosphates de Ca insolubles, apatites) ou d'adsorption par d'autres constituants de sol (oxydes de Fe et d'Al, argiles) (Sanyal and De Datta, 1991).

La partie organique est constituée par le phosphore issu des résidus végétaux litières et racines, et des déjections animales ainsi que celui associé à la matière organique stabilisée.

Figure 2.2 Cycle du phosphore



La concentration de P dans les sols des régions tempérées est comprise entre 400 et 4000 mg kg⁻¹ sol (Gressel and McColl, 1997; Mathews *et al.*, 1998). Pour les sols de prairies, l'horizon de surface est enrichi en P du fait de la décomposition des feuilles mortes, des restitutions animales et des apports d'engrais.

III.2 Les formes et la disponibilité de P du sol

Les formes hydrosolubles de P rentrent dans la solution de sol sous la forme d'ions phosphate. Le phosphore est soit absorbé par les racines ou sur les particules minérales ou bien incorporé à la matière organique. Il est retenu par liaisons d'énergie forte sur les surfaces des composés d'aluminium, de fer ou de calcium. La vitesse avec laquelle le P adsorbé est relâché dans la solution du sol dépend de la force de liaison entre le phosphore et les différentes surfaces.

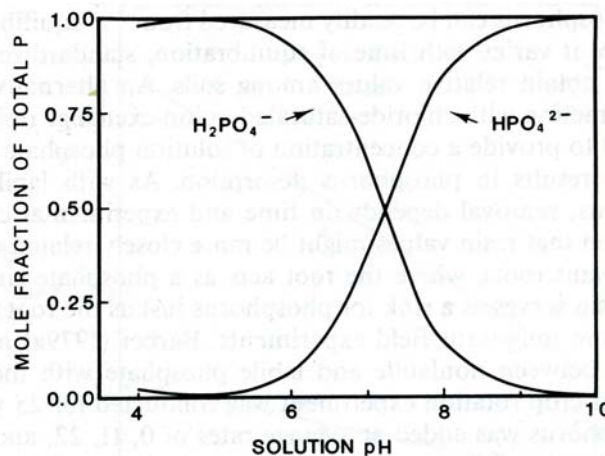
Dans les horizons supérieurs du sol la proportion du P total sous forme minérale peut varier entre 10 et 90% (Withers and Sharpley, 1995) mais dans la majorité des sols agricoles en incluant les sols des prairies, plus de 50% se trouve sous une forme minérale (Aguilar and Heil, 1988).

Dans la majorité des sols une faible quantité des ions phosphates est perdue par lessivage parce que le phosphore est vite adsorbé ou précipité; cependant des pertes de P peuvent se produire lorsqu'on fertilise des sols sableux ou des sols limoneux dont la capacité de rétention est saturée; par ailleurs, des pertes de P soluble peuvent se produire *via* l'écoulement préférentiel dans des macro-pores (Sharpley *et al.* 2000). Le phosphore organique peut être lessivé, une partie de cette fraction pouvant être plus mobile que le phosphore minéral.

III.2.1 Le phosphore minéral. Biodisponibilité

La biodisponibilité du P du sol est influencée par plusieurs facteurs. En particulier le rapport entre les ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} dans la solution de sol dépend de la valeur de pH. Pour un pH de 6, H_2PO_4^- représente 94% des formes présentes et HPO_4^{2-} 6% mais pour un pH de 7 H_2PO_4^- représente 60% dans la solution de sol et HPO_4^{2-} 40% (Stevenson, 1986). Barber (1984) sur une échelle normale de pH entre 4.0 et 8.5 (Figure 2.3) montre que pour un pH de 7.2 les ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} sont présents en quantités égales.

Figure 2.3 Effet du pH sur les formes ioniques de phosphate dissous (Barber, 1984)



Dans les sols acides le phosphate soluble est adsorbé par les hydroxydes de Fe et d'Al et par les argiles, alors que dans les sol neutres et alcalines la réaction principale est la précipitation

de di- et triphosphate de calcium. En général, le maximum de la solubilité du phosphore se rencontre entre un pH de 6.0 et 7.0 (sols faiblement acide ou neutre). Cependant, dans les sols avec un pH de 7.0 ou plus élevé la production des acides organiques par les racines des plantes et microorganismes réduit le pH dans la rhizosphère ce qui tend à augmenter la solubilité du phosphate des apatites et des phosphates de Ca (Whitehead, 2000).

La solubilité des ions phosphates associés aux hydroxydes de Fe et d'Al augmente grâce aux acides organiques (critique et malique) qui sont capables de former des complexes stables mais solubles avec les ions Fe et Al (Kucey *et al.*, 1989).

III.2.2 Le phosphore organique. Biodisponibilité

Le phosphore organique du sol est associé à la matière organique du sol *ss* et aux fractions restituées au sol d'origine végétale ou bien animale. Avant que le phosphore organique soit recyclé et utilisé par les plantes il est décomposé par les microorganismes du sol (minéralisation) et libéré sous forme d'ions phosphates qui peuvent soit être absorbés par les racines des plantes ou réagir avec les particules du sol, ou encore être immobilisés par les microorganismes.

Les déjections animales sont considérées comme des engrais organique mais 60 à 80% du phosphore contenu dans la fumure est d'origine minérale parce que les suppléments de P apporté sont d'origine minérale et une grande partie de ce P est excrétée (Johnston, 2000).

Certaines fractions du P organique sont présentes dans le sol sous forme de petits composés moléculaires dont certains sont présents dans le complexe humique.

Le P total organique du sol est très difficile à déterminer du point de vue qualitatif aussi bien que quantitatif. Une des méthodes qui donne des informations qualitative et quantitatives sur le phosphore inclus dans les composés moléculaires est la RMN ^{31}P . Cette méthode est utilisée par Zech *et al.* (1980) pour déterminer le P organique dans des sols de rizières malgaches.

Le phosphore organique qui se trouve dans la biomasse microbienne des sols de prairies représente entre 5 et 24% du P total organique avec un flux moyen annuel par la biomasse de $23 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ année}^{-1}$ et une moyenne prélevée par les végétaux de $12 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ année}^{-1}$ (Brooks *et al.*, 1984).

Des études faites sur le phosphore présent dans la biomasse microbienne de l'horizon 0–75 mm de sol sous prairies en Nouvelle Zélande montrent que cette fraction représente une quantité comprise entre 11 et 57 kg P ha^{-1} ce qui représente entre 0.5% et 12.0% du P total (Perrott and Sarathchandra, 1989).

La disponibilité du P organique pour les plantes dépend d'une part de la vitesse de minéralisation et d'autre part du rapport entre minéralisation et immobilisation. La vitesse de minéralisation est influencée par les facteurs qui affectent l'activité microbienne (température, humidité, régime d'aération et pH), tandis que l'immobilisation dépend principalement du rapport C:P des résidus subissant la décomposition. La minéralisation est beaucoup ralentie

dans les prairies de montagne où la matière organique partiellement décomposée tend à s'accumuler dans le sol sauf quand le sol est chaulé.

La matière organique peut augmenter la disponibilité de P minéral du sol par la libération d'acides organique. Dans les sols calcaires, les acides organiques peuvent augmenter la solubilité des phosphates de Ca; ils peuvent avoir aussi un effet négatif dans les sols acides où ils forment des complexes avec le Fe ou l'Al (Hué, 1995).

Les mycorhizes jouent un rôle très important dans l'absorption du phosphore. Des expériences ont montré que les hyphes sont capables d'adsorber des quantités importantes de phosphore (Li *et al.*, 1991). Powell and Daniel (1978) montrent que les hyphes mycéliens peuvent solubiliser les formes indisponibles de P; ils observent qu'en présence de P naturel, les plantes mycorhizées sont plus efficaces pour acquérir le P que celles qui ne le sont pas.

Des expériences avec des engrais marqués au ^{32}P (Bolan, 1991), montrent que seuls les ions phosphates présents dans le compartiment du P biodisponible du sol peuvent être absorbés par les mycorhizes.

Les mycorhizes permettent aux plantes d'utiliser les formes organiques de P dans le sol; l'hydrolyse de P organique par les hyphes et le transport de P vers la plante hôte, a été démontré *in vitro* par Joner *et al.* (2000).

III.3 L'importance de phosphore pour les plantes

Le phosphore est un élément très important pour les organismes vivants parce qu'il entre dans la structure de l'ATP qui fournit l'énergie nécessaire pour toutes les réactions de synthèse: formation de protéines, d'hydrates de carbone, d'acides nucléiques et autres réactions exigeant de l'énergie telles que l'absorption des éléments nutritifs à travers les membranes des cellules racinaires en cas d'absorption active. Le phosphore est nécessaire pour la synthèse de toutes les membranes cellulaires des plantes.

Il entre dans la composition des acides nucléiques assurant la réplication et la transcription d'ADN et d'ARN. Il participe à la structure des phosphates de sucre et des phosphoprotéines. Le phosphore est aussi un composant des phospholipides qui entrent dans la structure des membranes cytoplasmiques. La formation des graines nécessite du phosphore: des quantités importantes de phosphore sont stockées dans les semences sous forme de phytine.

Influence de l'apport de phosphore sur la production de biomasse. L'effet de P sur la production se manifeste surtout en absence d'application de P, dans les milieux pauvres (Duru et Ducrocq, 1997). Des études faites par Gallet *et al.* (2003) montrent que l'application de P détermine une augmentation de la production mais cette augmentation n'est pas significative. Par contre une absence d'apport de P pendant 9 années entraîne une baisse de production avec un niveau de nutrition en P faible (Thélier–Huché *et al.*, 1996).

Influence de l'apport d'azote sur la concentration de P dans la biomasse. L'apport de N montre souvent un faible effet sur la concentration de P dans la biomasse (Rodger, 1982), mais les diminutions de la concentration de P sont plus fréquentes que les augmentations

(Wilman and Mzamane, 1986). La concentration de P augmente suite à un apport de N quand la disponibilité en P est importante, elle est réduite lorsque le niveau de P est limité. Hopkins *et al.* (1994) montrent que lorsque le phosphore est appliqué seulement au printemps et le N après chaque récolte, la fertilisation azotée augmente la concentration en P du fourrage de la première récolte en Mai et diminue la concentration pour les récoltes suivantes.

Influence du régime hydrique sur la concentration de P dans la biomasse. Le régime hydrique affecte plus la nutrition P que celle des autres éléments nutritifs. Plusieurs études montrent que la concentration en P dans la biomasse est réduite par la sécheresse (Greene *et al.*, 1987), bien que, les études de Kidambi *et al.* (1990) montrent des effets opposés pour la luzerne.

IV Gestion de la fertilité NP dans les systèmes herbagers. Interactions avec les problématiques environnementales

IV.1 Historique de la fertilisation N et P

La pratique de la fertilisation a des origines ancestrales. Homère (-850) raconte que Ulysse, arrivant de Troie, a été reconnu par son chien juché sur un tas de fumier que les esclaves apportaient dans les champs pour obtenir des belles récoltes (Fardeau et Colomb, 2001).

Les problèmes de la fertilisation ont été étudiés dès le XVI^{ème} jusqu'au XIX^{ème} siècle lorsque la dégradation de l'humus, le blocage du phosphore et les pertes d'azote sont devenues des préoccupations majeures pour les agronomes. On présente ci-dessous une chronologie des avancées de cette époque:

- entre 1870–1880, le phosphore est produit à partir des dépôts de phosphates fossiles piégés dans les karsts.
- à partir de 1880 l'industrie de l'acier produit des scories de déphosphoration. L'azote non organique devient relativement rare à cause de l'épuisement du guano du Pérou et du nitrate de Chili.
- en 1887 Hellriegel et Willfacht découvrent la fixation symbiotique de l'azote par les nodules de légumineuses qui rend beaucoup plus efficace la pratique des engrais verts et de l'assolement avec des légumineuses fourragères.
- en 1918, Georges Claude réalise la synthèse de l'ammoniaque.
- Entre les années 1900–1960 la consommation des éléments majeurs N, P et K augmente en relation avec l'augmentation des rendements sauf pendant l'entre-deux guerres (Boulaine 1995 a, b).
- à partir de 1974 l'utilisation des engrais est stoppée suite à la crise pétrolière de 1973; les livraisons de P₂O₅ chutent brutalement, celles d'azote restent à un niveau de 2200–2400 kt par campagne.
- entre 1974–1990, le rationnement de la fertilisation se limite à la détermination de l'optimum économique d'emploi des fertilisants.

- jusqu'à 2000 il y a une baisse de la part de fertilisants dans les consommations intermédiaires qui est due à deux facteurs: (i) la chute du prix des engrais et (ii) la réduction des quantités utilisées pour P_2O_5 (-56%) et pour K_2O (-40%); la faible variation des apports de N (+7%) (Schvartz *et al.*, 2005).

IV.2 Etat actuel de la fertilisation (statistiques agreste)

En France dans les années 1998 deux tiers des prairies reçoivent de l'azote et 60% des engrais phosphatés. Par rapport à l'année 1982, les surfaces des prairies fertilisées ont augmenté de 25% pour l'azote et de 2% pour le phosphore.

Même si la fertilisation s'impose sur les prairies, elle reste modérée. En effet, les doses moyennes apportées diminuent de 20 % pour l'azote et de 40% pour le phosphore sur la même période (Tableau 2.1)

Tableau 2.1 Doses des engrais apportés sur les prairies et % des surfaces fertilisées en France en 1982 et 1998

	Doses (kg/ha)		Parcelles fertilisées	
	1982	1998	1982	1998
Azote	94	75	43 %	66 %
Phosphore	87	54	58 %	60 %

Source: Agreste–Enquêtes prairies 1982 et 1998

Au contraire de la fertilisation minérale, la fertilisation organique par épandage des effluents d'élevage enregistre une baisse, en 1998 seulement moins de 20% des parcelles reçoivent du fumier par rapport à un quart en 1982 (Tableau 2.2)

Tableau 2.2 Surfaces des prairies (%) fertilisées avec une fumure et une fumure mixte

	Fumure organique		Fumure organique+minérale	
	1982	1998	1982	1998
Prairies temporaires	4 %	5 %	25 %	17 %
Prairies permanentes	9 %	7 %	17 %	9 %

Source: Agreste–Enquêtes prairies 1982 et 1998

IV.3 Impact de la fertilisation N et P des prairies permanentes sur l'environnement

Dans les dernières décennies l'agriculture a souffert de plusieurs transformations en passant d'une agriculture extensive à une agriculture intensive en augmentant la taille des exploitations. Cette évolution a déterminé une détérioration de la qualité de l'environnement, l'agriculture étant pour partie, responsable de dégradation, de pollution et d'épuisement de la qualité des sols et des eaux.

Même si l'azote permet d'augmenter la production végétale et d'augmenter par conséquence les restitutions organiques (débris végétaux, masse racinaire etc.), la fertilisation azotée pose

de grands problèmes pour l'environnement. En effet, l'azote comme le phosphore sont considérés comme étant des polluants lorsqu'ils sont transférés vers l'eau ou dans l'atmosphère (azote).

L'entraînement des nitrates en profondeur avec le drainage, est fonction du régime pluviométrique, du régime d'irrigation et de la capacité des sols à retenir l'eau. L'augmentation progressive des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines déclenche le processus d'eutrophisation.

Le sol, par son fonctionnement peut être également à l'origine de pollution atmosphérique par volatilisation et dénitrification. Des émissions très importantes d'ammoniaque se produisent surtout dans les régions où l'élevage est développé, où les déjection des animaux sont en quantités importantes.

Le phosphore sous forme d'orthophosphate réagit aisément avec des composants de sol, mais, la capacité du sol pour retenir le phosphore est limitée. Les couches supérieures de sol sont enrichies et deviennent par la suite saturées en P si cet élément est systématiquement appliqué au-dessus des besoins des plantes. Dans ces conditions, des quantités substantielles de P peuvent être lessivées en profondeur et entraînées vers les eaux souterraines avec comme conséquence l'eutrophisation des eaux continentales et des estuaires (Sharpley and Rekolainen, 1997). Le phosphore, sous la forme dissoute ou associé aux particules du sol, peut également être perdu du sol dans l'eau d'écoulement.

La concentration en P et les pertes par lessivage sont influencées par la texture du sol, le type de culture, les apports des engrais minéraux, et l'intensité du travail du sol (Leinweber *et al.* 1999). Les pertes par lessivage sont maximum pour les sols sableux (Meissner *et al.*, 1995).

IV.3.1 Impact de la fertilisation azotée sur les prairies

Dans les prairies, les pertes d'azote sont excessives lorsque les apports sont importants suite à un excédent de la balance azotée. L'excédent de la balance se répartit de façon différente selon les années entre les pertes gazeuses, les pertes par lessivage et le bilan du sol (Farruggia *et al.*, 1997).

Quel que soit le système d'exploitation, une augmentation de l'excédent de la balance augmente le lessivage de N. Les pertes d'azote sont modérées lorsque l'excédent de la balance est inférieure à $100 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$; au-delà elles ont tendance à augmenter mais avec une grande variabilité (Farruggia *et al.*, 1997; Simon *et al.*, 1997 a). Simon *et al.*, (1997 a) trouvent qu'il y a une relation entre le niveau de fertilisation et le lessivage de N nitrique, les quantités de N lessivé sont faibles ($<20 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) pour des apports inférieurs à $400 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$.

Simon *et al.* (1997 b) montrent qu'une exploitation mixte d'une prairie réduit considérablement les pertes par lessivage (Tableau 2.3).

La période d'apport influence le lessivage de N, il est plus faible pour des épandages centrés sur la période printemps-été que pour des épandages répartis sur toute l'année. La nature du

couvert végétal influence aussi les pertes d'azote qui sont plus importantes, par exemple lorsque les taux de légumineuses sont plus élevés (Vertès *et al.*, 1997).

Tableau 2.3 Effet du mode de conduite sur le lessivage de N sur une prairie de graminée (Simon *et al.*, 1997 b)

Mode d'exploitation	Fertilisation azotée (kg/ha/an)	Chargement (j. pâturage/ha/an)	N lessivé (kg/ha/an)	Concentration moyenne de l'eau (mg NO ₃ /l)
Fauche	250	0	3	8
Pâturage	125	510	13	51
Pâturage	250	765	24	101
Pâturage + fauche	250	290	11	35

Dans l'écosystème prairial il existe deux voies supplémentaires par lesquelles N peut être perdu: la dénitrification et la volatilisation.

Le NO₃⁻ formé dans le sol peut être réduit par les microorganismes en oxydes gazeux de N et N₂. L'ampleur de la dénitrification dépend de la quantité de nitrate dans la solution de sol et de l'état d'aération du sol. Dans un sol de prairie la dénitrification se produit seulement quand on rencontre des conditions anaérobies.

La volatilisation de l'ammoniaque se produit principalement lorsqu'on rencontre des concentrations élevées de N ammoniacal dues aux déjections animales ou à l'application de boues ou d'engrais. En général, 5 à 25% de la quantité de N contenu dans l'urine éliminée par les animaux est volatilisé (Peterson *et al.*, 1998). La volatilisation de l'ammoniaque tend à augmenter avec l'augmentation du taux d'application d'engrais (Bussink, 1994) et la température, son amplitude est fonction de la forme d'engrais appliquée: 10 à 25% sous forme d'urée, 1–3% sous forme de nitrate d'ammonium (Van der Weerden and Jarvis, 1997). Les pertes sont plus élevées dans les sols avec un pH élevé et une capacité d'échange cationique faible (Van der Meer and Van der Putten, 1995).

IV.3.2 Impact de la fertilisation phosphatée sur les prairies

La plupart des sols montrent peu de pertes de P par lessivage, car les ions phosphates sont rapidement adsorbés ou précipités par d'autres constituants de sol.

Les résultats d'Eghball *et al.* (1996) montrent que l'apport de P sous forme organique est plus susceptible d'être lessivé que celui sous forme minérale; le lessivage de P dans les prairies pâturées augmentant à cause d'une quantité plus grande de P organique soluble libéré du fumier (Beauchemin *et al.*, 1996).

Tunney *et al.* (1997) montrent que l'apport de boue augmente considérablement le risque du lessivage de P dans les sols de prairies, ils enregistrent des pertes comprises entre 16 et 22 kg P ha⁻¹an⁻¹.

Sur prairie les pertes par ruissellement sont plus importantes que le lessivage, en particulier lorsque l'écoulement est dû à de fortes précipitations ou à la fonte nivale immédiatement après l'application de l'engrais ou du fumier.

Enfin la pente influence également les pertes de P par lessivage et par écoulement (Owens *et al.*, 1998; Nelson *et al.*, 1996).

IV.4 Impact de la fertilisation NP sur la biodiversité

La gestion raisonnée de la fertilisation de la prairie s'inscrit dans une perspective de limitation des coûts de productions et des risques de pollution pour l'environnement. Néanmoins un autre aspect doit être pris en compte de plus en plus souvent par les éleveurs, il s'agit de la conservation de la biodiversité floristique en sachant qu'elle est fortement compromise par une fertilité élevée du sol qui augmente la dominance de quelques espèces productives (Parfitt *et al.*, 2005).

La croissance des plantes et la productivité des écosystèmes sont sensiblement affectées par la disponibilité des éléments nutritifs, l'azote et le phosphore étant généralement les éléments limitants principaux (Parfitt *et al.*, 2005). Un faible approvisionnement détermine une lente croissance des plantes et réduit également la concentration des éléments dans la biomasse (Aerts and Chapin, 2000). Dans une prairie l'excès de fertilisation provoque le développement d'une flore nitrophile au détriment des autres espèces et la diminution ou disparition des légumineuses (Loiseau *et al.*, 2001).

L'effet d'une fertilisation raisonnée sur la biodiversité végétale d'une prairie risque d'être faible étant donné que les prairies riches en espèces ne se développent que sur les sols les moins riches en élément nutritifs. Lorsque la fertilité du sol augmente le nombre des espèces baisse; cependant les résultats obtenus sur des dispositifs pluriannuels montrent que la diminution de la fertilisation dans les prairies intensives n'a qu'un petit effet sur la végétation à cause de la persistance d'une fertilité résiduelle, liée en particulier au statut phosphaté des sols (Maljean et Peeters, 2002).

V Méthodes de diagnostic de l'état nutritionnel phosphaté des prairies naturelles

Un certain nombre d'outils de diagnostic sont disponibles pour évaluer la fertilité phosphatée des prairies naturelles. Ces outils sont basés sur des analyses de sol ou des analyses de plantes. Ils sont utilisés dans le pilotage de la fertilisation phosphatée des cultures, et plus ou moins adaptés aux spécificités des prairies naturelles.

A l'étranger des méthodes basées sur l'analyse de sol (méthode Morgan en République d'Irlande et méthode Olsen en Angleterre et au Pays de Galles) sont utilisées pour porter un diagnostic sur la fertilité en P des sols des prairies (Poulton *et al.*, 1997).

V.1 Méthodes basées sur l'analyse de sol

V.1.1 Méthodes de diagnostic prescription

Plusieurs méthodes sont utilisées dans le monde pour évaluer la teneur d'un sol en P biodisponible et élaborer un conseil de fertilisation dans la foulée. Ces différentes méthodes de diagnostic ont été conçues de manière à extraire, à l'aide de réactifs plus ou moins agressifs, la fraction du P du sol la plus proche possible de celle extraite par les plantes. Ces méthodes ne visent pas forcément à reproduire par l'extraction chimique les processus qui contrôlent le transfert du P du sol dans la solution du sol. La réponse de la culture est mise en relation avec les valeurs données par l'analyse de sol, et un seuil de réponse est déterminé.

En France les principales méthodes proposées par les laboratoires d'analyse sont les méthodes Dyer (1894), Joret et Hébert (1955) et Olsen (Olsen *et al.*, 1954); ces méthodes sont très rarement utilisées pour faire un diagnostic et une prescription sous prairies. En Europe il existe au moins deux méthodes par pays qui utilisent des extractants plus au moins doux du genre acétate, lactate simple ou double, ou bien un mélange de ces composants avec des acides de même type. Dans le monde, d'autres méthodes sont assez souvent utilisées comme la méthode Olsen (pour les sols neutres à acides) et la méthode Bray I (pour les sols très acides) (Fardeau, communications personnelles).

V.1.2 Détermination de l'évolution à long terme du P biodisponible

Pour rendre compte de l'évolution de la disponibilité du phosphore du sol sur le long terme, d'autres méthodes sont utilisées. Il s'agit de méthodes qui quantifient le transfert des ions phosphates entre le sol et la solution (Fardeau *et al.*, 1985) ou qui mesurent le pouvoir fixateur du sol vis-à-vis du phosphore (Gachon, 1969; Studer, 1987), qui est la capacité du sol à fixer le phosphore.

Pour quantifier le transfert des ions P entre sol et la solution trois méthodes expérimentales ont été développées en laboratoire. Toutes les trois prennent en compte **uniquement** les processus physico-chimiques qui interviennent dans le transfert sol-solution dans une suspension de sol dans laquelle l'activité microbienne est inhibée. Dans ces différentes approches, les processus biologiques ne sont pas pris en compte.

1. *La technique de dilution isotopique* a été largement utilisée par plusieurs chercheurs (Fardeau, 1981; Fardeau et Jappé, 1988; Frossard and Sinaj, 1997, Di *et al.*, 2000). Les principes de base consistent par l'introduction des ions phosphates (dans notre cas $^{32}\text{PO}_4^{3-}$), radiochimiquement purs et non accompagnés d'ions P non marqués dans la solution d'une suspension de sol à l'état stationnaire, c'est à dire où la concentration et donc la quantité d'ions P en solution est constante pendant la durée de l'étude, pour marquer (tracer) la quantité d'ions P en solution. En considérant que le comportement des ions $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ est identique à celui des ions $^{31}\text{PO}_4^{3-}$ la dilution isotopique des ions P en solution correspond à un

échange homoionique entre des ions P marqués de la solution et des ions P non marqués du sol. La quantité d'ions P transférés par diffusion entre les deux phases, liquide et solide, est calculée en appliquant le principe de dilution isotopique: **les ions P isotopiquement dilués du sol ont la même composition isotopique que ceux en solution.** Bien que le flux net d'ions P entre le sol et la solution soit nul, cette technique permet néanmoins de quantifier les flux bruts d'ions P entre le sol et la solution lorsqu'ils sont égaux et contraire (Morel, 2002).

2. *La méthode de sorption/désorption* (Barrow, 1978; Barrow, 1979). Cette méthode utilise des quantités croissantes de phosphore qui sont ajoutées dans des suspensions de sol. Après une durée de sorption (phénomène par lequel les ions P tant minéraux qu'organiques, s'accumulent à la surface du sol à son interface avec l'eau) on peut prélever des ions P de la suspension de sol et déterminer les quantités de P libérés du sol par désorption. Cette méthode permet de quantifier le flux net des ions P libérés de la suspension de sol pour une concentration donnée des ions P introduits en solution.

Différents procédés sont utilisés pour déterminer les quantités des ions de P désorbés par le sol: augmentation du rapport masse–volume, utilisation des racines échangeuses d'ions, de papier imprégné d'oxydes de fer (Sharpley, 1993; Daly *et al.*, 2001), mesure du phosphore extractible à l'eau (Van der Paaw, 1971; Daly *et al.*, 2001) ou à CaCl₂ (Singh and Gilkes, 1991; Houba *et al.*, 1994; Dubus and Becquer, 2001; Daly *et al.*, 2001), utilisation de sac à dialyse avec des oxydes de fer (Freese *et al.*, 1995; Lookman *et al.*, 1995). Ces méthodes sont en fait des méthodes d'extraction chimiques utilisées pour les analyses de sol en routine qui donnent des informations sur les quantités de phosphore «assimilable» par les racines des plantes.

3. *L'électroultrafiltration (EUF)* dont le principe est d'introduire la suspension de sol dans un champ électrique et de le soumettre à des différences de potentiel croissantes puis de doser ensuite les ions P récupérés à la cathode (Steffens, 1994; Nair, 1996).

V.2 Méthodes de diagnostic de l'état nutritionnel P basées sur l'analyse de plante

V.2.1 Teneurs critiques et teneurs relatives

Parmi les méthodes de diagnostic qui sont utilisées pour la gestion de la fertilité phosphatée, un certain nombre est basé sur l'analyse de plante. Les premières méthodes proposées reliaient la teneur d'un élément donné à la réponse du peuplement prairial.

Cette approche présente un intérêt limité dans la mesure où elle ne prend pas en compte l'évolution de la teneur avec le temps et la concentration d'autres éléments, en réponse à la dilution des éléments minéraux avec l'accumulation de la biomasse. Par la suite, des méthodes basées sur les teneurs relatives ont été développées pour la luzerne (Walworth *et al.*, 1986) ou le ray-grass (Bailey *et al.*, 1997 a, 2000). Ces approches sont plus fiables que celles basées sur des concentrations critiques simples.

Par ailleurs, Koerselman and Meuleman (1996) ont proposé d'utiliser les rapports critiques de N:P de la biomasse de surface (valeurs-seuil) pour prévoir les limitations en N et/ou en P au niveau des espèces et de la communauté. A partir de données obtenues sur plusieurs dispositifs expérimentaux implantés sur des marécages du nord de l'Europe qui croisent N et P, ces auteurs proposent des valeurs seuils pour le diagnostic: un rapport N:P<14 est indicatif de limitations en N et un rapport N:P>16 indique une limitation en P.

Des seuils inférieurs ont été également trouvés dans un système africain de la savane (Ludwig *et al.*, 2001) et dans une prairie australienne semi-aride (Bennett and Adams, 2001). Des valeurs supérieures ont été obtenues sur des prairies alpines (Bowman, 1994).

Plusieurs auteurs montrent que cette approche est intéressante pour le diagnostic de limitation, mais ils obtiennent des valeurs qui varient de manière significative, selon les espèces, le type de prairie ou le régime hydrique (Mamolos *et al.*, 2005).

V.2.2 Méthode des indices de nutrition

Cette méthode a été développée en France par l'Institut de l'Elevage, l'INRA et l'ITCF. Elle est à l'heure actuelle largement développée en France pour le diagnostic de la fertilité P et K des prairies naturelles (Thélier-Huché *et al.*, 1999).

La méthode des indices de nutrition a été développée pour faire un diagnostic sur le statut nutritionnel des prairies et implicitement pour évaluer la biodisponibilité des éléments minéraux du sol pour les plantes. La méthode a été mise au point pour déterminer la nutrition azotée par Lemaire et Salette (1984) sur les prairies de graminées et ensuite adaptée pour déterminer la nutrition phosphatée et potassique (Salette et Huché, 1991; Duru and Thélier-Huché, 1997). Elle est proposée au départ pour des prairies naturelles qui ne contiennent pas plus de 20% de légumineuses.

Les indices azotés INN permettent également de mettre en évidence les relations de compétition des plantes pour l'azote dans le cas du mélange entre les graminées et les légumineuses pérennes (Cruz et Lemaire, 1986; Cruz and Sinoquet, 1994; Soussana et Arregui, 1997) ou annuelles (Marin *et al.*, 1995).

La méthode est basée sur le principe de la dilution des éléments minéraux au cours de la croissance. A chaque cycle de repousse de la prairie, la teneur en azote de l'herbe (N%) diminue au fur et à mesure que la quantité de biomasse (MS) produite augmente ce qui détermine une dilution de N. La courbe critique de dilution de N (Figure 2.4) a été établie par Lemaire et Salette (1984) sur les graminées fourragères.

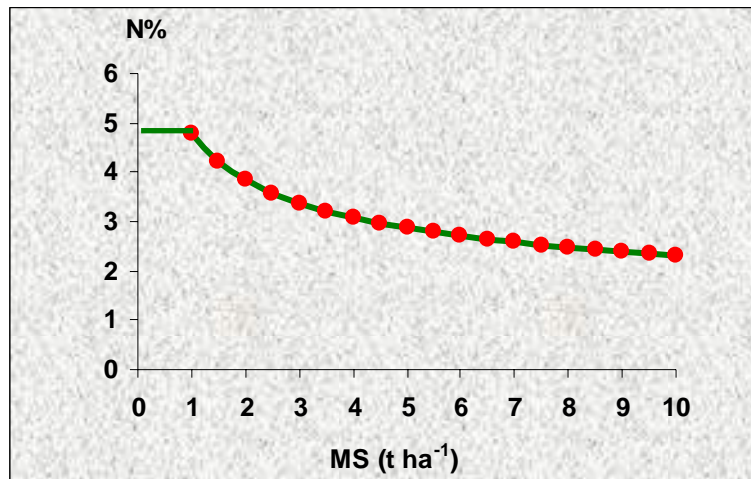
Ce phénomène de dilution est variable en fonction de la dynamique de N déterminé par les fournitures du sol et la vitesse de croissance de l'herbe permise par le climat.

En condition d'alimentation azotée normales, la teneur critique en azote (la teneur minimale qui permet la croissance maximale), est déterminée par la relation suivante décrite par Lemaire et Salette (1984):

$$N\% = 4.8 (MS)^{-0.32} \quad [2.1]$$

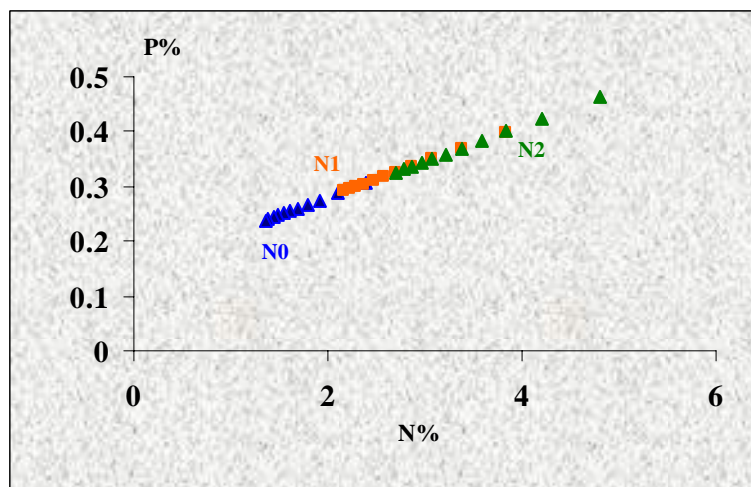
Cette équation a été établie sur graminées puis validée pour une large gamme de types de prairies temporaires et permanentes, y compris des prairies incluant des dicotylédones et des graminées peu productives (Duru, 1992 a, b; Duru and Théliier–Huché, 1997).

Figure 2.4 Référence de la courbe critique de dilution pour la concentration de N dans la biomasse en fonction de la biomasse produite



Le phénomène de dilution observé pour N s'observe aussi pour P mais à la différence de l'azote la courbe critique n'est pas unique car les teneurs en P dépendent des teneurs en N; pour une offre du sol en P donnée, la teneur de l'herbe en phosphore est fonction de sa teneur en N (Figure 2.5).

Figure 2.5 Relation entre la teneur de P et la teneur de N avec trois niveaux de N pour une fraction non légumineuses



La relation peut par simplification, être assimilée à une droite (Salette et Huché, 1991) dont l'équation permet de définir la teneur en P non limitante pour la croissance permise par l'azote:

$$P\% = 0.15 + 0.065 N\% \quad [2.2]$$

En condition de nutrition satisfaisante la teneur en P est indépendante du niveau de disponibilité en azote et peut être utilisée comme référence d'un comportement normal. L'indice de nutrition phosphatée mesure l'écart au comportement normal donné par la courbe critique, c'est le rapport entre la teneur en P mesurée et la teneur critique donnée par la relation [2.2].

V.3 Conclusions

L'évaluation de la disponibilité du phosphore pour les plantes est actuellement délicate pour les écosystèmes prairiaux. L'échantillonnage de sols sous prairie permanente n'a pas été jusqu'à présent clairement codifié du fait de la présence de très forts gradients de concentration du phosphore, ce qui détermine une interprétation des résultats difficile. Les tests analytiques utilisés par les laboratoires d'analyse de routine, ne permettent pas de bien caractériser la biodisponibilité du phosphore sous prairies.

L'analyse d'un échantillon d'herbe reflète toute adsorption insuffisante ou excessive d'un élément et rend compte de la disponibilité d'un élément provenant du sol ou de la fertilisation minérale ou organique, et de l'aptitude de la biomasse à les prélever.

La détermination de l'état de nutrition des plantes nous informe sur les teneurs en éléments des plantes au moment du prélèvement et nous permet d'adopter des stratégies de fertilisation en fonction des besoins des plantes à partir du calcul des indices de nutrition.

Le diagnostic de nutrition *via* la réponse à l'azote (Thélier-Huché *et al.*, 1999) permet d'estimer les réserves facilement mobilisables de phosphore du sol. L'effet de l'azote sur l'absorption du phosphore est en effet un outil puissant de diagnostic. Un apport d'azote supplémentaire va accroître la demande du peuplement prairial en phosphore grâce à l'augmentation de la vitesse de croissance, et il va permettre d'évaluer la capacité du sol à satisfaire cette demande supplémentaire. L'indice de nutrition P permet d'avoir une information sur la pertinence de la fertilisation phosphatée si la croissance n'est pas perturbée par un facteur limitant (sécheresse, excès d'eau...) et d'en proposer une éventuelle modification. Néanmoins, les résultats actuellement disponibles montrent que les INP ont une capacité limitée à prédire le niveau des ressources disponibles pour le couvert à moyen et long terme.

Par ailleurs, les méthodes utilisées actuellement en routine par les laboratoires d'analyse ne sont pas capables de prévoir l'évolution à moyen et long terme, sur des périodes de temps de 5 à 10 ans voire plus, le niveau de P biodisponible dans les sols de prairie. Toutes les

méthodes d'extraction du P du sol rappelées plus haut (Dyer, Joret-Hébert et Olsen) modifient significativement les constituants des sols et ne peuvent donc qu'approcher la réalité du fonctionnement des conditions d'extraction des phosphates par les racines de plantes. Tous ces mélanges pour extraction sont au minimum 0.1 M alors que le P dans la solution du sol est à des teneurs dans un sol moyen en France de 0.2 mg P L⁻¹ (des concentration de 0.007 M/1000). La méthode des échanges isotopiques a le privilège d'informer sur les cinétiques de transferts des ions phosphates du sol jusqu'à la solution du sol dans des conditions de potentiel chimique des éléments non modifiées car les additions des isotopes du phosphore ne modifient en rien les équilibres chimiques préexistants (Fardeau, communication personnelle).

Dans ce contexte, notre objectif est d'étudier les modifications qui surviennent sur le cycle du phosphore suite à un mode d'exploitation dans lequel les intrants sont limités et en particulier les évolutions des ressources en phosphore à moyen et long terme pour proposer des outils de diagnostic et de gestion de la fertilité P des prairies permanentes basés sur l'analyse de sol qui soient adaptés aux spécificités des sols de prairies permanentes de manière à établir des seuils de réponse de ces indicateurs en les associant avec les indicateurs basés sur l'analyse de plante.

PARTIE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

I Dispositifs expérimentaux

Les travaux présentés dans cette thèse s'appuient sur les données recueillies sur deux dispositifs expérimentaux mis en place par l'équipe Orphée (INRA Toulouse). Le dispositif d'Ercé situé dans les Pyrénées Centrales, a été implanté en 1999 dans le cadre d'une collaboration avec la Chambre d'Agriculture de l'Ariège, avec l'aide de Yves Rauzy; le dispositif de Gramond situé dans le Massif-Central a été mis en place en 1998, en collaboration avec la Chambre d'Agriculture de l'Aveyron et l'assistance de Jean Foucras. Ces deux dispositifs sont régulièrement suivis depuis leur implantation.

I.1 Historique des dispositifs

I.1.1 Dispositif d'Ercé

C'est une parcelle (Photo 3.1) de fond de vallée, destinée principalement à la constitution de stocks fourragers pour l'hiver.

Photo 3.1 Vue du dispositif expérimental d'Ercé



Le fait que la prairie soit éloignée des bâtiments d'élevage, implique qu'elle n'est pas pâturée au printemps, afin de privilégier une fauche précoce et abondante. Par contre, elle est généralement pâturée à l'automne avant le retour des animaux en étable. La forte mécanisation des parcelles de fond de vallée et leur faible participation au pâturage des animaux, fait que les éleveurs restituent les éléments sous forme de fumier (pas d'apports d'engrais minéraux). Ercé est donc une parcelle qui a reçu régulièrement du fumier et qui est utilisée deux fois en fauche et une fois au pâturage en automne. Bien que la fauche soit précoce, elle intervient tardivement par rapport à la phénologie d'une ombellifère (*Chaerophyllum aureum*) qui envahit la parcelle, et représente 60% de la biomasse récoltée en juin. Cette espèce est favorisée par l'absence de pâturage et les apports répétés de fumiers.

I.1.2 Dispositif de Gramond

Le dispositif de Gramond (Photo 3.2) est implanté sur une prairie naturelle située dans la petite région du Ségala Aveyronnais où le relief est vallonné.

Photo 3.2 Vue du dispositif expérimental de Gramond



La parcelle est située sur une zone plane. Avant la mise en route de l'essai la parcelle était exploitée de manière extensive par l'éleveur: un pâturage de printemps par des ovins suivi d'une fauche; la parcelle était pâturée une deuxième fois à l'automne par des ovins. Dans le courant des années 70 et 80 la parcelle a été régulièrement fertilisée par des engrais de ferme et par des scories; les années précédant la mise en place de l'essai, la parcelle n'était plus fertilisée.

I.2 Milieu pédoclimatique

Les données relatives aux conditions pédoclimatiques sont rassemblées dans le Tableau 3.1; les données climatiques correspondent aux moyennes calculées sur les 20 dernières années précédant la mise en route des dispositifs.

Tableau 3.1 Données pédoclimatiques des sites

	Ercé	Gramond
Altitude (m)	660	607
Précipitation (mm)	1200	960
Température (°C)	12.7	11
Types du sol	Luvisol	Brunisol

Le dispositif des Pyrénées Centrales est situé dans la vallée d'Ercé en Ariège (0° Est, 43° Nord). Le dispositif du Massif-Central est situé sur la bordure méridionale de cette montagne à Gramond dans la région du Ségala Aveyronnais (2° Est, 44° Nord). Les altitudes sont équivalentes, la température annuelle et les précipitations sont supérieures à Ercé. Le type de sol est différent, Luvisol à Ercé et Brunisol à Gramond.

I.3 Protocole appliqué sur les dispositifs

Les parcelles expérimentales ont une dimension de 3 m sur 5 m à Gramond et de 3 m sur 4 m à Ercé. Elles sont réparties de manière aléatoire sur 4 blocs de répétitions. Les plans des dispositifs sont donnés respectivement dans l'Annexe I et l'Annexe II.

Sur les deux dispositifs, les engrais sont apportés lors de la mise en route des essais en sorti d'hiver avant la première pousse; sur l'ensemble des traitements un apport de 400 kg ha⁻¹ année⁻¹ de K sous la forme de KCl est fait chaque année en début de premier cycle de manière à assurer un niveau d'alimentation non limitant en potassium. Le sol du site de Gramond présentant un pH compris entre 5.5 et 5.9, nous avons choisi de chauler; un apport annuel de 900 kg de CaO est effectué en début de campagne.

Une partie du phosphore est dépendante du pH du sol, le pH inférieur à 5 conduit à la formation de combinaisons insolubles du P avec le Fe et Al libres dans la solution du sol tandis que une augmentation de pH augmente la solubilisation des minéraux phosphatés de Fe et Al et une augmentation du P assimilable (Fabre et Kockmann, 2006). Cependant, la présence de Ca dans le sol détermine l'immobilisation du P (Haynes, 1982).

Curtin and Smillie (1986) montre que en absence d'apports de P l'effet du chaulage augmente l'efficacité des racines pour assimiler le P et provoque une plus grande désorption et une amélioration de la biodisponibilité du phosphore du sol.

Le chaulage augmente la solubilité du P du sol, ainsi que la concentration et le prélèvement de P par les plantes (Haynes and Ludecke, 1981).

Quatre traitements ont été définis: N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 , où 0 correspond à un traitement sans apport de N ou de P; 1 correspond pour N à un apport variable selon les années (voir Tableau 3.3) et pour P à une dose annuelle unique de 50 kg/ha.

La dose annuelle d'azote (N sous la forme NH_4NO_3) est fractionnée: 100 kg ha⁻¹ en premier cycle et 60 kg ha⁻¹ pour les cycles suivantes à Gramond et 60 N kg ha⁻¹ en premier cycle 100 N kg ha⁻¹ en deuxième cycle et 60 N kg ha⁻¹ en troisième à Ercé. La dose de phosphore (P) est appliquée sous forme de triple super phosphate (45% P_2O_5) au premier cycle.

Le troisième apport de N à Ercé et le quatrième à Gramond n'ont pas été systématiques: ils ont été raisonnés selon les années, en fonction des disponibilités hydriques (Tableau 3.2). La dose fractionnée de N est faite pour assurer une quantité de N suffisante pendant la période de végétation et surtout après chaque repousse du couvert.

Tableau 3.2 Apports annuels de N (kg ha⁻¹) pour Ercé et Gramond et dates entre parenthèses

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Cycle I	–	60 (10/03)	60 (14/02)	60 (06/03)	60 (12/03)	60 (20/03)	60 (30/03)
Cycle II	–	100 (28/04)	100 (19/04)	100 (27/04)	100 (14/05)	100 (21/05)	100 (18/05)
Cycle III	–	60 (09/06)	60 (15/05)	60 (18/06)	–	–	–
Cumul	–	220	220	220	160	160	160
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Cycle I	100 (05/03)	100 (16/02)	100 (07/02)	100 (16/02)	100 (19/02)	100 (18/03)	100 (18/03)
Cycle II	60 (28/04)	60 (03/05)	60 (17/04)	60 (10/05)	60 (28/04)	–	60 (13/05)
Cycle III	60 (08/06)	–	60 (30/05)	–	–	–	–
Cycle IV	60 (15/07)	–	–	–	60 (28/08)	–	–
Cumul	280	160	220	160	160	100	160

Les dates de prélèvement pour les deux dispositifs sont données dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Dates de coupe sur les dispositifs d'Ercé et Gramond

<i>Ercé</i>	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
<i>Coupe I</i>		28/04	19/04	27/04	14/05	21/05	18/05
<i>Coupe II</i>		09/06	15/05	18/06	28/06	17/06	22/06
<i>Coupe III</i>		12/07	05/06	05/07	20/09	25/09	20/07
<i>Coupe IV</i>		07/10	02/08	12/10	–	–	13/10
<i>Coupe V</i>		–	07/10	–	–	–	–
<i>Gramond</i>	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
<i>Coupe I</i>	28/04	03/05	17/04	10/05	28/04	19/05	13/05
<i>Coupe II</i>	08/06	14/06	30/05	19/06	18/06	–	29/06
<i>Coupe III</i>	15/07	20/07	26/07	13/09	28/08	–	21/10
<i>Coupe IV</i>	08/09	26/10	02/11	25/10	31/10	–	–
<i>Coupe V</i>	03/11	–	–	–	–	–	–

II Caractérisation du régime hydrique

II.1 Recueil des données et calcul de l'évapotranspiration potentielle (ETP)

Pour Ercé, les données climatiques utilisées pour les calculs sont celles recueillies à la station météorologique de Goulos qui se trouve à 500 m du dispositif. L'ETP a été calculée à partir des données mesurées à la même station météorologique.

Pour Gramond, les données climatiques utilisées pour les calculs sont celles recueillies à la station météorologique de Quins qui se trouve à 4 km du dispositif; par ailleurs, l'ETP a été calculée à partir des données de Salles la source (22 km de Gramond), la station de Quins ne disposant pas de toutes les mesures nécessaires à ce calcul.

L'ETP peut être obtenue par plusieurs méthodes (Tableau 3.4). Une gamme large de méthodes plus ou moins empiriques ont été développées, elles utilisent différents paramètres climatiques. Ces méthodes ont été peu utilisées, et présentent une validation très limitée (Allen *et al.*, 1998). C'est pour cette raison que le choix d'une méthode de calcul de l'ETP pose un certain nombre de problèmes.

Tableau 3.4 Méthodes disponibles pour le calcul de l'ETP et paramètres utilisés (Lee *et al.* 2004)

Méthodes	T	R _s	RH	U	n	P	Résolution temporelle des données
Méthode Pan			X	X			journalier
Penman	X	X	X	X		X	journalier
Penman–Monteith	X	X	X	X		X	journalier
Kimberly–Penman	X	X		X		X	journalier
Priestley–Taylor	X	X					journalier
Hargreaves	X						mensuel
Samani–Hargreaves	X						mensuel
Blaney–Criddle	X		X	X	X		mensuel

Où:

T est la température [°C];

Rs est le rayonnement solaire [$\text{MJ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$];

RH est l'humidité relative [%];

U est la vitesse de vent [m s^{-1}];

n est la durée d'ensoleillement [heure];

P est la pression atmosphérique [kPa].

La méthode de Penman-Monteith est utilisée pour fournir des informations utiles en ce qui concerne l'évapotranspiration dans diverses situations en utilisant plusieurs paramètres climatiques. Allen (1987) montre que ce modèle est le plus précis pour déterminer l'évapotranspiration potentielle pour la luzerne et les graminées. En 1990, la FAO accepte cette méthode et la recommande comme la plus performante.

Les données d'évapotranspiration potentielle (ETP) [mm jour^{-1}] que nous avons utilisées ont été calculées à partir de la formule de Penman – Monteith (Allen *et al.*, 1998):

$$ETP = \frac{\Delta(R_n - G) + \rho_a c_p \frac{(e_s - e_a)}{r_a}}{\Delta + \gamma \left(1 + \frac{r_s}{r_a}\right)} \quad [3.1]$$

Où:

R_n est la radiation nette [$\text{MJ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$];

G est le flux de la chaleur par conduction dans le sol, il est proportionnel au gradient de température entre une profondeur de référence et la surface du sol, et à la conductivité thermique du sol [$\text{MJ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$];

$(e_s - e_a)$ représente le déficit de la pression de vapeur de l'air [kPa];

ρ_a est la densité moyenne de l'air à pression constante [kg m^{-3}];

c_p est la chaleur spécifique de l'air [$\text{MJ m}^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$];

Δ est la pente de la relation entre la pression de vapeur saturée et la température [$\text{kPa } ^\circ\text{C}^{-1}$];

γ est la constante psychrométrique [$\text{kPa } ^\circ\text{C}^{-1}$];

r_s est la résistance extérieure (de surface) de la végétation au transfert de vapeur d'eau [s m^{-1}];

r_a est la résistance aérodynamique qui détermine le transfert de la chaleur et de la vapeur d'eau à partir de la surface d'évaporation dans l'air au-dessus de la verdure [s m^{-1}].

II.2 Calcul du bilan hydrique (Pp–ETP) et de la réserve facilement utilisable (RFU)

Dans notre travail le bilan hydrique (mm) sur les deux sites a été calculé par la différence entre les précipitations (Pp en mm) et l'évapotranspiration potentielle (ETP en mm) cumulée par décennie et par année à partir de la relation suivante:

$$\text{Bilan hydrique} = Pp - ETP \quad [3.2]$$

La *réserve facilement utilisable* (RFU) est la fraction de l'eau utilisable dans le sol qui est la plus facilement accessible à la plante (Lozet et Mathieu, 1990); elle correspond à la quantité d'eau qu'une plante peut extraire d'un sol sans que sa production ne soit affectée de façon notable et sans soumettre la plante à un stress hydrique qui intervient lorsque cette réserve est nulle. On peut calculer la réserve facilement utilisable avec la formule suivante (Mermoud, 2005):

$$RFU = (\theta_{cr} - \theta_{ft}) * h \quad [3.3]$$

Où:

RFU est donné en [mm];

θ_{cr} est la teneur en eau à la capacité de rétention (capacité au champ), qui correspond à l'humidité du sol observée après élimination de toute l'eau de gravité [$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$];

θ_{ft} est le point de flétrissement temporaire qui correspond à l'humidité du sol lorsque les végétaux présentent des symptômes de flétrissement passagers, en période de forte demande évaporatoire [$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$];

h est la profondeur d'enracinement [mm].

La capacité au champ (θ_{cr}) et le point de flétrissement (θ_{ft}) ont été calculés avec le logiciel SPAW Hydrology (version 6.02.67) à partir de la texture du sol (teneurs en argile et en sable exprimées en mg g^{-1}) et de la teneur en matière organique (exprimée en %).

La profondeur des racines dans le sol des prairies est influencée par la nature des espèces présentes (graminées, légumineuses et dicotylédones), par le type de sol et aussi par les pratiques d'exploitation.

Un certain nombre d'études montrent que sous prairie la distribution de la biomasse racinaire est concentrée sur les premiers 50 cm (Jackson *et al.*, 1996). Reuter et Engels (2002) montrent qu'au-delà de cette profondeur la densité racinaire est très réduite.

Par ailleurs, sur nos dispositifs la profondeur de sol est de 40 cm à Ercé et de 30 cm à Gramond; au-delà sur les deux sites on rencontre un horizon de graviers correspondant à la roche mère altérée. Pour ces différentes raisons nous avons choisi d'utiliser la profondeur moyenne d'enracinement de 35 cm pour le calcul de la RFU.

II.3 Estimation du drainage

Le drainage représente le surplus d'eau qui va migrer vers la nappe phréatique; il s'agit de l'eau excédentaire qui reste après le calcul du bilan, après remplissage de la réserve facilement utilisable (RFU):

$$\text{Drainage} = (Pp - ETP) - Q_{RFU} \quad [3.4]$$

Q_{RFU} (mm) est la quantité nécessaire pour remplir la RFU. Si la réserve facilement utilisable est saturée, le volume d'eau drainée (mm) sera égal à $(Pp-ETP)$.

III Caractérisation de la végétation des dispositifs: composition botanique et analyses minérales

III.1 Détermination des espèces dominantes

Lors de l'implantation de l'essai la végétation du dispositif de Gramond a été caractérisée par la méthode des points quadrats (Daget et Poissonet, 1971) afin de déterminer les espèces dominantes. Cette méthode consiste à déterminer les espèces présentes à la verticale de points disposés régulièrement sur un long de ligne. Le matériel utilisé varie selon la hauteur des peuplements étudiés: double mètre couché sur le sol avec lecture ponctuelle tout les 4 cm dans le peuplements denses et ras et long de baïonnette planté dans le sol tous les 20 cm dans les peuplements denses et hauts avec lecture le long du fil.

A Ercé les espèces dominantes ont été estimées par la méthode des poignées (Lambert, 1969) qui préconise une prise d'échantillon circulaire de 25 cm² de surface. Si l'herbe est rase, les échantillons sont prélevés au moyen d'une sonde; si l'herbe est plus haute, on prélève à la main ou aux ciseaux. Le nombre de poignées prélevées est fixé en fonction de la surface de la parcelle. Par exemple, pour une parcelle homogène on prélève environ 100 échantillons. On peut regrouper et mélanger les différentes prises pour ramener un échantillon qui sera trié globalement au laboratoire; mais comme le fait remarquer Nijland (1968), il est nettement préférable du point de vue statistique, d'analyser séparément les différentes prises.

La détermination de la composition botanique a été faite justement pour avoir une vue générale sur la dominance des espèces dans le couvert des deux dispositifs.

III.2 Modalités de prélèvement des échantillons végétaux

Afin de déterminer la production de biomasse, avant chaque coupe un prélèvement est réalisé sur chaque parcelle expérimentale à l'aide d'un cadre rectangulaire (0.25 * 0.75 m) et d'une mini tondeuse sur une zone de la parcelle où la végétation est la plus représentative du point de vue de la composition botanique et de la biomasse (Photo 3.3).

Photo 3.3 Prélèvement au cadre



La surface totale de la parcelle est ensuite fauchée à la tondeuse ou à la moto faucheuse; par la suite la biomasse récoltée est exportée. A chaque prélèvement on veille à ce que la hauteur résiduelle soit la même sur la placette et sur le reste de la parcelle.

Après chaque récolte, si les fourrages contiennent des légumineuses, ils sont triés et séparés en deux fractions dont on détermine les biomasses: la fraction légumineuse (MS lèg.) et la fraction non légumineuse (MS nonlèg). Après le séchage (48 heures à 80° C) les échantillons de végétaux sont pesés pour le calcul de la matière sèche; ils sont ensuite broyés à 1 mm l'aide d'un broyeur *RETCH mm200* (1430 T/min) puis broyés à 0,5 mm en utilisant un broyeur *LABORATORY MILL 3100* (16800 T/min).

Les teneurs en azote et phosphore des deux fractions: ($N\%_{\text{nonlèg}}$, $N\%_{\text{lèg}}$, $P\%_{\text{nonlèg}}$ et $P\%_{\text{lèg}}$) sont mesurées par les méthodes conventionnelles décrites dans le paragraphe III.3; celles des mélanges ($N\%_{\text{mélange}}$ et $P\%_{\text{mélange}}$) sont calculées à partir des concentrations des fractions pondérées de leur contribution au mélange.

III.3 Méthodes d'analyse chimique pour les plantes

III.3.1 Détermination de la teneur en azote des végétaux

La détermination de la teneur en azote, et plus particulièrement de la teneur en protéines est une détermination essentielle pour la valorisation complète de la plante. La méthode de référence pour ce dosage est la méthode Kjeldahl (1883). Outre le temps nécessaire pour obtenir les résultats et la quantité minimum de matière nécessaire pour une analyse, cette méthode présente l'inconvénient de mettre en œuvre des produits chimiques à risques (acide sulfurique, catalyseurs à base de mercure ou de sélénium). Il existe une méthode alternative: la méthode Dumas (1831) qui est fondée sur la combustion de la substance à analyser. Elle présente l'avantage d'être rapide (4 minutes) et automatisable. Contrairement à la méthode

Kjeldahl qui ne mesure que l'azote organique, la méthode de Dumas donne une valeur exhaustive de la teneur en azote (protéines+nitrate) (Guiraud et Fardeau, 1977).

Le laboratoire utilise un appareil commercialisé par la société LECO France modèle CHN-2000 qui nécessite une prise d'essai de 100 à 150 mg.

Le principe consiste à calciner la prise d'essai en présence d'oxygène dans un four à 950° C. Une partie des gaz issus de la combustion est bloquée par des pièges absorbants (le SO₂ indésirable par exemple), puis mesurée par un détecteur à conductivité thermique (pour l'azote total) ou des cellules IR (pour le carbone et l'hydrogène total).

III.3.2 Détermination de la teneur en phosphore des végétaux

La détermination de la teneur en P des fourrages est réalisée en deux étapes: une minéralisation suivie du dosage colorimétrique.

La méthode de minéralisation utilisée, décrite par Petibon *et al.* (2000), est adaptée au dosage colorimétrique du phosphore contenu dans les végétaux lorsqu'une très faible quantité de matière est disponible. En effet, la méthode de minéralisation par voie sèche (calcination et minéralisation à l'acide chlorhydrique) qui est la plus couramment utilisée présente des risques de perte par volatilisation du phosphore au moment de la calcination, ce qui oblige à respecter des paliers et à utiliser des récipients couverts. De plus, la prise de végétal nécessaire se situe entre 500 et 1000 mg. Cette quantité n'est pas toujours disponible pour l'analyse. C'est pourquoi Petibon *et al.* (2000) ont mis au point cette méthode basée sur une minéralisation par voie humide qui est adaptée aux échantillons disponibles en faibles quantités (entre 10 et 15 mg, quelquefois moins).

Minéralisation de la matière végétale. La quantité de matière étuvée est pesée dans un papier de cigarette non gommé, les prises sont ensuite placées dans des tubes de 100 ml. On ajoute 7 ml de H₂SO₄ pur 95-97%, après 10 ml de H₂O₂ au moment de placer les tubes sur le banc de minéralisation.

La montée en température du banc se fait progressivement, pour parvenir à 300° C, température à laquelle on laissera minéraliser durant 1 heure (apparition de fumées blanches); le minéralisât doit être limpide.

Dosage des ions phosphates en solution. Le dosage est effectué par une méthode colorimétrique (bleu céruléomolybdique). Cette méthode est utilisée pour le dosage des ortho phosphates (Murphy and Riley, 1962). La coloration bleue est formée en condition acide par la réaction des ions phosphates avec les ions molybdates en présence d'antimoine, suivi d'une réduction avec l'acide ascorbique. Cette méthode est utilisée sur une chaîne flux continu (Skalar 6000); le complexe phosphomolybdique formé est lu à 660 nm.

III.3.3 Calcul des bilans minéraux

Sur les deux dispositifs on a calculé les exportations des éléments minéraux N et P depuis la mise en route des essais pour chaque coupe à l'aide de la relation suivante:

$$\begin{aligned} N_{\text{exp}} &= \text{teneurN} * MS \\ P_{\text{exp}} &= \text{teneurP} * MS \end{aligned} \quad [3.5]$$

Les teneurs de N et de P sont données en mg g⁻¹ et la MS en t ha⁻¹. Les quantités de N et P exporté sont données en kg ha⁻¹. Si on calcule la teneur pour une fraction donnée (sans légumineuses ou avec légumineuses), on utilise les valeurs de la teneur et de la MS pour la fraction respective.

Pour une année donnée, le cumul annuel des exportations de N: (N tot exp) et de P: (P tot exp) a été calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\begin{aligned} N_{\text{total exp}} &= \sum_{i=1}^n N_{\text{exp}} \\ P_{\text{total exp}} &= \sum_{i=1}^n P_{\text{exp}} \end{aligned} \quad [3.6]$$

Où: *i* est le numéro de la coupe pour une année donnée.

Les apports totaux de N et de P correspondent à la somme des apports par année; pour N ces valeurs sont données dans le Tableau 3.2, pour P chaque année on a apporté 50 kg P ha⁻¹.

Les bilans annuels de N et de P (Fumure–Exportations) sont calculés à partir des relations suivantes:

$$\begin{aligned} \text{Bilan}_{\text{annuel}} \text{ de N} &= N_{\text{apporté}} - N_{\text{total exp}} \\ \text{Bilan}_{\text{annuel}} \text{ de P} &= P_{\text{apporté}} - P_{\text{total exp}} \end{aligned} \quad [3.7]$$

Pour une année donnée, les bilans cumulés de N et de P depuis la mise en route de l'essai ont été calculés à partir de la relation suivante:

$$\begin{aligned} \text{Bilan}_{\text{cumulé}} \text{ de N} &= \sum_j^n \text{Bilan}_{\text{annuel}} \text{ de N} \\ \text{Bilan}_{\text{cumulé}} \text{ de P} &= \sum_j^n \text{Bilan}_{\text{annuel}} \text{ de P} \end{aligned} \quad [3.8]$$

Où:

n = l'année donnée;

$j = 1999$ pour le dispositif d'Ercé;
 $j = 1998$ pour le dispositif de Gramond.

III.3.4. Calcul des indices de nutrition (IN)

Les indices de nutrition INN et INP sont calculés sur l'ensemble des fourrages récoltés sur les dispositifs, selon la méthode de référence (Duru and Thélier–Huché, 1997).

Lorsque la contribution des légumineuses à la biomasse récoltée est supérieure à 10 %, les indices sont déterminés pour la fraction non légumineuse et pour le mélange.

III.3.4.1. Calcul de l'INN

Lorsque le fourrage ne contient pas des légumineuses, les teneurs en azote (N%) et la matière sèche produite MS ($MS \text{ t ha}^{-1}$) sont utilisées pour calculer les indices de nutrition INN et INP qui mesurent l'écart au comportement normal (relation 2.1, Partie 2); pour l'azote l'indice correspond au rapport, exprimé en pourcent, de la teneur mesurée sur la teneur critique donnée par la courbe critique (paragraphe V.2.2, Partie 2):

$$INN = \left(\frac{N \% \text{ mesuré}}{N \% \text{ critique}} \right) * 100 = \left(\frac{N \% \text{ mesuré}}{4.8 * MS^{-0.32}} \right) * 100 \quad [3.9]$$

Lorsque le fourrage contient des légumineuses, le calcul de l'indice N se fait sur la partie non légumineuse seule. On utilise la teneur en N ($N \%_{\text{nonlég.}}$) ainsi que la biomasse de la fraction non légumineuse seule ($MS_{\text{nonlég.}}$). Dans ce cas on a:

$$INN_{\text{nonlég}} = \left(\frac{N \%_{\text{nonlég}}}{N \%_{\text{critique}}} \right) * 100 = \left(\frac{N \%_{\text{nonlég}}}{4.8 * MS_{\text{nonlég}}^{-0.32}} \right) * 100 \quad [3.10]$$

III.3.4.2. Calcul de l'INP

Lorsque le fourrage ne contient pas des légumineuses, la teneur en azote (N%) et en phosphore (P%) du fourrage sont utilisées pour calculer l'indice de nutrition INP qui mesure l'écart au comportement normal (relation 2.2, Partie 2); pour le phosphore, l'indice correspond au rapport, exprimé en pourcent, de la teneur mesurée sur la teneur critique donnée par la droite critique (paragraphe V.2.2, Partie 2):

$$INP = \left(\frac{P \% \text{ mesuré}}{P \% \text{ critique}} \right) * 100 = \left(\frac{P \% \text{ mesuré}}{0.15 + 0.065 * N \% \text{ mesuré}} \right) * 100 \quad [3.11]$$

Lorsque le fourrage contient des légumineuses, le calcul de l'indice P se fait sur la partie non légumineuse seule (Jouany *et al.*, 2004). On va utiliser la teneur en N ($N\%_{nonlég}$) et en P ($P\%_{nonlég}$) de la fraction non légumineuse. Dans ce cas on a:

$$INP_{nonlég} = \left(\frac{P\%_{nonlég}}{P\%_{critique}} \right) * 100 = \left(\frac{P\%_{nonlég}}{0.15 + 0.065 * N\%_{nonlég}} \right) * 100 \quad [3.12]$$

III.3.5 Calcul des coefficients apparents d'utilisation (CAU)

Ce coefficient représente le rapport entre le supplément d'élément prélevé par les plantes (azote ou phosphore dans notre cas) suite à un apport d'engrais par rapport au traitement sans engrais, et la quantité d'élément apportée par cet engrais. En fait, le CAU représente la fraction de l'azote ou du phosphore apportée par les engrais qui se retrouve dans la récolte. Le calcul du CAU a été fait à partir des relations suivantes:

$$CAU_N = \frac{N_{exp\ I} - N_{exp\ 0}}{DE_{totale}}$$

$$CAU_P = \frac{P_{exp\ I} - P_{exp\ 0}}{DE_{totale}} \quad [3.13]$$

Où:

CAU_N est le coefficient apparent d'utilisation pour azote;

CAU_P est le coefficient apparent d'utilisation pour phosphore;

$N_{exp\ I}$ est la quantité de azote exportée pour un traitement qui reçoit de l'azote (N_1P_0 et N_1P_1) ($kg\ ha^{-1}$);

$N_{exp\ 0}$ est la quantité de azote exportée pour le témoin (N_0P_0) ($kg\ ha^{-1}$);

$P_{exp\ I}$ est la quantité de azote exportée pour un traitement qui reçoit du phosphore (N_0P_1 et N_1P_1) ($kg\ ha^{-1}$);

$P_{exp\ 0}$ est la quantité de azote exportée pour le témoin (N_0P_0) ($kg\ ha^{-1}$);

DE_{totale} est la dose d'engrais totale apportée ($kg\ ha^{-1}$).

Le CAU a été déterminé sur la fraction nonlég pour l'azote et la fraction mélange pour P sur la moyenne de toutes les coupes pour chaque année.

En agriculture on évalue l'efficacité d'utilisation d'un fertilisant par le CAU mais cette fraction considérée que provienne par fertilisation n'est que apparente (étant la différence entre une parcelle fertilisée et une autre non fertilisé), seuls les méthodes isotopiques peuvent permettre d'estimer le devenir des engrais apportés.

III.3.6 Analyse statistique des données plante

L'analyse de variance (ANOVA) à plusieurs facteurs a été faite pour comparer les effets des facteurs (N, P et interaction N*P) sur les variables à expliquer: la biomasse totale produite (MS), les teneurs en N, les teneurs en P, les indices INN, INP, l'azote total exporté, le phosphore total exporté. On a testé aussi l'effet de N, P et N*P sur les indices de nutrition azoté et phosphaté sur la première coupe, l'analyse de variance a été faite seulement sur la fraction graminée.

Un troisième test a été utilisé pour vérifier si l'année a des effets sur les variables biomasse totale exportée, azote total exporté, phosphore total exporté et les indices de nutrition fraction graminée et mélange. Les tests utilisés ont été les tests des comparaisons multiples ou des étendues multiples.

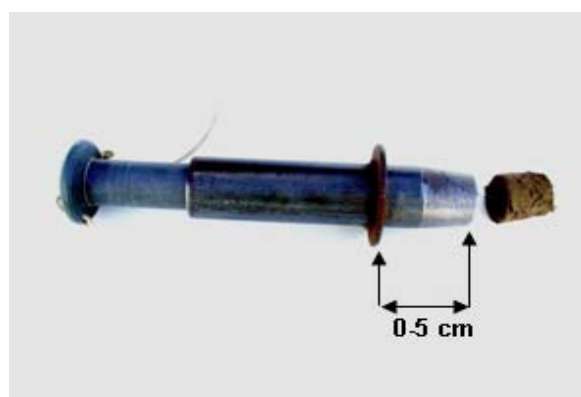
Les analyses ont été déterminées pour les deux sites séparément. Le logiciel utilisé pour l'analyse de variance a été *STATGRAPHICS plus* (2000).

IV Prélèvements et caractérisation générale des échantillons de sols

IV.1 Modalités de prélèvement des échantillons de sol

Les échantillons de la couche 0–5 cm de sol sont prélevés tous les ans à la sortie de l'hiver avant l'apport des engrais lorsque les sols sont complètement ré humectés. Ils sont prélevés avec un carotteur emporte-pièce (Photo 3.4) qui est simplement enfoncé à la force du poignet dans le sol.

Photo 3.4 Carotteur emporte-pièce



Avant l'introduction du carotteur, on élimine les débris végétaux et les litières en surface. Cinq carottes sont prélevées pour chaque parcelle (2 en haut, 2 en bas et 1 au milieu), puis regroupées et soigneusement mélangées afin de constituer l'échantillon moyen de la parcelle.

Ce dernier est ensuite séché à l'air ($\pm 20^\circ \text{C}$) avant d'être tamisé à 2 mm suivant la norme NF ISO 10381 (Afnor, 1999).

IV.2 Analyses physico-chimiques générales des échantillons de sols

Les analyses physico-chimiques de sol, présentées ci-après, ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras (LAS, 2006) en utilisant des procédures normalisées (Afnor, 1999).

- **Granulométrie.** Les proportions des 5 classes de particules suivantes ont été déterminées selon la norme NF X 31-107: argiles $< 2 \mu\text{m}$; limons fins (2, 20 μm); limons grossiers (20, 50 μm); sables fins: (0.05, 0.2 mm); sables grossiers: (0.2, 2.0 mm). Le principe est de mettre en suspension des particules minérales de sol et de stabiliser cette suspension par destruction des agrégats. Les différentes classes de particules sont séparées par sédimentation par gravité pour les fractions fines ($< 50 \mu\text{m}$) et par tamisage pour les fractions supérieures. Les prélèvements sont faits par la méthode de la pipette; on pèse le résidu solide après évaporation du liquide.
- **pH.** C'est une méthode instrumentale de mesure qui se fait à l'aide d'un pH-mètre introduit dans une suspension de sol ayant un rapport masse sur volume de 1 g de sol pour 2.5 ml d'eau distillée (NF ISO 10390).
- La teneur en **carbone organique** et la teneur en **azote total** ont été déterminées selon la norme NF ISO 10694 et NF ISO 13878, respectivement. Les deux méthodes reposent sur la transformation par combustion à environ 1000°C du carbone en CO_2 et de l'azote (organique et minéral) en azote moléculaire (N_2) suivi du dosage de ces gaz. La teneur en matière organique est calculée au moyen de cette teneur par la relation suivante: Matière organique = $1.725 \times \text{C organique}$.
- La teneur en **fer** et la teneur en **aluminium** ont été déterminées en utilisant deux types d'extraction. L'objectif visé est d'extraire une fraction plus ou moins importante du fer et de l'aluminium sous forme amorphe et cristallisée non inclus dans le réseau silicaté (minéraux primaires ou argiles).

L'une, la méthode Tamm en obscurité, consiste en une extraction en présence d'une solution d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium tamponnée à un pH de 3. Cette méthode n'extrait pas le fer et l'aluminium amorphes associés aux oxyhydroxides de fer et d'aluminium des matériaux silicatés et extrait respectivement moins de 1% de la goethite et de la gibbsite. Le fer est extrait à 96%, et l'aluminium à 65%, à partir de co-précipités frais de fer et d'aluminium (LAS, 2006).

L'autre extraction, la méthode Mehra et Jackson (1960) utilise un mélange de réactifs comme agent chimique d'extraction: le citrate de sodium qui joue le rôle de

complexant, le bicarbonate de sodium celui de tampon-pH, et le dithionite de sodium de réducteur. L'extraction est faite dans un milieu ayant un pH neutre à une température de 80° C. D'après Jeanroy (1983), cité dans LAS (2006), la totalité du fer présent dans des oxyhydroxydes (hématite, goéthite, lépidocrocite) est dissoute et moins de 5% du fer contenu dans les minéraux silicatés ferrifères (biotite, penninite, glauconite).

- **La capacité d'échange cationique et les cations échangeables au chlorure de cobaltihexammine** (NF X 31-130) (Orsini and Rémy, 1976). La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est la quantité totale de charges positives portées par les cations susceptibles d'être fixes, de façon réversible, sur les sites chargés négativement de certains constituants du sol à un pH donné. La méthode de détermination consiste dans un échange entre les cations contenus par un échantillon de sol et les ions cobaltihexamine d'une solution de chlorure de cobaltihexammine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) à 50 mmol/L. La détermination se fait par la mesure de la concentration dans le filtrat des ions cobaltihexamine libres. Par rapport à d'autres méthodes comme la méthode Metson (1956), citée dans LAS (2006), basée sur une extraction à l'acétate d'ammonium 1 mol/L, la méthode à la cobaltihexamine est bien adaptée aux sols acides. Par ailleurs le pH d'échange est proche des conditions du sol en place et que sur le même filtrat on peut directement doser tous les cations échangés même Al^{3+} et H^+ , enfin la méthode ne nécessite qu'une seule extraction (Baize, 2000).

IV.3 Etude et analyse quantitative du statut phosphaté des échantillons de sols

IV.3.1 Quantité totale de phosphore

La détermination de la teneur du sol en phosphore total a été réalisée par le LAS-ARRAS suivant la procédure normalisée NF X 31-147. Après calcination à 450° C, l'échantillon de sol est mis en solution dans l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique. Les acides fluorhydrique et perchlorique sont éliminés par évaporation et le résidu est repris par l'acide chlorhydrique. Le dosage est effectué par spectrophotométrie à 825 nm après développement de la coloration bleu d'un complexe phosphomolybdique (LAS, 2006).

IV.3.2 Quantité de phosphore organique et minéral

La détermination de la quantité de phosphore organique a été réalisée par le laboratoire de l'UMR Arche (INRA Toulouse) en utilisant la méthode de Saunders and Williams (1955).

La teneur du sol en P total organique est déterminée à partir de la différence entre la teneur en P total extraite sur une solution d'acide sulfurique pour un échantillon de sol calciné et celle d'un échantillon non calciné. Pour un échantillon de sol donné, une masse de 2 g MS-105° C (tamisé à 2 mm) est calcinée pendant 1 heure à 550° C puis mise en suspension dans un

volume de 100 ml d'une solution d'H₂SO₄ à 0,2 N. La suspension est agitée pendant 16 heures sur une roue de «Boichot». En parallèle, la même masse de sol non calciné est également introduite dans un volume de 100 ml de la même solution d'acide sulfurique et mise à agiter dans les mêmes conditions. Les 2 suspensions sont ensuite centrifugées pendant 10 minutes à 13000 rotations par minute. La concentration en ions phosphates des surnageants est déterminée par la méthode colorimétrique au bleu (Murphy and Riley, 1962).

IV.3.3 Quantité d'ions phosphates transférés par diffusion à l'interface solide-solution du sol

Deux approches expérimentales, les expériences de sorption-désorption et les études faisant appel à l'utilisation du traçage isotopique des ions phosphates dissous et à l'analyse de leur dilution isotopique, ont été utilisées pour quantifier la dynamique du transfert des ions phosphates entre les deux phases du sol en suspension. **Ces approches quantifient le passage des ions entre les deux phases sous le seul contrôle d'un processus physico-chimique, la diffusion.** Les ions phosphates diffusibles sont ceux transférés par le seul effet d'un gradient de concentration existant entre les phases solides et liquides du sol. L'existence de ce gradient entraîne le déplacement des ions depuis des zones de concentration élevée vers des zones de concentration plus faible.

Chacune des deux approches repose sur l'analyse de suspensions de sol dans lesquelles l'activité microbienne est généralement inhibée par l'introduction de biocide et dans lesquelles les autres principales caractéristiques physico-chimiques, comme le pH, le potentiel redox... sont supposées invariantes. Par conséquent, le transfert des ions phosphates à l'interface solide-solution associé à ces différents mécanismes (minéralisation de composés organiques contenant du phosphate, variation de pH ou de potentiel redox) est considéré comme négligeable.

IV.3.3.1. Transfert net d'ion phosphate déterminé par des expériences de sorption-désorption

La méthode de sorption/désorption consiste à introduire dans une suspension de sol des apports de phosphore à des doses croissantes. Après une, voire parfois plusieurs, durées de mise en contact, la concentration des ions phosphates dans la solution de sol est déterminée sur un volume de solution obtenu après filtration (<0,2 µm) d'une aliquote de la suspension de sol. La **variation (P_{sd})** de la quantité d'ions P transférés à l'interface solide-solution du sol par sorption-désorption (Schneider and Morel, 2000; Morel, 2002; Schneider *et al.* 2003) est calculée au moyen de la relation suivante:

$$P_{sd} = Q_a - Q_f \quad [3.14]$$

Où:

Q_a (mg P kg⁻¹) est la quantité de phosphore apportée sous forme de KH₂PO₄;

Q_f (mg P kg⁻¹) est la quantité d'ions phosphates dans la solution de la suspension de sol après la période de sorption – désorption.

La relation [3.14] peut également s'écrire:

$$P_{sd} = (C_{pi} - C_{pf}) V/M \quad [3.15]$$

Où:

C_{pi} est la concentration initiale des ions phosphates en absence de sol (mg P L⁻¹);

C_{pf} est la concentration finale en présence de sol (mg P L⁻¹);

V/M est le volume de solution par masse de sol (cm³ g⁻¹)(Schneider and Morel, 2000; Morel, 2002).

Lorsqu'il y a sorption (passage d'une quantité d'ions phosphate de la solution vers la phase solide du sol), la valeur de P_{sd} est positive; lorsqu'il y a désorption (passage d'ions phosphate de la phase solide vers la solution) la valeur de P_{sd} est négative. La valeur de la concentration pour laquelle P_{sd} est nulle correspond à la concentration d'équilibre de l'échantillon de sol pour les conditions opératoires utilisées.

IV.3.3.2. Quantité brute d'ions phosphates transférés à l'interface solide–solution au moyen du traçage isotopique et de l'analyse de la dilution isotopique

La méthode de traçage et d'analyse par dilution isotopique permet de quantifier la quantité brute d'ions P transférés entre les phases solide et liquide du sol en suspension. Contrairement à la méthode précédente, il n'y a pas de variation de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol, qui reste invariante pendant la durée de dilution isotopique. Par contre, l'introduction d'ions phosphates radioactifs dans la solution de la suspension de sol crée un gradient d'ions phosphates radioactifs entre les deux phases sans perturber la concentration des ions phosphates dans la solution.

La Figure 3.1 présente le principe de la méthode de marquage et d'analyse par dilution isotopique. Cette méthode permet de déterminer une quantité d'élément sans avoir à l'extraire du milieu. En l'occurrence, la question posée porte sur la quantification du transfert des ions phosphates à l'interface solide–solution. Trois étapes conduisent à cette quantification.

- a. L'inconnue est la quantité brute d'ions phosphates qui passe de la solution vers la phase solide (P_s) et celle, inverse, qui passe de la phase solide dans la solution (P_r). A l'état stationnaire, état pour lequel il n'y a pas de variation des conditions physico-chimiques de la suspension de sol, les deux valeurs P_s et P_r sont égales et la variation de la quantité d'ions phosphates est nulle (figure 3.1 a).
- b. Après mise à l'équilibre, une quantité connue des ions phosphates radioactifs (R) marqués au phosphore 32 (³²PO₄) ou 33 (³³PO₄) est ajoutée dans le système (figure 3.1 b). Les ions phosphates radioactifs (traceurs) viennent se mélanger instantanément aux ions

phosphates non radioactifs (tracés) présents dans la solution. **Le traceur introduit est radiochimiquement pur (non accompagné par d'autres isotopes radioactifs) et sous la même forme chimique que l'élément qu'on veut déterminer.** La composition isotopique des ions phosphates en solution est homogène en tout point. La radioactivité introduite est une quantité négligeable d'ions phosphates. Le rapport du nombre d'ions radioactifs à celui des ions non radioactifs est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} . L'ajout d'ions phosphates radioactifs ne perturbe donc pas l'état stationnaire de la suspension de sol.

- c. La suspension de sol est filtrée ($0,2 \mu\text{m}$) pour séparer les phases solide et liquide et interrompre l'échange isotopique des ions phosphates entre ces deux phases, phénomène à l'origine de la dilution isotopique. La radioactivité (r) restant dans la solution ainsi que la concentration d'ions P (C_p) sont déterminées après différentes durées. La dilution isotopique (r/R) et la quantité Q_w ($Q_w = C_p V/M$) d'ions phosphates présents dans la solution sont calculées. L'application du principe de dilution isotopique consiste à écrire que les ions phosphates qui participent à l'équilibre solide-solution et à la dilution isotopique ont la même composition isotopique que les ions phosphates présents dans la solution de sol. L'hypothèse implicite est qu'il n'y a pas de discrimination isotopique dans le phénomène étudié: **le comportement des ions phosphates radioactifs et non radioactifs est strictement identique.**

Le principe de dilution isotopique consiste donc à écrire la règle des proportions d'ions radioactifs et non radioactifs:

$$r/Q_w = (R-r)/Pr = R/E \quad [3.16]$$

Soit:

$$E = Q_w/(r/R) \quad [3.17]$$

Et:

$$P_s = Pr = Q_w (R - r)/r = Q_w/(r/R) - Q_w \quad [3.18]$$

Où:

Q_w (mg P kg^{-1}) est la quantité d'ions phosphates en solution;

r , est la radioactivité restant en solution à l'instant t ;

R , est la radioactivité introduite dans la suspension de sol;

Pr et P_s (mg P kg^{-1}) sont les quantités d'ions phosphate transférés entre les phases solide et liquide du sol en suspension;

E (mg P kg^{-1}), la somme de $(Q_w + Pr)$ quantité est souvent appelé, quantité d'ions phosphates isotopiquement échangeables.

Figure 3.1 Principe de la méthode de traçage et d'analyse par dilution isotopique: application à la quantification du transfert d'ions phosphates à l'interface solide-solution:

M/V : rapport masse sur volume de la suspension de sol; il est de 1g/10 ml au cours de nos expériences.

Q_w , mg P kg⁻¹ sol: quantité d'ions phosphates dans la solution de la suspension de sol.

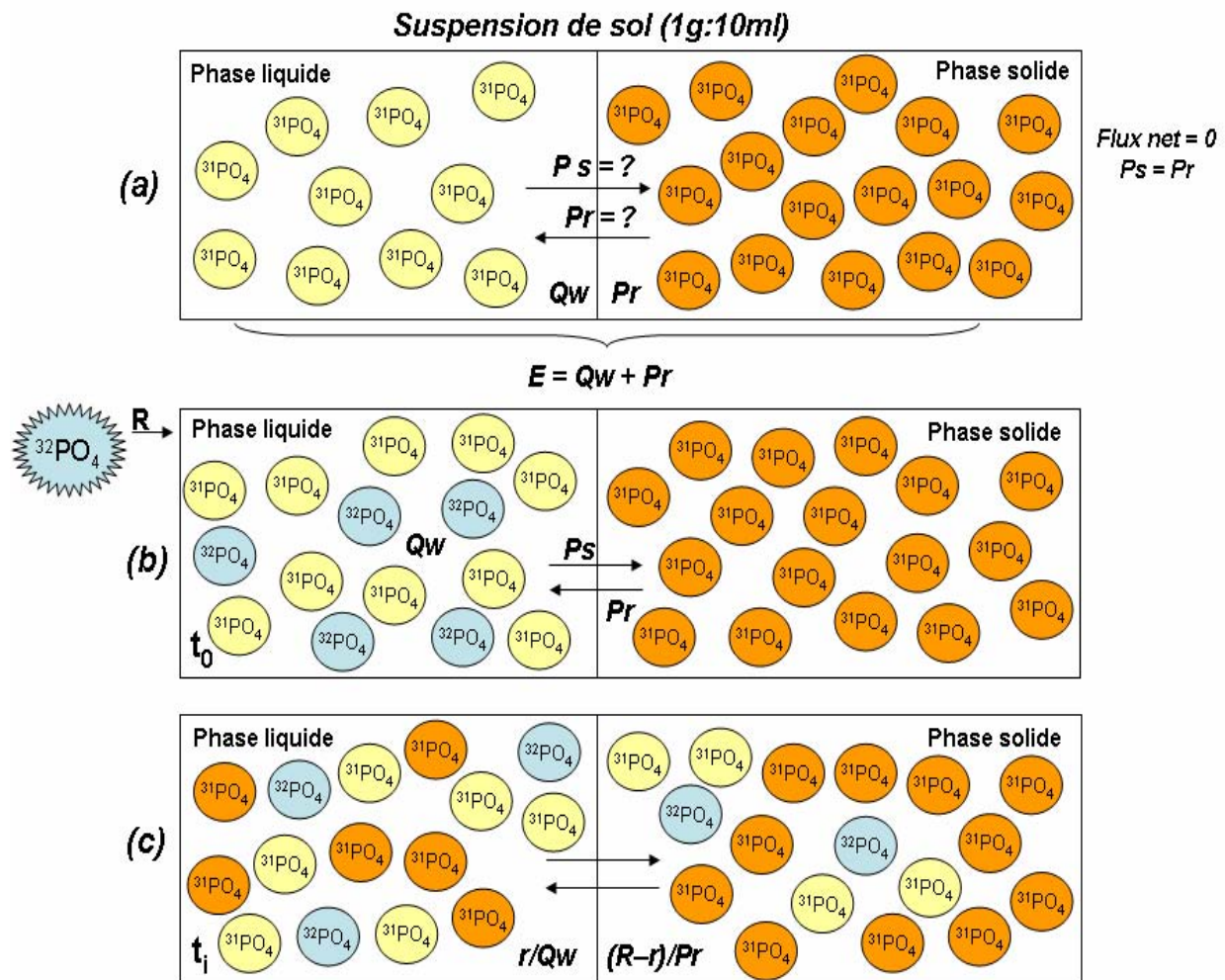
R ,: quantité connue d'ions phosphates radioactifs au ³²P introduits dans une suspension de sol afin de marquer instantanément les ions phosphates présents dans la solution.

r , quantité de radioactivité restant dans la solution filtrée (0,2 μm) de la suspension de sol après différentes durées de dilution isotopique.

r/R , (sans dimension): rapport de la radioactivité qui reste en solution après une durée donnée de dilution isotopique et la radioactivité introduite; r/R est un rapport qui caractérise la dilution isotopique.

P_s , mg P kg⁻¹ sol: quantité d'ions phosphates transférés de la solution vers la phase solide du sol en suspension.

P_r , mg P kg⁻¹ sol: quantité d'ions phosphates transférés de la phase solide à la phase liquide du sol en suspension.



IV.3.3.3. Modélisation quantitative de la dynamique des ions phosphates diffusibles

Pour des conditions opératoires données de préparation de la suspension de sol (rapport M/V , solution utilisée pour préparer la suspension de sol...), la quantité d'ions phosphates

transférés à l'interface solide-solution par diffusion est une fonction de deux variables: le temps (t) et la concentration (Cp) d'équilibre des ions phosphates dans la solution.

Les travaux de Fardeau menés sur la cinétique du transfert ont abouti sur la mise en équation de l'effet de la variable «temps» pour une valeur donnée d'équilibre de la concentration dans la solution de sol (Fardeau, 1981; Fardeau *et al.*, 1991; Fardeau, 1993; Fardeau, 1996). Pour des périodes allant de quelques minutes à plusieurs semaines, cette cinétique est décrite par la relation suivante de type fonction puissance:

$$Pr = Pr_{1min} t^n \quad \text{avec } Pr \leq P \text{ minéral} \quad [3.19]$$

Où Pr_{1min} et n sont des coefficients de régression:

Pr_{1min} est la quantité brute d'ions phosphates transférés entre les phases solide et liquide du sol en suspension après une minute de dilution isotopique;

n est un coefficient de régression qui rend compte l'effet du temps. La valeur de n est comprise entre 0 et 0.5 (Fardeau, 1981). La valeur $n=0$ est observée pour des minéraux phosphatés parfaitement cristallins. La valeur la plus élevée de n ($=0.5$) est observée, par exemple, pour les sols acides ayant une teneur élevée en oxyhydroxides de fer et d'aluminium et une concentration en ions phosphates souvent inférieure à 0.01 mg L^{-1} .

Les valeurs des paramètres Pr_{1min} et n varient avec l'échantillon de sol mais également, pour un échantillon de sol donné, ils varient avec la valeur de Cp .

Une sortie opérationnelle particulièrement intéressante de cette modélisation réside dans sa capacité à i) établir les paramètres de régression sur des pas de temps courts (inférieurs à la journée) puis ii) à simuler les valeurs de Pr pour des périodes de temps beaucoup plus longues de l'ordre de plusieurs semaines à plusieurs mois (Fardeau *et al.*, 1985).

L'intégration des deux variables « t » et « Cp » dans la description mathématique de la dynamique des ions phosphates diffusibles a été obtenue plus récemment en couplant i) des expériences de sorption-désorption pour mettre les suspensions d'un même échantillon de sol, à des concentrations différentes, avec ii) l'emploi du traçage isotopique sur des pas de temps courts pendant lesquels les différentes concentrations sont stationnaires (Morel, 2002). On obtient ainsi un jeu de données expérimentales (Figure 3.2) qui est décrit par une relation mathématique appelée fonction cinétique de Freundlich (Chardon and Blaauw, 1998; Schneider and Morel, 2000):

$$Pr = v Cp^w t^p \quad Pr \leq P \text{ minéral} \quad [3.20]$$

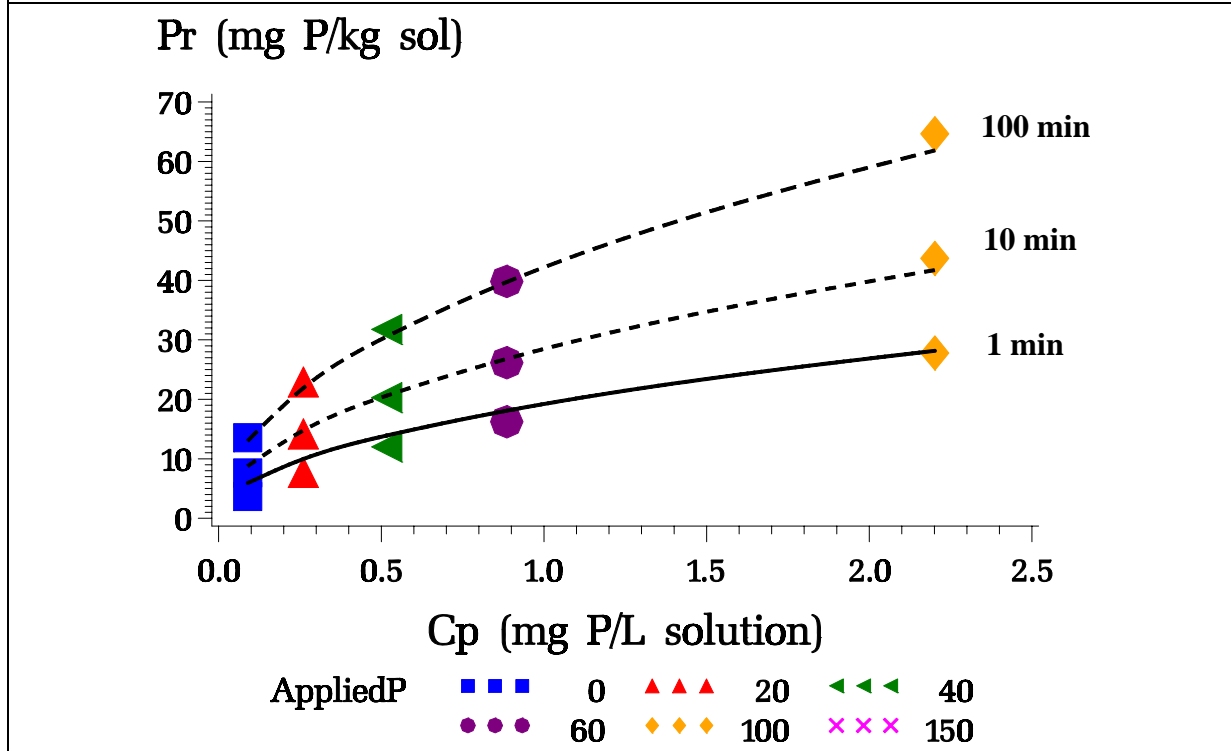
Où v , w et p sont des coefficients de régression:

v est la quantité brute d'ions phosphates transférés en 1 minute lorsque la concentration de Cp est égale à 1 mg P l^{-1} ;

w est un coefficient de régression qui rend compte de l'effet de Cp ;

p est un coefficient de régression qui rend compte de l'effet du temps.

Figure 3.2 Illustration typique, pour un échantillon de sol représentatif des sols cultivés en France (Haplic Luvisol), des valeurs expérimentales (symboles) et modélisées (lignes) de la quantité brute d'ions phosphates diffusibles (Pr) en fonction de leur concentration (Cp) dans la solution de sol (en suspension) et de la durée de dilution isotopique. Les différents niveaux de Cp ont été obtenus en apportant 0, 20, 40, 60, 100 et 150 mg P kg⁻¹ sol. Après 40 heures de réaction, les valeurs de Cp ne diffèrent pas significativement après 1, 10 et 100 minutes de dilution isotopique. La fonction cinétique de Freundlich correspondant au jeu de données est la suivante: $Pr = 19.8 Cp^{0.47} t^{0.19}$ avec $r^2 > 0.99$ pour les 15 valeurs expérimentales (Morel, communication personnelle).



Compte tenu des réactions lentes qui décroissent très rapidement avec le temps tout en perdurant pendant de très longues périodes, l'équilibre isotopique n'est généralement pas atteint même après plusieurs semaines voire plusieurs mois ce qui empêche toute détermination expérimentale de la valeur limite de Pr à l'exception de rares situations (Morel *et al.*, 2004). On considère généralement que la valeur limite de Pr est la teneur du sol en P minéral ce qui est très probablement une estimation par excès de la valeur réelle. Cette hypothèse n'est cependant pas très importante puisque les applications numériques, même sur des temps longs de l'ordre de l'année, ne font intervenir que des valeurs de Pr qui représentent en général moins de 50% du P minéral.

Le paramétrage (v , w , p) ainsi que les statistiques associées comme les écart-types sur les paramètres ou la somme totale des carrés des écarts totale ($SCE_{totale\ corrigée}$), la somme résiduelle des carrés des écarts ($SCE_{résiduelle}$) sont déterminés par régression non-linéaire en utilisant la procédure NLIN du logiciel Statistical Analysis Software (SAS, 1995). Le coefficient r^2 qui donne le pourcentage d'explication de la fonction cinétique de Freundlich a été calculé par la relation suivante:

$$r^2 = 1 - (SCE_{résiduelle} / SCE_{totale corrigé}) \quad [3.21]$$

IV.3.3.4. Présentation du protocole expérimental

La détermination de la concentration des ions phosphates dans la solution (C_p) a été faite sur l'ensemble des échantillons de sol suivants:

- les 48 échantillons parcellaires prélevés dans le dispositif d'Ercé correspondant aux 3 années de suivi (2003, 2004, 2005) des 4 traitements NP répétés 4 fois;
- les 4 échantillons prélevés en 1999, 2000, 2001 et 2002 dans un seul bloc (bloc 1) de chaque traitement du dispositif d'Ercé;
- les 64 échantillons prélevés dans le dispositif de Gramond correspondant aux 4 années de suivi (2002, 2003, 2004, 2005) des 4 traitements NP répétés 4 fois;
- 4 échantillons prélevés en 1998, 1999, 2000 et 2001 dans un seul bloc (bloc 1) de chaque traitement du dispositif de Gramond.

Le sol a été mis en suspension avec de l'eau distillée (rapport 1g:10 ml). Une quantité de 0.05 ml de biocide «Micro-O-protect» (contenant du bromo-nitro-dioxane 2-methylisothiazolone, et de l'éthanol, réf. 1585 720 Boehringer Mannheim Corp., Indianapolis USA) pour éviter toute activité microbienne. Les suspensions de sol ont été mises à agiter pendant 16 heures sur un agitateur à rouleaux. Puis, pour chaque sol, une aliquote de suspension a été prélevée à l'aide d'une seringue médicale de 5 ml et filtrée manuellement en utilisant des filtres jetables de 0.2 μm (membrane en ester de cellulose réf. Schleicher et Schuell, 10 462 700). La concentration des ions (C_p) a été déterminée par dosage au vert malachite. Le principe de cette méthode est de doser des ions phosphates en solution par la formation d'un complexe coloré de phosphomolybdate et de vert malachite en milieu acide (Van Veldhoven et Mannaerts, 1987). L'intensité de la couleur du complexe formé est mesurée au spectrophotomètre avec une longueur d'onde de 610 nm. Cette méthode a un seuil de quantification significativement plus faible que la méthode habituellement utilisée consistant à former un complexe bleu par la réaction céruléomolybdique. La méthode au vert malachite est recommandée pour la détermination des faibles concentrations en ortho phosphates (Novozamsky *et al.*, 1993; Motomizu *et al.*, 1983).

Une difficulté rencontrée avec la méthode colorimétrique, quelle que soit, porte sur la qualité de l'évaluation du dosage des ions phosphates dans la solution. En effet, la réaction de formation du complexe coloré se fait en milieu acide. Or, l'éventuelle présence d'autres composés phosphatés dans la solution comme des molécules organiques et des colloïdes, peut biaiser le résultat puisque une fraction inconnue peut être dissoute ce qui peut conduire à une surestimation de la valeur «réelle» de C_p et par voie de conséquence à une surestimation des valeurs de P_r (Sinaj *et al.*, 1998; Masson *et al.*, 2001). Cet écart peut être important dans des sols tropicaux présentant une teneur élevée en particules fines et ayant une concentration souvent inférieure à 0.010 mg P L⁻¹ (Bühler *et al.*, 2003). Dans les sols de régions tempérées

et compte tenu des conditions opératoires utilisées, on considère que le dosage colorimétrique de solution filtrée à $<0,2 \mu\text{m}$ de sol en suspension n'est que peu affecté par ce biais.

Pour chacun des 32 (4 blocs \times 4 traitements NP \times 2 dispositifs), échantillons de sol prélevés au printemps 2004 dans les essais d'Ercé et de Gramond, la dynamique de la quantité brute d'ions phosphates diffusibles en fonction du temps et de la concentration des ions phosphates dissous a été paramétrée par une fonction cinétique de Freundlich. Les suspensions de sol sont préparées en introduisant dans un flacon plastique, une masse de 1 g MS-105° C et en ajoutant des quantités croissantes d'ions phosphates sous forme de KH_2PO_4 , un volume de biocide (50 μL de «Micro-O-protect» pour inhiber l'activité microbienne, et de l'eau distillée de telle sorte que la suspension ait un rapport final (y compris le volume de solution radioactive introduit plus tardivement) de 1g de sol MS-105° C pour 10 ml de solution. Les suspensions de sol sont agitées pendant 40 heures à 20° C ($\pm 2^\circ$ C), période généralement suffisante pour obtenir un état stationnaire pendant la période de suivi de la dilution isotopique. Pour chaque échantillon de sol, trois points de cinétique de dilution isotopique ont été effectués à 4, 40 et 400 minutes après l'introduction de la solution radioactive sans entraîneur d'ions phosphates marqués au phosphore 32 (réf: NEX054 370 MBq, PerkinElmer). La quantité de radioactivité ajoutée à $t=0$ minute est de l'ordre de 10^4 Bq g^{-1} sol soit une quantité d'ions phosphate négligeable par rapport à celle préexistant dans la solution de sol au moment de l'injection.

Une aliquote (environ 4 ml) de la suspension de sol a été prélevée à l'aide d'une seringue médicale de 5 ml après 4, 40 et 400 minutes de dilution isotopique et immédiatement filtrée manuellement à travers un filtre jetable ayant un seuil de coupure de $0,2 \mu\text{m}$ afin de recueillir un volume suffisant de solution de sol. Ce volume est utilisé à la fois pour compter, par scintillation liquide (Compteur Packard 2100 TR), la radioactivité (r) restant dans la solution et aussi pour doser les ions phosphate dissous par la méthode colorimétrique au vert malachite précédemment utilisée. Ces analyses permettent ensuite de calculer C_p , r/R et Pr pour chaque durée de dilution isotopique. A partir de ces valeurs, il est possible de paramétrer la dynamique des ions phosphates diffusibles, Pr vs C_p et t .

Le protocole d'évaluation de Pr fondé sur l'association d'une expérience de sorption-désorption avec la méthode de traçage des ions phosphates en solution et d'analyse de leur dilution isotopique dans une suspension de sol à l'état stationnaire a été proposée et mise au point et développée par E. Martin et C. Morel de l'UMR TCEM (INRA-Bordeaux). Le détail du protocole est présenté dans l'Annexe III. Toutes les déterminations de C_p , r/R et Pr ont été réalisées dans le laboratoire de manipulations de radio-isotopes de l'UMR TCEM.

IV.3.4 Quantité de phosphore extrait par la méthode Olsen

Cette méthode a été proposée par Olsen *et al.* (1954) pour évaluer la quantité de phosphore biodisponible. La solution d'extraction est une solution de bicarbonate de sodium 0,5 M (NaHCO_3) à $\text{pH}=8,5$. Le rapport d'extraction est de 1 g MS-105° C pour 20 ml de solution. La durée d'extraction est de 30 minutes. Cette méthode, basée sur l'échange d'ions carbonate-

phosphate, était initialement proposée pour les sols calcaires. Cependant, elle a aussi donné des résultats corrects dans des sols non calcaires, comme par exemple des sols neutres ou légèrement acides (Fardeau *et al.*, 1988; Morel et Fardeau, 1987). La méthode Olsen est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées de par le monde pour évaluer la teneur d'un sol en phosphore biodisponible et élaborer un conseil agronomique. Par rapport à nombre d'autres méthodes d'extraction comme par exemple celles de Dyer (1894) et de Joret-Hébert (1955), utilisées en France pour raisonner la fertilisation phosphatée en grandes cultures, le phosphore extrait par la méthode Olsen s'apparente au plus près à des ions phosphates isotopiquement échangeable (ions phosphates dissous + ions phosphates diffusibles). Cependant, dans le cas de sols acides ayant une faible teneur, il semble que la méthode Olsen présente quelques limites (Mathieu et Pieltain, 2003).

PARTIE 4 REPONSE DES COUVERTS PRAIRIAUX A N ET A P

Chapitre 1 Caractérisation des dispositifs expérimentaux

On a regroupé dans ce chapitre l'ensemble des données recueillies sur les dispositifs au cours de l'étude et qui sont utilisées pour caractériser les différentes composantes des écosystèmes prairiaux. Il s'agit principalement des données relatives à la caractérisation des sols sur l'horizon 0–20 cm, des régimes hydriques sur la période étudiée, et de la végétation présente avant la mise en place des traitements ainsi que de l'évolution de la composante 'légumineuse' en réponse aux traitements.

I Caractérisation du régime hydrique

Dans un premier temps, sur les périodes concernées par l'expérimentation, nous avons calculé le bilan hydrique annuel pour chaque site, à partir des données climatiques décennales.

Ces données nous ont permis de caractériser le régime hydrique de chacun des sites, sur une base annuelle; à partir de là nous avons pu mettre en évidence les périodes de stress hydrique et les périodes de drainage et calculer les quantités annuelles d'eau drainées.

Par ailleurs sur la période étudiée, les années climatiques ont été particulièrement contrastées, avec en 2003 à Gramond des conditions climatiques marquées par une sécheresse et un stress thermique exceptionnels. La large gamme de situations climatiques rencontrées sur les deux sites au cours de l'étude, permet d'analyser la réponse de la prairie à N et à P et l'interaction entre N et P en relation avec les disponibilités hydriques.

I.1 Données climatiques

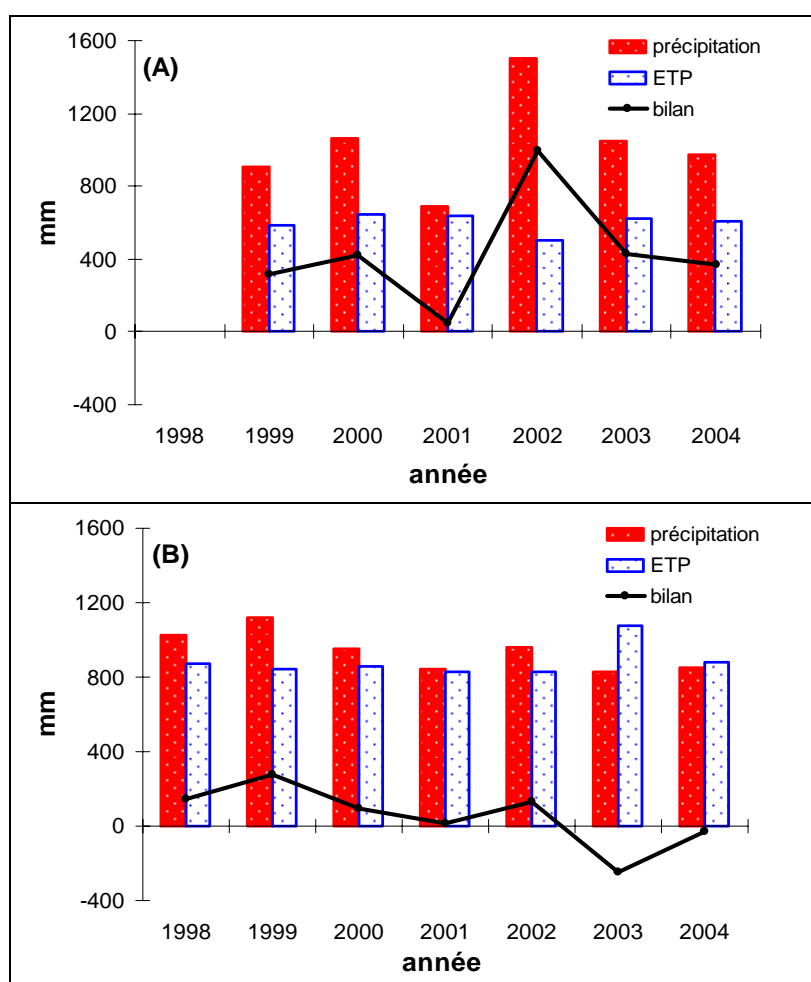
Les valeurs annuelles des précipitations (Pp), et de l'évapotranspiration potentielle (ETP) pour les deux sites sont présentées dans la Figure 4.1.1.

Pour Ercé, sur la période considérée, les valeurs annuelles de Pp varient entre 686 mm (2001) et 1504 mm (2002); elles sont en moyenne de 1030 mm \pm 260 mm et donc largement inférieures à la moyenne calculée sur 20 ans qui est de 1200 mm. L'ETP est stable en moyenne, (600 mm \pm 47 mm) ce qui se traduit par une variabilité importante du bilan annuel (P–ETP) qui oscille entre 50 mm (2001) et 1000 mm (2002).

Pour Gramond, la valeur moyenne de Pp pour la période d'expérimentation est plus stable (940 mm \pm 110 mm), elle varie entre 833 mm (2003) et 1119 mm (1999) et sont identiques à la valeur moyenne sur 20 ans, qui est de 960 mm. La valeur moyenne de l'ETP sur la période considérée est de 880 mm \pm 100 mm, ce qui se traduit par un bilan annuel moyen faible (60 mm \pm 180 mm), voire négatif il est au maximum de 280 mm en 1999, au minimum de -250 mm en 2003, année pour laquelle le déficit observé est lié à des températures particulièrement élevées en période estivale, le niveau des précipitations étant proche de la moyenne.

L'ensemble de ces résultats montre que les bilans hydriques sont beaucoup plus contrastés à Ercé qu'à Gramond, l'amplitude de variation est de 1000 mm à Ercé et de seulement 530 mm à Gramond. Le rapport Pp/ETP varie entre 1.1 et 2.9 à Ercé, tandis qu'à Gramond, il est compris entre 0.8 et 1.3.

Figure 4.1.1 Evolution du bilan hydrique annuel dans les deux sites (A) Ercé, (B) Gramond



I.2 Suivi du bilan hydrique

Le suivi du régime hydrique sur une année donnée nous permet de voir si on peut prendre en compte ou pas les valeurs des indices déterminés pour les prélèvements de biomasse faits dans des périodes au cours desquelles on enregistre un déficit hydrique. On choisit de suivre ce bilan sur deux profondeurs: l'horizon 0–5 cm qui correspond à l'horizon où l'accumulation des racines est la plus importante en relation avec l'accumulation des réserves minérales et sur l'horizon 0–35 cm qui correspond à la profondeur moyenne des deux sols étudiés.

On a représenté dans les annexes IV et V l'évolution du bilan hydrique pour la couche 0–5 cm et 0–35 cm pour chaque année et par décades. La RFU de l'horizon 0–5 cm est de 9.3 mm à Ercé et de 5.4 mm à Gramond. Celle de l'horizon 0–35 cm est supérieure à celle de l'horizon 0–5 cm; elle est de 64.8 mm à Ercé et de 37.5 mm à Gramond.

I.2.1 Evolution du bilan hydrique dans la couche 0–5 cm par décade

Pour le site d'Ercé on peut voir que dans la couche 0–5 cm le déficit en eau commence souvent à partir de la 14^{ème} jusqu'au moins la 26^{ème} décade. Dans cet intervalle de temps, pour quelques années (1999, 2000 et 2002) les périodes de déficit alternent avec des périodes d'excédent d'eau. On a des années pour lesquelles on observe des périodes courtes de déficit ou de pertes d'eau qui apparaissent très tôt, dès la 2^{ème} décade (2000) ou la 6^{ème} (2000 et 2003). En 2001, 2003 et 2004, le régime des précipitations est différent, on observe de longues périodes de déficit estival, et des périodes de drainage à l'automne. Il faut noter le régime particulier de 2002 où plusieurs épisodes drainant se succèdent au cours de la saison de croissance. Ceci se traduit par une quantité d'eau drainée particulièrement importante (Figure 4.1.2).

Sur le site de Gramond, on peut remarquer que les périodes de déficit sont plus nombreuses par rapport à Ercé. Très souvent ce déficit commence dès la 16^{ème} décade mais en 2002 et en 2003 on peut voir un déficit assez important dès la 8^{ème} décade. Sur ce site dans la période estivale on n'enregistre pas souvent de précipitations. Aussi, on peut voir que même en période hivernale on rencontre des alternances entre des épisodes de déficit hydrique et de drainage pour toutes les années sauf en 1999.

I.2.2 Evolution du bilan hydrique dans la couche 0–35 cm par décade

Sur le site d'Ercé les périodes de déficit à ce niveau (0–35 cm) commencent au mois de juin (2001 et 2004) et dans la deuxième décade de mai pour 2003. D'ailleurs, c'est pour ces trois années qu'on enregistre les plus grandes périodes de déficit. Pour les autres années les périodes de déficit se manifestent tardivement (fin juillet en 1999, début septembre en 2000) et sont de très courte durée.

Sur le site de Gramond les périodes de déficit hydrique sont plus longues et plus fréquentes par rapport à celles d'Ercé, et sont enregistrées pour la majorité des années dans la saison estivale. En 2002 et 2003 on peut voir que le déficit commence dès la 3^{ème} décade de mai. En 2004 le déficit commence dès la première décade de juin et se prolonge jusqu'à la première décade d'octobre (Figure 4.1.2).

I.2.3 Variabilité inter annuelle du bilan hydrique et estimation du drainage

Un calendrier dans lequel est représenté l'ensemble des décades avec un figuré spécifique pour chaque régime est donné en annexe V; le récapitulatif est donné dans le Tableau 4.1.1 avec la répartition annuelle du nombre de décades avec drainage, pertes d'eau et déficit d'eau.

Tableau 4.1.1 Répartition des décades avec drainage, pertes et déficit d'eau sur les deux profondeurs (0–5 cm et 0–35 cm) pour les deux sites

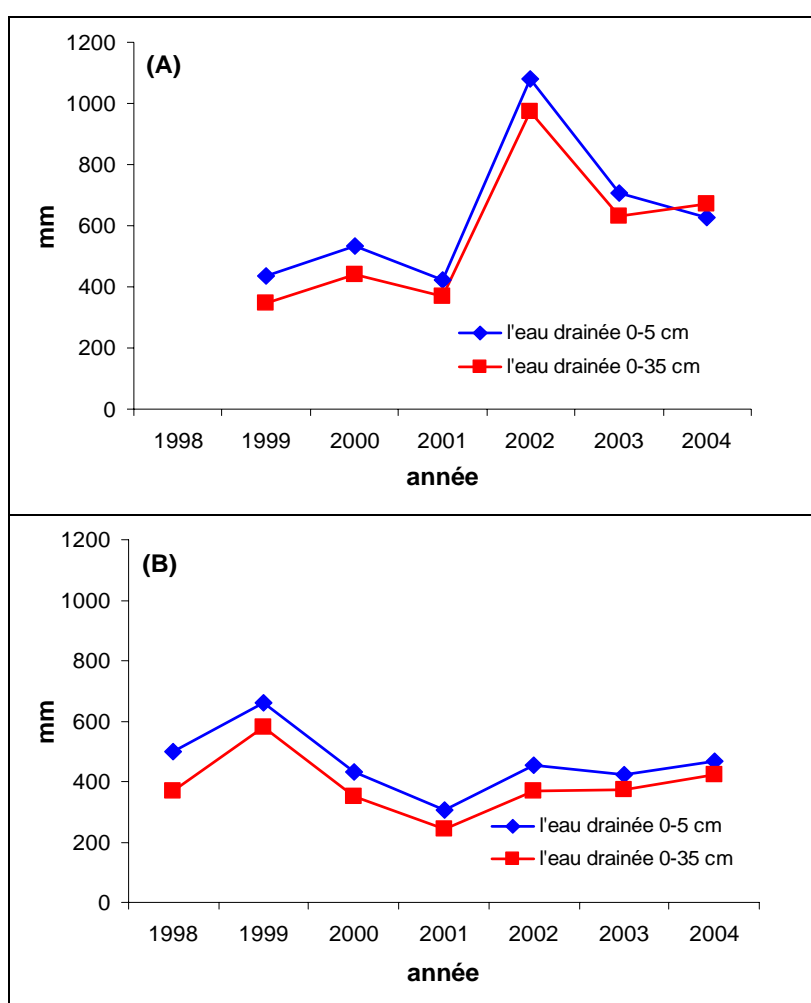
Ercé (0–5 cm)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne
<i>Drainage</i>		21	18	18	27	18	20	20
<i>Pertes d'eau</i>		3	3	1	3	1	1	2
<i>Déficit</i>		10	12	17	6	15	14	12
<i>Bilan positif 0<RFU</i>		2	3	-	-	2	1	2
Gramond (0–5cm)								
<i>Drainage</i>	20	20	19	19	17	15	15	18
<i>Pertes d'eau</i>	-	2	3	2	1	1	2	2
<i>Déficit</i>	15	12	14	13	16	19	19	15
<i>Bilan positif 0<RFU</i>	1	2	-	2	2	1	-	1
Ercé (0–35cm)								
<i>Drainage</i>		17	15	18	26	18	19	19
<i>Pertes d'eau</i>		8	13	3	9	7	3	7
<i>Déficit</i>		5	2	15	-	9	12	7
<i>Bilan positif 0<RFU</i>		6	6	-	1	2	2	3
Gramond (0–35cm)								
<i>Drainage</i>	12	17	17	16	14	14	13	15
<i>Pertes d'eau</i>	8	5	6	8	5	4	7	6
<i>Déficit</i>	7	9	11	7	14	16	14	11
<i>Bilan positif 0<RFU</i>	9	5	2	5	3	2	2	4

Les conditions climatiques enregistrées sur les deux dispositifs pendant la durée de l'étude montrent une variabilité plus grande des données climatiques à Ercé ce qui se traduit par une gamme de régimes hydriques plus large depuis une année très humide (2002) avec des épisodes drainant répartis pendant toute la période de croissance de l'herbe, jusqu'à l'année 2001 caractérisée par un déficit hydrique précoce et l'absence de précipitations en période estivale.

A Gramond les années climatiques sont moins contrastées et semblables aux moyennes enregistrées sur 30 ans, même si on retrouve, sur la période étudiée, deux années, 2003 et 2004, qui ont montré des déficits hydrique précoces et de longue durée.

La Figure 4.1.2 montre le volume d'eau drainé (cumul/année) dans les deux sites pour des valeurs de la RFU calculées sur deux couches (0–5 cm et 0–35 cm) pour chaque année d'expérimentation. Si on compare les deux sites, on observe que sur le site d'Ercé on a un volume d'eau drainé net supérieur à celui de Gramond quelle que soit la profondeur sauf en 1999. Tant à Ercé qu'à Gramond le volume d'eau drainé sur 0–5 cm est supérieur à celui de 0–35 cm. Sauf pour Ercé en 2004 où cette situation est inverse.

Figure 4.1.2 Evolution de la hauteur d'eau drainée dans les deux sites, entre 1999 et 2004 à Ercé (A) et entre 1998 et 2004 à Gramond (B)



II Caractérisation de la végétation présente sur les dispositifs

II.1 Composition botanique initiale

Lors de l'implantation des essais la composition botanique des deux parcelles a été déterminée (le 25 mai 1999 à Ercé et le 18 juin 1998 à Gramond) selon les méthodes décrites dans le paragraphe III.1 de la partie 3. On présente dans le Tableau 4.1.2 la liste des espèces dominantes classées par ordre d'abondance décroissant. Il s'agit des espèces les plus abondantes représentant au moins 80% de la biomasse totale de la parcelle.

Tableau 4.1.2 Les espèces dominantes des dispositifs

Ercé (25 mai 1999)	Gramond (18 juin 1998)
<i>Chaerophyllum aureum</i>	<i>Holcus Lanatus</i>
<i>Dactylis glomerata</i>	<i>Anthoxanthum odoratum</i>
<i>Poa trivialis</i>	<i>Agrostis capillaris</i>
	<i>Rumex acetosa</i>
	<i>Trifolium pratense</i>
	<i>Bromus hordaceus</i>
	<i>Vicia cracca</i>
	<i>Lolium perenne</i>
	<i>Poa trivialis</i>
	<i>Cerastium fontanum</i>
	<i>Ranunculus bulbosus</i>

Les espèces dominantes d'Ercé sont des espèces de milieux humides, ombragés et herbeux. On les trouve souvent près de bois préférant les terrains profonds riches en azote. *Dactylis glomerata* et *Poa trivialis* sont des espèces de bonne qualité fourragère. *Chaerophyllum aureum* est considérée comme espèce invasive dans les prairies permanentes.

Les espèces de Gramond sont des espèces de milieu plutôt humide qui préfèrent les sols maigres, frais et secs (*Anthoxanthum odoratum*). Sur ce dispositif alternent des espèces avec une grande valeur fourragère (*Lolium perenne*, *Poa trivialis*, *Trifolium pratense*) et des espèces avec une valeur fourragère moyenne (*Vicia cracca*) ou faible (*Agrostis capillaris*, *Bromus hordaceus*, *Anthoxanthum odoratum*...) (Bonnier, 1990).

Suite à cette détermination des espèces dominantes on note que nos dispositifs sont très contrastés du point de vue de la végétation présente ainsi que de la qualité des fourrages récoltés. Par ailleurs, on remarque qu'à Ercé avec trois espèces seules on arrive à un seuil de 80%, tandis qu'à Gramond 11 espèces sont nécessaires pour atteindre ce seuil.

II.2 Evolution de la végétation en réponse aux pratiques

A la mise en route des dispositifs l'idée a été d'étudier l'évolution de la végétation en fonction des différents régimes de fertilisation mais au cours de mon étude, seules des mesures de la contribution de la fraction 'légumineuse' dans la biomasse totale récoltée, ont été réalisées. L'analyse des données présentées dans le Tableau 4.1.3 montre un effet de N sur la production des deux fractions (non légumineuse et légumineuses) et sur la production totale (moyenne 4 coupes) pour le site d'Ercé en 2002 et celui de Gramond en 1999 et 2000.

Pour les trois années on observe en effet positif de N sur la production de MS de la fraction non légumineuses, et un effet négatif de N sur la production de MS de la fraction légumineuses. Un effet semblable a été reporté par Nevens and Rehuël (2003) pour des doses N de 0 et 100 kg ha⁻¹.

L'effet de N sur la biomasse totale est non significatif, la différence entre les productions des traitements avec azote (N₁) et sans azote (N₀) étant d'environ 1 tonne. Sur les deux dispositifs on observe un effet positif de l'apport de P sur la biomasse de la fraction légumineuse; c'est effet est significatif à Ercé (P<0.01). Ces résultats sont semblables aux observations d'Aydin et Uzun (2005) qui obtiennent une réaction négative sur le rendement du trèfle lorsqu'ils appliquent une dose de 60 N kg⁻¹, ils montrent que l'application de 52 kg P ha⁻¹ sans azote augmente la proportion des légumineuses dans la prairie.

Tableau 4.1.3 Analyse de l'effet de N, P et N*P sur la contribution des fractions légumineuses et non légumineuses à la biomasse totale récoltée à Ercé en 2002 et à Gramond en 1999 et 2000 (moyenne 4 coupes/année)

	Ercé			Gramond					
	non lég 2002	lég 2002	% lég	non lég 1999	lég 1999	% lég	gram 2000	lég 2000	% lég
N₀P₀	6.9 (0.8)	1.1 (0.4)	13.4 (4.6)	8.2 (1.8)	1.5 (0.3)	16.1 (2.7)	9.7 (0.6)	1.5 (0.7)	13.6 (6.5)
N₀P₁	7.9 (1.1)	1.6 (0.5)	17.0 (4.5)	8.3 (0.7)	2.9 (0.7)	25.4 (4.0)	10.5 (1.1)	2.5 (1.7)	18.2 (8.2)
N₁P₀	8.6 (0.4)	0	0	10.9 (1.5)	0.2 (0.1)	2.0 (0.9)	12.6 (2.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
N₁P₁	12.6 (0.5)	0	0	10.5 (0.8)	0.3 (0.3)	3.0 (2.4)	15.4 (2.4)	0.0 (0.0)	0.0 (0.1)
Effet N	**	-		**	***		**	***	
Effet P	NS	**		NS	NS		NS	NS	
Effet N*P	**	-		NS	NS		**	NS	

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, NS non significatif au seuil P=0.05.

III Caractérisation de la fertilité des sols

III.1 Caractérisation des sols initiaux

Lors de la mise en route de l'essai en 1999 pour Ercé et en décembre 2004 pour Gramond des prélèvements de sol sur les profils à 0–5 cm, 5–10 cm, 10–15 cm et 15–20 cm, ont été fait pour analyse. Pour le dispositif d'Ercé une trentaine de carottes sur le profil ont été prélevées de façon aléatoire et regroupées pour obtenir un échantillon représentatif pour chaque horizon. A Gramond les échantillons de sol sont prélevés en décembre 2004 dans 8 points extérieurs des blocs (deux points de chaque côté de la parcelle), les prélèvements de chaque horizon ont été mélangés pour obtenir un échantillon moyen.

III.2 Caractérisation physico-chimique des profils de sols

Les deux sols présentes les caractéristiques des sols de prairies permanentes. Les résultats des analyses présentées dans le Tableau 4.1.4 montrent que les dispositifs ont été implantés sur des sols de fertilité contrastée.

Le sol d'Ercé présente une texture limoneuse (limono–argileuse) sur tous les profils avec un pH peu acide qui varie selon la profondeur entre 5.8 et 6.3 (AFES, 1995). Le sol de Gramond présente une texture limoneuse (limono sablo–argileuse) dans la couche 0–5 cm et sableuse (sablo–limoneuse) dans les autres couches avec un pH peu acide mais beaucoup plus constant avec la profondeur que celui d'Ercé, compris entre 5.4 et 5.5.

Sur les deux dispositifs, la teneur en matière organique (MO) décroît avec la profondeur (de 95.2 mg g⁻¹ à 55.4 mg g⁻¹ pour Ercé et de 63.5 mg g⁻¹ à 32.8 mg g⁻¹ pour Gramond). Pour un horizon donné la teneur à Ercé est presque le double de celle de Gramond. La teneur en M.O. est d'habitude influencée par le type de végétation et les pratiques culturales.

Les quantités de N organique baissent en profondeur elles varient entre 5.5 mg g⁻¹ (0–5 cm) et 3 mg g⁻¹ (15–20 cm) pour le sol d'Ercé et entre 3.3 mg g⁻¹ (0–5 cm) et 1.9 mg g⁻¹ (15–20 cm) pour le sol de Gramond.

La capacité d'échange cationique C.E.C. est double dans le sol d'Ercé; elle varie entre 18.6 et 15 cmol⁺kg⁻¹) par rapport à celle de Gramond qui varie entre 9 et 6.3 cmol⁺kg⁻¹); cet écart est principalement du à des teneurs en argile et en matière organique supérieures à Ercé.

La somme de Al et de Fe extraits par la méthode Tamm (oxalate d'ammonium) est 4 fois supérieure sur le sol d'Ercé (18 mg g⁻¹ dans les 15–20 cm) que sur le sol de Gramond (4.5 mg g⁻¹ dans les 15–20 cm). Ces fractions d'Al et de Fe représentent les fractions du sol les plus associées à la rétention de phosphore (McDowell and Condron, 2000; Daly *et al.* 2001), la présence d'Al et de Fe a des répercussions sur la mobilité de P par diffusion ou mass flow (Hao *et al.*, 2002).

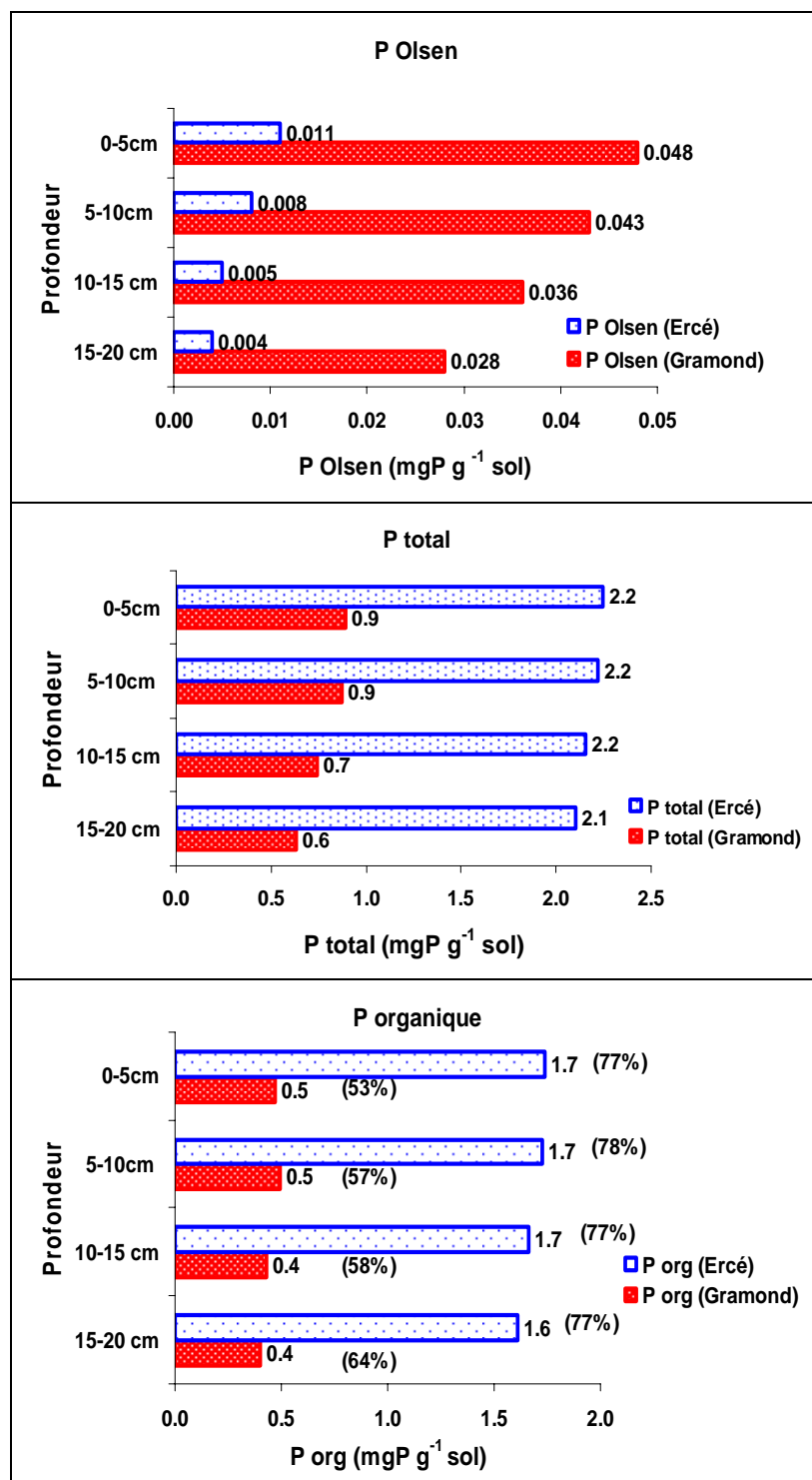
Tableau 4.1.4 Caractéristiques physico-chimiques des profils des sols initiaux (Ercé et Gramond)

Ercé (1999)	Argile mg g ⁻¹	Limon mg g ⁻¹	Sable mg g ⁻¹	pH	MO mg g ⁻¹	N total mg g ⁻¹	C.E.C. cmol+kg ⁻¹	Extraction Tamm (Oxalate)		Extraction Mehra- Jackson	
								Al mg g ⁻¹	Fe mg g ⁻¹	Al mg g ⁻¹	Fe mg g ⁻¹
0-5 cm	251	509	250	5.9	95.2	5.5	18.6	9.9	7.4	7.1	22.2
5-10 cm	243	493	264	5.8	81.9	5.0	15	10.2	7.2	7.5	21.7
10-15 cm	236	521	243	6.3	61.2	3.6	16.1	10.3	7.2	7.3	22.0
15-20 cm	227	502	271	6.2	55.4	3.0	16.1	10.6	7.4	7.5	22.7
Gramond (1998)											
0-5 cm	214	220	566	5.5	63.5	3.3	9	1.48	3.3	1.6	7.3
5-10 cm	203	216	581	5.4	47.4	2.6	7.9	1.47	3.2	1.6	7,3
10-15 cm	177	190	633	5.5	38.3	2.2	7.4	1.44	3.1	1.7	7.4
15-20 cm	175	188	637	5.5	32.8	1.9	6.3	1.53	3.0	1.7	7.1

III.2.1 Distribution du phosphore sur le profil du sol initial

Dans la Figure 4.1.3 sont présentées les distributions de P Olsen (figure en haut), P total (milieu) et P organique (en bas) pour les deux dispositifs.

Figure 4.1.3 Distribution de P Olsen, P total et P organique sur les profils de sol initial des dispositifs expérimentaux (contribution du P organique au P total exprimé en %)



P Olsen. Sur le dispositif d'Ercé les teneurs de P Olsen varient entre 0.004 et 0.011 mg P g⁻¹ sol, tandis que pour le dispositif de Gramond elles se situent entre 0.028 et 0.048 mg P g⁻¹ sol. Sur les deux dispositifs les teneurs diminuent avec la profondeur. Pour un horizon donné la teneur en P Olsen est 4 fois plus grande sur le dispositif de Gramond par rapport à celui d'Ercé.

P total. Sur le dispositif d'Ercé les teneurs de P total sont comprises entre 1.57 et 1.92 mg P g⁻¹ sol; pour le dispositif de Gramond elles varient entre 0.67 et 1.03 mg P g⁻¹ sol. Sur les deux dispositifs les teneurs diminuent avec la profondeur. Contrairement à ce qu'on a observé pour P Olsen, la teneur en P total est 2 fois plus grande dans le dispositif d'Ercé que dans le dispositif de Gramond pour un horizon donné.

Ces deux profils mettent en évidence le fait qu'il n'existe aucune relation entre le stock de phosphore total contenu dans un sol et les quantités extraites par un réactif chimique. Néanmoins les résultats présentés par la suite du mémoire confirment que pour un sol donné, le fait d'enrichir le sol par la fertilisation, se traduit par une augmentation du niveau de phosphore biodisponible.

P organique. Les teneurs en P organique sont comprises entre 1.61 et 1.74 mg P g⁻¹ sol dans le dispositif d'Ercé et entre 0.40 et 0.47 mg P g⁻¹ sol dans le dispositif de Gramond. Comme pour P Olsen et P total, les teneurs de P organique diminuent avec la profondeur sur les deux sites. Pour un horizon donné la teneur de P organique est 4 fois supérieures à Ercé que à Gramond.

Sur la Figure 4.1.3 qui représente les teneurs de P organique sur les profils on a porté pour chaque horizon, entre parenthèse, la teneur en P organique exprimée en pourcentage de P total. Sur le dispositif d'Ercé cette valeur reste constante sur le profil (78%), tandis qu'à Gramond le pourcentage de P organique est compris entre 53% et 64% et augmente avec la profondeur.

Les teneurs en P organiques mesurées sur les deux sols correspondent aux valeurs données dans la littérature pour des sols de prairie (Fardeau et Conesa, 1994; Baize, 2000).

On peut conclure que sur le site d'Ercé on dispose d'une quantité importante de P organique susceptible de participer à l'alimentation minérale de la prairie de manière plus importante qu'à Gramond. Ces résultats mettent en évidence, la réserve de P qui peut être mis à la disposition des plantes suite à l'intervention des micro-organismes ou après la minéralisation des matières organiques.

III.2.2 Teneur du sol en phosphore extrait par la méthode Olsen

Les teneurs en P extraite par la méthode Olsen (Olsen *et al.*, 1954) sont disponibles pour les années 2003, à 2005 à Ercé et 2002 à 2005 à Gramond. Les teneurs moyennes tous traitements confondus sont de 0.024 (± 0.016) mg P g⁻¹ à Ercé et de 0.070 (± 0.044) mg P g⁻¹ à Gramond; ces valeurs sont significativement différentes ($P < 0.0001$). Pour une année donnée les quantités moyennes de P Olsen sont environ 3 fois plus grandes à Gramond que à Ercé. A

Ercé les teneurs en P Olsen varient entre un minimum de 0.011 (± 0.001) mg P g⁻¹ pour N₁P₀ en 2005 et un maximum de 0.047 (± 0.005) mg P g⁻¹ pour N₁P₁ en 2003. A Gramond, les teneurs varient entre un minimum de 0.024 (± 0.003) mg P g⁻¹ pour N₁P₀ en 2005 et 0.108 (± 0.006) mg P g⁻¹ pour N₀P₁ en 2005. Cette différence entre les niveaux de disponibilité de P observée entre les deux sites est liée à la capacité contrastée de ces deux sols à fournir du phosphore sur long-terme en accord avec leur pouvoir tampon qui varie en fonction de type du sol (Stroia *et al.*, 2004)

L'analyse de variance présentée dans le Tableau 4.1.5 montre que, sur les deux dispositifs, l'apport de P a un effet très significatif pour toutes les années. On note une interaction N*P significative en 2003 à Ercé (P<0.001). Pour les deux sites, les moyennes annuelles ne sont pas significativement différentes entre elles. Sur le dispositif de Gramond, en 2005, l'apport de N montre un effet significatif et négatif (P<0.05). On a introduit dans le Tableau 4.1.5 les valeurs de P Olsen seulement pour les années dans lesquelles les prélèvements ont été faits sur les 4 répétitions de chaque traitement. Pour la période 2000–2002 à Ercé et 1999–2001 à Gramond la valeur de P Olsen de chaque traitement a été déterminée seulement pour un bloc, les valeurs de P Olsen en 1999 pour Ercé et 1998 pour Gramond sont les valeurs mesurées sur le sol initial, toutes ces valeurs sont présentées dans la Figure 4.1.4.

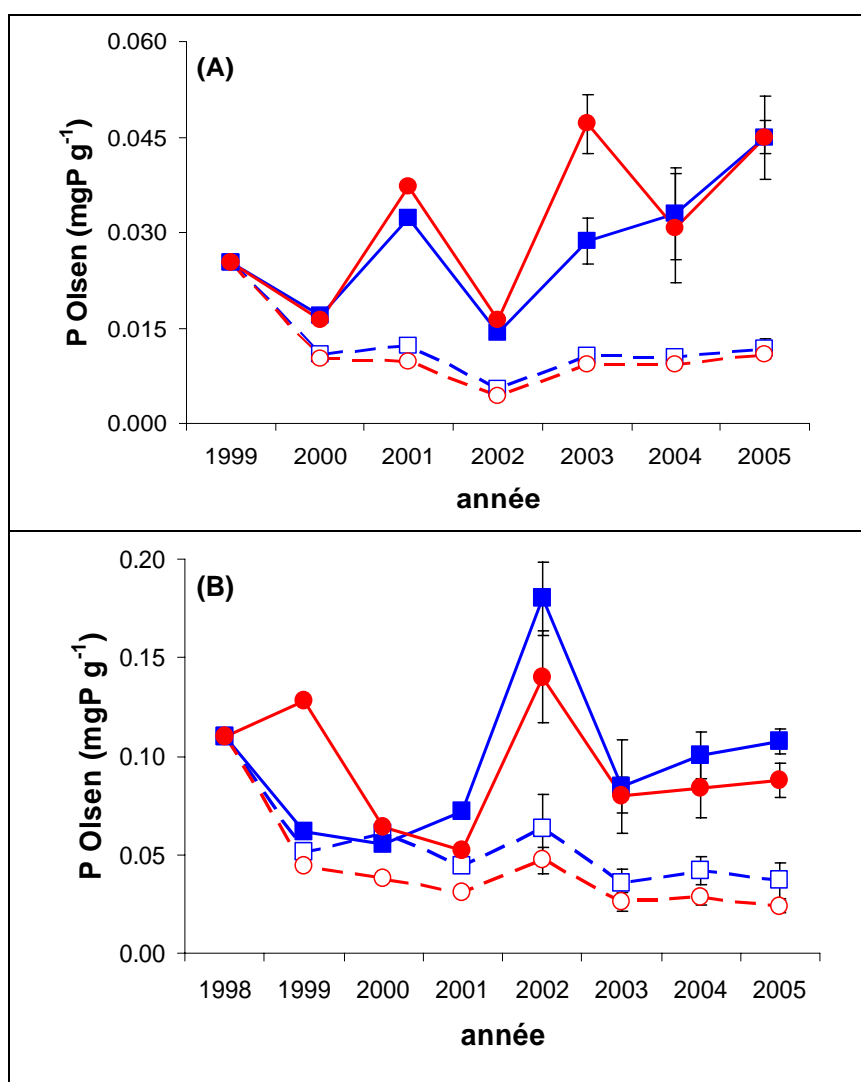
Tableau 4.1.5 Moyennes de P Olsen (mg P g⁻¹) (n=4) et analyse de variance pour les deux sites; entre les parenthèses sont données les valeurs des écart types

P Olsen (Ercé)	2002	2003	2004	2005
N₀P₀		0.011 (0.001)	0.010 (0.001)	0.012 (0.001)
N₀P₁		0.029 (0.004)	0.033 (0.007)	0.045 (0.007)
N₁P₀		0.009 (0.000)	0.009 (0.001)	0.011 (0.001)
N₁P₁		0.047 (0.005)	0.031 (0.009)	0.045 (0.003)
Moyenne annuelle		0.024 ^a	0.020 ^a	0.028 ^a
Effet N		NS	NS	NS
Effet P		***	***	***
Effet N*P		***	NS	NS
P Olsen (Gramond)	2002	2003	2004	2005
N₀P₀	0.063 (0.018)	0.036 (0.007)	0.042 (0.007)	0.037 (0.009)
N₀P₁	0.180 (0.019)	0.084 (0.024)	0.100 (0.012)	0.108 (0.006)
N₁P₀	0.047 (0.007)	0.026 (0.004)	0.028 (0.004)	0.024 (0.003)
N₁P₁	0.140 (0.009)	0.080 (0.009)	0.084 (0.016)	0.088 (0.009)
Moyenne annuelle	0.103 ^b	0.055 ^a	0.061 ^a	0.061 ^a
Effet N	NS	NS	NS	*
Effet P	***	***	***	***
Effet N*P	NS	NS	NS	NS

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, NS non significatif au seuil P=0.05.

Par ailleurs, l'évolution de la teneur en P Olsen au cours du temps présentée dans la Figure 4.1.4 rend compte de l'effet cumulatif des traitements; pour les traitements fertilisés avec P, quel que soit le niveau de N, les valeurs du P Olsen augmentent régulièrement par rapport aux teneurs initiales, et rendent compte de l'enrichissement en P du milieu.

Figure 4.1.4 Evolution de P Olsen pendant les années sur ($\square N_0P_0$; $\blacksquare N_0P_1$; $\circ N_1P_0$; $\bullet N_1P_1$) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B) horizon 0-5 cm



Lorsqu'il n'y a pas d'apport de P, on observe une diminution progressive, par rapport à la situation initiale, les valeurs observées étant plus faibles pour les traitements avec N qui accélère l'épuisement des réserves en P.

Chapitre 2 Effet de N et de P sur les variables agronomiques

On a regroupé dans ce chapitre l'ensemble des données recueillies sur les deux dispositifs au cours du suivi réalisé pendant l'étude. On analyse l'effet de N et de P sur les différentes variables suivies et les résultats obtenus sont confrontés aux données issues de la littérature, et les écarts aux comportements habituels sont discutés. Pour les 4 traitements des 2 dispositifs, la réponse à N et à P est analysée pour les variables suivantes: la biomasse totale annuelle, les teneurs en N et en P, les exportations annuelles de N et de P.

Dans ce chapitre, la comparaison des traitements avec et sans phosphore permet d'analyser: (i) l'effet de l'apport de P sur l'utilisation de l'azote du sol à partir des quantités de N exporté par les traitements N_0P_0 et N_0P_1 qui rendent compte des quantités de N fournies par la minéralisation de l'azote organique; (ii) l'effet de P sur les coefficients apparents d'utilisation de l'azote apporté par les engrais. On vérifie dans quelle mesure l'apport de P améliore (ou pas) les fournitures en azote provenant du sol et l'utilisation de l'azote apporté par les engrais minéraux.

I La production de biomasse

L'ensemble des données relatives à la production de biomasse fraction mélange est regroupé dans le Tableau 4.2.1, ainsi que les données relatives à l'analyse de variance. La production annuelle moyenne tous traitements et années confondus n'est pas significativement différente ($P=0.1899$) entre les deux sites, elle est de $11.4 \pm 3.5 \text{ t ha}^{-1}$ à Ercé et de $10.7 \pm 3.9 \text{ t ha}^{-1}$ à Gramond; cependant la réponse à N et P en terme de production de biomasse étant variable selon les années, on a choisi d'analyser chaque site de manière indépendante.

Tableau 4.2.1 Moyennes de MS totale ($t\ ha^{-1}$) ($n=4$), cumul, moyennes par traitement et analyse de variance pour les deux sites; entre les parenthèses sont données les valeurs des écart types

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Cumul	Moyenne
N₀P₀	11.6 (1.2)	11.3 (0.4)	10.1 (1.9)	8.0 (0.9)	7.7 (2.0)	4.9 (1.0)	45.5 (3.3)	8.9 (0.7)	
N₀P₁	11.2 (2.6)	11.2 (0.5)	10.3 (0.5)	9.5 (1.18)	10.0 (0.6)	6.6 (0.7)	49.2 (2.3)	9.8 (0.5)	
N₁P₀	13.8 (1.6)	16.7 (1.0)	15.7 (0.8)	8.6 (0.4)	11.0 (1.3)	8.9 (0.8)	66.0 (3.1)	12.4 (0.5)	
N₁P₁	14.4 (1.7)	17.2 (0.9)	16.5 (1.5)	12.6 (0.5)	15.3 (3.7)	10.3 (2.4)	73.6 (4.5)	14.4 (0.8)	
Moyenne annuelle	12.7 ^{cd} (2.2)	14.1 ^d (3.0)	13.2 ^d (3.3)	9.7 ^b (2.0)	11.0 ^{bc} (3.5)	7.7 ^a (2.5)		11.4 (3.5)	
Effet N	NS	***	***	NS	*	*	***	***	
Effet P	NS	NS	NS	*	NS	NS	NS	NS	
Effet N*P	NS	NS	NS	*	NS	NS	NS	NS	
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Cumul	Moyenne
N₀P₀	10.3 (1.1)	9.7 (1.9)	11.3 (0.5)	13.6 (0.9)	7.7 (1.3)	3.9 (1.0)	4.7 (1.1)	60.7 (2.9)	8.7 (0.4)
N₀P₁	11.5 (0.9)	11.2 (1.3)	13.0 (2.4)	13.9 (0.6)	8.7 (1.1)	4.9 (1.9)	6.4 (0.4)	69.1 (6.5)	9.9 (0.9)
N₁P₀	14.9 (0.5)	11.1 (1.6)	12.6 (2.7)	16.7 (1.4)	12.0 (0.9)	6.0 (2.06)	7.7 (1.38)	81.0 (5.1)	11.6 (0.7)
N₁P₁	15.2 (1.2)	10.9 (0.8)	15.4 (2.4)	16.5 (2.1)	14.5 (2.9)	6.0 (1.43)	8.4 (1.53)	86.8 (9.6)	12.4 (1.4)
Moyenne annuelle	12.9 ^d (2.4)	10.7 ^c (1.4)	12.9 ^d (2.5)	15.2 ^c (1.9)	10.7 ^c (3.2)	5.2 ^a (1.7)	6.8 ^b (1.8)		10.7 (3.9)
Effet N	***	NS	NS	*	**	NS	**	***	***
Effet P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	NS	NS
Effet N*P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$, NS non significatif au seuil $P = 0.05$.

Les quantités moyennes de biomasse produite annuellement sur le site d'Ercé varient entre un minimum de $4.9 \pm 1.0 \text{ t ha}^{-1}$ (N_0P_0 , 2004) et $17.2 \pm 0.9 \text{ t ha}^{-1}$ (N_1P_1 , 2000). A Gramond elles varient entre un minimum de $3.9 \pm 0.1 \text{ t ha}^{-1}$ (N_0P_0 , 2003) et $16.7 \pm 1.4 \text{ t ha}^{-1}$ (N_1P_0 , 2001). Les productions annuelles moyennes varient entre $7.7 \text{ t ha}^{-1} \pm 2.5$ en 2004 et $14.1 \pm 3.0 \text{ t ha}^{-1}$ en 2000 à Ercé, et entre $5.2 \pm 1.7 \text{ t ha}^{-1}$ en 2003 et $15.2 \pm 1.9 \text{ t ha}^{-1}$ en 2001 à Gramond.

Les moyennes annuelles par traitement sont comprises entre $8.9 \pm 0.7 \text{ t ha}^{-1}$ et $14.4 \pm 0.8 \text{ t ha}^{-1}$ à Ercé, entre $8.7 \pm 0.4 \text{ t ha}^{-1}$ et $12.4 \pm 1.4 \text{ t ha}^{-1}$ à Gramond. Sur les deux dispositifs, les quantités produites en fonction du traitement augmentent dans l'ordre suivant: $N_0P_0 < N_0P_1 < N_1P_0 < N_1P_1$.

Sur le site d'Ercé, l'augmentation moyenne de la production liée à l'azote varie entre 0.6 t en 2002 et 6.2 t MS en 2001, et celle liée au phosphore entre un minimum de 0.2 t MS ha^{-1} (2001) et un maximum de 4.3 t MS ha^{-1} (2003). Sur le dispositif de Gramond l'effet de N se traduit par une augmentation variant entre 1.1 (2003) et 5.8 (2002) t MS ha^{-1} ; pour P l'augmentation varie entre un minimum de 0.2 t MS ha^{-1} (2001) et un maximum de 2.5 t MS ha^{-1} (2002).

Sur les deux dispositifs, l'analyse de variance montre un effet significatif de l'apport de N sur la production toutes les années, sauf en 1999 et en 2002 à Ercé, en 1999, 2000 et 2003 à Gramond. Cet effet est plus ou moins significatif selon les années; il se maintient sur la biomasse moyenne cumulée ainsi que sur la moyenne par traitement.

Un effet significatif de P sur la production annuelle totale s'observe en 2002 à Ercé, en 2004 à Gramond. En 2002 on note une interaction positive entre N et P à Ercé.

I.1. Analyse de l'effet de N et de P sur la production totale de biomasse

L'ensemble des résultats obtenus sur les deux sites montre qu'il existe une variabilité importante de la production de matière sèche; par ailleurs, l'amplitude de la réponse à N est variable selon les années. Ces observations sont accord avec les résultats de la littérature obtenus sur des dispositifs de moyenne durée qui montrent des réponses variables à N selon les années sur prairie permanente (Nevens and Rehuel, 2003; Griffin *et al.*, 2002) ou sur des prairies semées (Gökkuş *et al.*, 1999).

Sur le site d'Ercé, on n'observe pas de réponse de la biomasse à l'apport de N la première année du suivi, en 1999; ce résultat pourrait être lié à l'inertie du système, en effet, la parcelle d'Ercé avant l'implantation de l'essai était régulièrement fertilisée avec du fumier et présentait un statut organique particulièrement élevé, on peut envisager que les quantités d'azote libérées par la minéralisation de la matière organique ont été suffisantes pour assurer une croissance du couvert équivalente à celle du traitement N_1 .

En ce qui concerne l'absence de réponse à l'azote observée pour Ercé (2002) et Gramond (1999 et 2000), elle peut s'expliquer par une contribution importante des légumineuses à la biomasse totale récoltée. En effet, l'analyse détaillée du tableau présenté (Tableau 4.1.3, Chapitre 1) montre qu'il existe bien une réponse significative à N lorsqu'on s'intéresse à la fraction non légumineuse, mais cette réponse n'est plus significative lorsqu'on prend en compte la biomasse totale produite.

Par ailleurs, pour les sites et années concernées, on peut considérer que les conditions drainantes du printemps ont favorisé les pertes d'azote par lessivage, aussi bien pour les traitements N_1 que

les traitements N_0 ; ces pertes ont limité l'amplitude de la réponse à l'azote pour les traitements fertilisés, et favorisé le développement des légumineuses en maintenant une faible concentration en N dans la solution du sol des traitements N_0 , qui a favorisé le développement des légumineuses.

Sur l'ensemble des deux dispositifs on n'observe pas de réponse significative de la production à l'apport de P excepté en 2002 pour Ercé et en 2004 pour Gramond. En fait sur les deux dispositifs l'apport de phosphore détermine une augmentation moyenne de la production de 1.4 t ha^{-1} pour les traitements N_0 et de 2 t ha^{-1} pour les traitements N_1 à Ercé et de 1.2 t ha^{-1} pour les traitements N_0 et 1.6 t ha^{-1} pour les traitements N_1 à Gramond. Les résultats obtenus par Gallet *et al.* (2003) sur les prairies naturelles montrent qu'il n'y a pas d'effet significatif de l'apport de P mais seulement une augmentation de la production, ils obtiennent des valeurs minimales de 4.2 t MS ha^{-1} et maximales de $10.7 \text{ t MS ha}^{-1}$ pour les prairies naturelles.

En 2002 sur le site d'Ercé le régime hydrique a été non limitant ce qui a assuré une meilleure disponibilité de P. Sur ce site en particulier, le pouvoir tampon du sol étant très fort (Partie 5), on fait l'hypothèse qu'un régime hydrique non limitant a facilité le transfert des ions phosphate du sol vers la solution de sol et implicitement l'absorption du P par les plantes avec comme conséquence une augmentation de la production de biomasse (Mamolos *et al.*, 2005). Une réponse à P dans des conditions similaires a été observée aussi dans les prairies humides (Busch *et al.*, 2004) ou sur des populations de *Carex* et *Phalaris* (Wetzel and van der Valk, 1998).

A Gramond, en 2004, malgré une période de déficit hydrique assez longue (14 décades), la première récolte et l'apport de P ont été réalisés en l'absence de stress hydrique, on ne peut donc pas expliquer la réponse à P par un effet du régime hydrique. Cependant, étant donné qu'en 2003, un seul prélèvement a été fait à cause de la sécheresse, on fait l'hypothèse que les plantes ont profité de la rémanence du P apporté en 2003, ainsi que de celui issu de la décomposition des résidus et litières résultants de la mortalité importante de la végétation en 2003; le régime hydrique déficitaire de 2003 ayant permis une accumulation du phosphore dans le sol qui est resté disponible pour les plantes l'année suivante. Une telle hypothèse est validée par Lewis *et al.* (1981) qui montre que sur un sol sableux des précipitations de 168 à 484 millimètres n'ont eu aucun effet sur le lessivage du P.

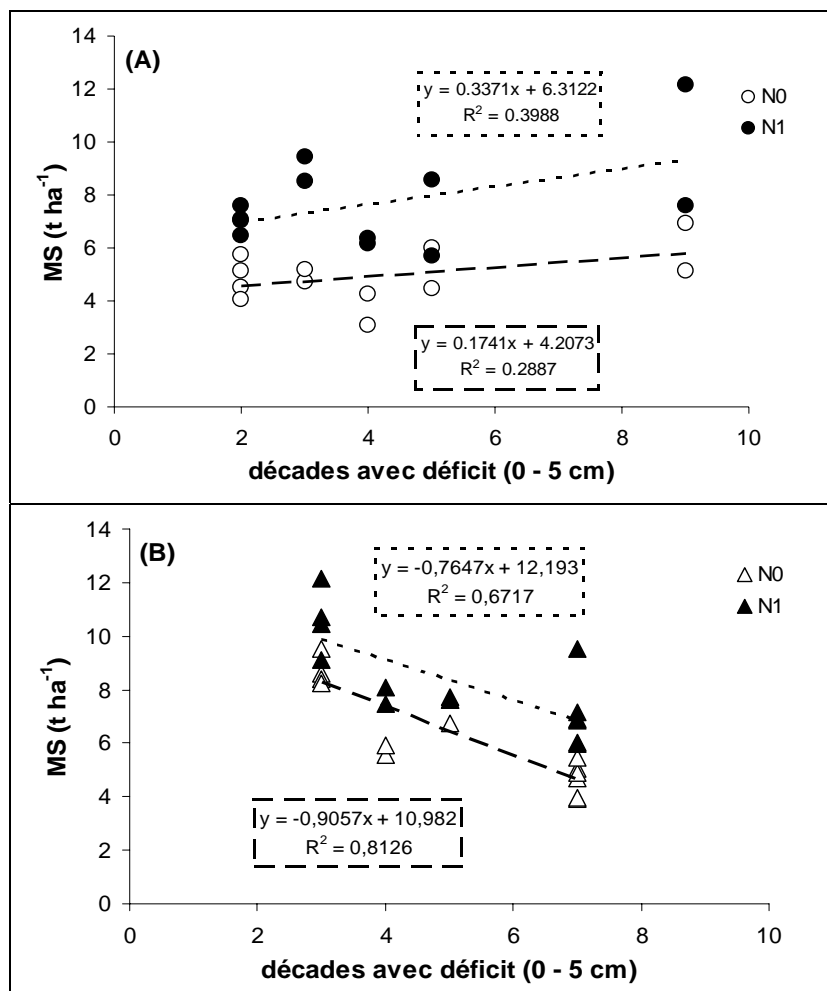
I.2 Analyse de l'effet du régime hydrique sur la production de biomasse

La distribution intra annuelle des bilans hydriques (Figure 4.1.1) (Partie 4, Chapitre 1), montre une variabilité importante de ce paramètre sur l'ensemble des années étudiées pour les deux dispositifs. En parallèle on a observé une variabilité importante de la production. Il nous paraît intéressant de tester s'il existe une relation entre la production de biomasse et le nombre de décades avec déficit hydrique sur la période de croissance; on fait l'hypothèse que cette variable peut être considérée comme un indicateur synthétique du niveau annuel moyen de stress hydrique. Des essais ont été réalisés par Nicolas *et al.* (2004) dans des conditions contrôlées sur des prairies collinaires en Nouvelle Zélande. Leurs résultats montrent que l'accumulation de la

biomasse dans des conditions humides (teneur en eau volumique de $60 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) est supérieure à celle obtenue dans des conditions avec stress hydrique (teneur en eau volumique de $10 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$).

On représente dans la Figure 4.2.1, la variation de la biomasse totale moyenne produite (fraction mélange) sur le cumul des deux premières coupes pour les traitements N_0 (ronds blancs) et les traitements N_1 (ronds noirs) considérés non limitant en azote, en relation avec le nombre de décades avec déficit hydrique (6 années pour Ercé et 7 années pour Gramond). Le nombre de décades avec déficit hydrique est compté à partir du 10 mars jusqu'au moment de la deuxième coupe.

Figure 4.2.1 Relation entre MS totale (cumul coupe I et II) de la fraction mélange et le nombre ds décades avec déficit hydrique pour les site d'Ercé (A) et Gramond (B)



Sur le site d'Ercé les productions moyennes (cumul coupe I et II) sont comprises entre $3.1 (\pm 0.4) \text{ t ha}^{-1}$ pour N_0P_0 en 2004 et $12.2 (\pm 2.8) \text{ t ha}^{-1}$ pour N_1P_1 en 2003 pour un nombre de décades avec déficit compris entre 2 et 9; sur le site de Gramond les productions moyennes annuelles sont comprises entre $3.9 (\pm 1.0) \text{ t ha}^{-1}$ pour N_0P_0 en 2003 et $12.1 (\pm 2.1) \text{ t ha}^{-1}$ pour N_1P_1 en 2000 pour un nombre de décades variant entre 3 et 7. Les droites de régression sont établies entre les traitements moyens de N_0 (N_0P_0 et N_0P_1) et N_1 (N_1P_0 et N_1P_1).

Sur le site de Gramond, on observe une relation inverse entre la somme de la matière sèche produite et le nombre de décades avec déficit hydrique. On remarque que la relation obtenue est plus significative pour les traitements N_0 que pour les N_1 , elle rend compte d'une pénalisation plus forte par le stress hydrique en N_0 qu'en N_1 . On note que la relation obtenue avec l'horizon 0–5 cm, où sont concentrés les éléments minéraux et caractérisé par une densité racinaire importante, est meilleure que celle obtenue avec l'horizon 0–35 cm (données non présentées). L'ensemble de ces résultats nous pousse à privilégier l'hypothèse d'un effet du stress qui joue à la fois sur l'alimentation hydrique et sur l'alimentation minérale.

A Ercé, l'absence de relation entre les deux variables s'explique par une meilleure résistance à la sécheresse. Parmi les facteurs susceptibles d'expliquer ce comportement on trouve la profondeur du sol (40 cm) qui est plus importante et qui détermine un meilleur enracinement qu'à Gramond où à partir de 30 cm on est tombé sur un horizon de graviers. En plus, on note que la parcelle d'Ercé est placée sur un terrain plat à proximité d'un torrent alors qu'à Gramond le dispositif est installé sur une parcelle en pente ce qui favorise les pertes d'eau par ruissellement.

Ces résultats sont similaires aux observations faites en Argentine par Guevara *et al.* (2000) qui mesurent la production de MS sur des prairies avec des petits apports d'engrais (25 kg N ha⁻¹ et 11 kg P ha⁻¹) entre 1996–1998. Ces auteurs montrent que dans les années où on enregistre des précipitations supérieures à 300 mm dans la période de végétation, la production de fourrage augmente à 16.5 t ha⁻¹ par rapport au traitement non fertilisé. Ils obtiennent des faibles réponses de la biomasse suite à un apport d'engrais N et P lorsque les précipitations dans la période de végétation sont de 189 et 278 mm.

A Gramond en 2003, l'année est marquée par une très longue période de déficit hydrique et seulement une récolte de biomasse a été effectuée. Ce déficit a affecté la biodisponibilité des éléments et implicitement les productions de MS. Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus par Van Oorschot *et al.* (2000) dans les prairies situées dans les vallées inondées ou Goh and Bruce (2005) qui obtiennent une production double de biomasse sur une prairie de *Lolium perenne*–*Trifolium repens* en conditions d'alimentation hydrique non limitante (irriguées) par rapport au même système non-irrigué.

II Les teneurs en N et P des fourrages récoltés

II.1 Teneurs en N

L'ensemble des données relatives à la teneur en N de la biomasse récoltée est regroupé dans le Tableau 4.2.2 ainsi que les données relatives à l'analyse de variance. Il s'agit des teneurs mesurées sur la biomasse totale récoltée en premier cycle; des effets semblables sont observés en deuxième cycle.

La teneur annuelle moyenne tous traitements et années confondus est significativement différente ($P=0.0122$) entre les deux sites, elle est de $25.2 \pm 6.7 \text{ mg g}^{-1}$ à Ercé et de $23.1 \pm 5.3 \text{ mg g}^{-1}$ à Gramond.

Tableau 4.2.2 Teneurs en N ($n = 4$) des fourrages (mg g^{-1}), moyennes par traitement; fraction mélange, premier cycle

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne	
N₀P₀		27.4 (4.5)	28.3 (1.6)	23.7 (1.1)	22.9 (0.7)	13.4 (1.4)	20.7 (1.7)	22.7 (5.4)	
N₀P₁		26.1 (2.2)	31.5 (2.1)	25.9 (4.2)	24.2 (2.1)	13.2 (1.0)	22.1 (0.2)	23.8 (6.0)	
N₁P₀		28.9 (0.7)	37.9 (3.7)	33.0 (2.1)	23.9 (2.4)	18.3 (1.3)	28.0 (1.9)	28.3 (6.7)	
N₁P₁		26.2 (1.3)	37.6 (4.5)	25.7 (2.0)	23.7 (2.4)	13.9 (1.4)	27.7 (1.1)	25.8 (7.4)	
Moyenne annuelle		27.1 ^d (2.6)	33.8 ^e (5.1)	27.1 ^{cd} (4.3)	23.7 ^b (2.7)	14.7 ^a (2.5)	24.6 ^{bc} (3.6)	25.2 (6.7)	
Effet N		NS	**	***	NS	***	***	***	
Effet P		NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	
Effet N*P		NS	NS	**	NS	**	NS	**	
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne	
N₀P₀		28.5 (1.3)	25.0 (0.7)	27.6 (0.7)	18.2 (2.0)	19.5 (1.7)	15.4 (0.6)	16.8 (0.5)	21.6 (5.2)
N₀P₁		28.8 (1.5)	26.2 (1.1)	27.0 (2.5)	19.0 (1.9)	19.8 (1.4)	13.9 (1.8)	19.2 (2.5)	22.0 (5.4)
N₁P₀		32.5 (0.3)	21.6 (0.7)	26.6 (1.4)	19.5 (4.5)	26.3 (4.2)	20.4 (3.5)	29.2 (3.6)	25.2 (5.3)
N₁P₁		31.8 (0.8)	20.1 (1.1)	27.3 (4.7)	18.8 (2.8)	23.5 (1.7)	20.1 (1.4)	23.4 (0.9)	23.6 (4.8)
Moyenne annuelle		30.4 ^d (2.1)	23.2 ^b (2.7)	27.1 ^c (2.5)	18.9 ^a (2.7)	22.3 ^b (3.7)	17.4 ^a (3.5)	22.2 ^b (5.3)	23.1 (5.3)
Effet N		***	***	NS	NS	**	**	***	***
Effet P		NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Effet N*P		NS	*	NS	NS	NS	**	*	

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$, NS non significatif au seuil $P = 0.05$.

Toutes années et traitements confondus, les teneurs moyennes de N sur le site d'Ercé sont comprises entre un minimum de $13.2 \pm 1.0 \text{ mg g}^{-1}$ pour N₀P₁ (2003) et un maximum de $37.9 \pm 3.7 \text{ mg g}^{-1}$ pour N₁P₀ (2000); à Gramond, les teneurs varient entre $13.9 \pm 1.8 \text{ mg g}^{-1}$ pour N₀P₁ (2003) et $32.5 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1}$ pour N₀P₁ (1998). Les teneurs annuelles moyennes varient entre $14.7 \pm 2.5 \text{ mg g}^{-1}$ en 2003 et $33.8 \pm 5.1 \text{ mg g}^{-1}$ en 2000 à Ercé, entre $17.4 \pm 3.5 \text{ mg g}^{-1}$ (2003) et 30.4

$\pm 2.1 \text{ mg g}^{-1}$ (1998) à Gramond. Les teneurs moyennes par traitement varient entre $22.7 \pm 5.4 \text{ mg g}^{-1}$ (N_0P_0) et $28.3 \pm 6.7 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_0) à Ercé entre $21.6 \pm 5.2 \text{ mg g}^{-1}$ (N_0P_0) et $25.2 \pm 5.3 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_0) à Gramond; elles augmentent dans l'ordre suivant: $N_0P_0 < N_0P_1 < N_1P_1 < N_1P_0$. Il faut noter que tous les ans, sauf en 2000 à Gramond, la teneur moyenne en N du traitement N_1P_0 est supérieure à celle du traitement N_1P_1 .

Sur les deux sites on observe un effet très significatif de l'apport de N sur les teneurs ($P < 0.001$) toutes les années excepté à Gramond en 2000 et 2001; on n'observe pas d'effet significatif de l'apport de P sur la teneur en N du fourrage récolté en premier cycle.

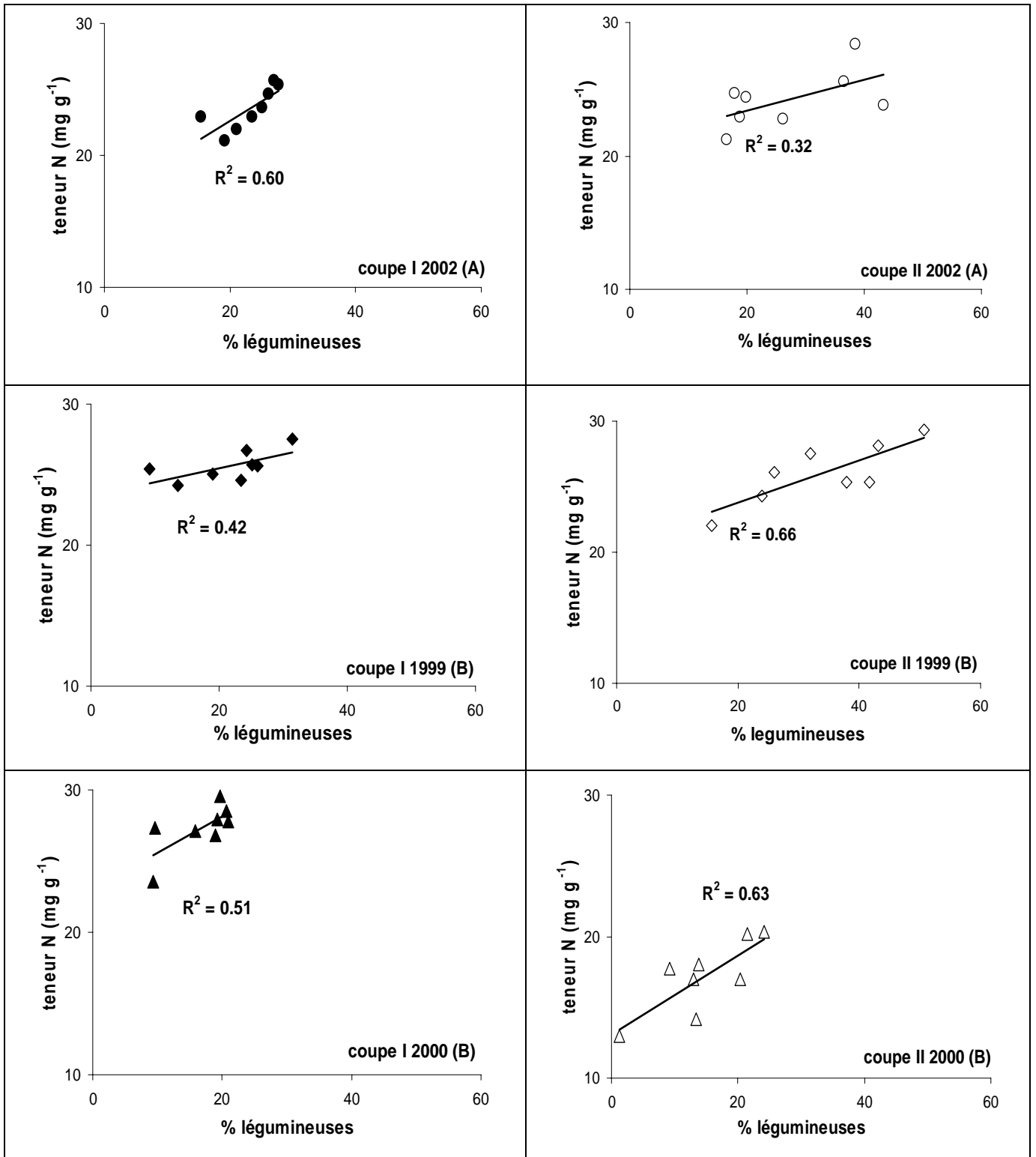
Pour un niveau de P donné, l'apport de N se traduit par une augmentation systématique et significative de la teneur moyenne en N du fourrage à Ercé ($P < 0.001$). Ces résultats sont conformes aux attentes et semblables aux données de la littérature (Marriott *et al.*, 2005).

A Gramond en 2000 et 2001 il n'y a pas d'effet significatif; par ailleurs, en 1999 on observe que la teneur moyenne en azote des traitements N_1 est inférieure à celle des traitements N_0 , alors qu'il n'y a pas d'effet de N sur la production de biomasse ($P < 0.001$).

On attribue cette absence d'effet à la présence de légumineuses dans les traitements N_0 (Figure 4.2.2), qui enrichissent les fourrages en N pour les traitements N_0 , relativement au traitement N_1 . Pour le dispositif de Gramond en 1999 et 2000 et Ercé en 2002, lorsqu'on mesure des teneurs élevées en légumineuses sur les traitements N_0 , on obtient une relation significative entre la teneur en N des fourrages et la contribution des légumineuses au mélange exprimée en pourcent, pour une gamme de teneur en légumineuses comprise selon le cycle entre 10 et 55% à Gramond, et entre 10 et 40% à Ercé. La teneur en N mesurée sur les mélanges augmente lorsque la contribution des légumineuses dans la biomasse augmente. Ces résultats confirment ceux de Jouany *et al.* (2004), Cruz *et al.* (2006) et Frame and Newbould, (1986). La faible augmentation observée à Ercé en deuxième cycle peut être attribuée au fait que sur ce dispositif, on récolte à la fois du trèfle blanc et du trèfle violet, alors qu'à Gramond la fraction légumineuse est composée exclusivement de trèfle blanc.

Pour un niveau de N donné, l'apport de P a un effet significatif sur la teneur en N à Ercé en 2000 et 2002 ($P < 0.05$). L'effet négatif de l'interaction $N \times P$ observé en 2001 ($P < 0.01$) et 2003 ($P < 0.01$) à Ercé, en 1999 ($P < 0.05$) et 2004 ($P < 0.01$) à Gramond, rend compte de l'effet positif de P sur la production avec pour conséquence un effet de dilution de N dans la biomasse (Salette et Huché, 1991).

Figure 4.2.2 Relation entre la teneur en N la fraction mélange (mg g^{-1}) et le pourcentage de légumineuse (traitement N_0P_0 et N_0P_1) sur le site d'Ercé (A) et de Gramond (B)



II.2 Teneurs en P

L'ensemble des données relatives à la teneur en P de la biomasse récoltée est regroupé dans le Tableau 4.2.3 ainsi que les données relatives à l'analyse de variance. Il s'agit des teneurs mesurées sur la biomasse totale récoltée en premier cycle. La teneur annuelle moyenne tous traitements et années confondus est significativement différente ($P=0.0005$) entre les deux sites, elle est de $3.0 \pm 0.9 \text{ mg g}^{-1}$ à Ercé et de $3.4 \pm 0.8 \text{ mg g}^{-1}$ à Gramond.

Tableau 4.2.3 Teneurs en P ($n=4$) des fourrages (mg g^{-1}); moyennes annuelles par traitement; premier cycle fraction mélange

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne
N₀P₀		2.5 (0.3)	2.8 (0.2)	3.0 (0.3)	2.6 (0.4)	1.8 (0.2)	2.4 (0.5)	2.5 (0.5)
N₀P₁		1.9 (0.3)	4.6 (0.4)	3.8 (0.4)	3.8 (0.2)	2.5 (0.5)	3.6 (0.2)	3.4 (1.0)
N₁P₀		2.4 (0.4)	2.9 (0.5)	3.2 (0.3)	2.2 (0.1)	1.8 (0.1)	2.1 (0.2)	2.4 (0.6)
N₁P₁		2.8 (0.3)	4.8 (0.1)	3.7 (0.3)	3.6 (0.2)	2.7 (0.1)	4.4 (0.1)	3.7 (0.8)
Moyenne annuelle		2.4 ^a (0.4)	3.8 ^c (1.0)	3.4 ^{bc} (0.5)	3.1 ^b (0.7)	2.2 ^a (0.5)	3.1 ^b (1.0)	3.0 (0.9)
Effet N		NS	NS	NS	**	NS	NS	NS
Effet P		*	***	**	***	**	***	***
Effet N*P		**	NS	NS	NS	NS	**	*
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne
N₀P₀	3.9 (0.1)	2.9 (0.1)	3.4 (0.3)	2.9 (0.2)	3.4 (0.3)	2.3 (0.2)	3.4 (0.5)	3.5 (0.5)
N₀P₁	4.4 (0.1)	3.4 (0.3)	4.3 (0.3)	3.4 (0.3)	3.7 (0.5)	2.6 (0.4)	3.7 (0.2)	3.6 (0.6)
N₁P₀	4.5 (0.2)	2.5 (0.2)	3.3 (0.5)	2.6 (0.4)	3.2 (0.4)	2.1 (0.3)	3.7 (0.8)	3.1 (0.9)
N₁P₁	4.7 (0.2)	2.7 (0.1)	4.2 (0.6)	3.3 (0.2)	3.8 (0.1)	2.4 (0.4)	4.3 (0.4)	3.6 (0.9)
Moyenne annuelle	4.4 ^d (0.3)	2.9 ^b (0.4)	3.8 ^c (0.6)	3.1 ^b (0.4)	3.5 ^c (0.4)	2.4 ^a (0.4)	3.8 ^c (0.6)	3.4 (0.8)
Effet N	***	**	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Effet P	***	**	*	NS	NS	NS	NS	*
Effet N*P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

* $P<0.05$, ** $P<0.01$, *** $P<0.001$, NS non significatif au seuil $P=0.05$.

Les teneurs moyennes en P mesurées sur le site d'Ercé sont comprises entre un minimum de $1.8 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$ pour N_1P_0 (1999) et N_1P_0 (2004) et un maximum de $4.8 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$ pour N_1P_1 (2000); à Gramond le minimum est de $2.1 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_0 , 2003), le maximum de $4.7 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_1 , 1998). Les teneurs annuelles moyennes varient entre $2.2 \pm 0.5 \text{ mg g}^{-1}$ en 2003 et $3.8 \pm 1.0 \text{ mg g}^{-1}$ en 2000 à Ercé, entre $2.4 \pm 0.4 \text{ mg g}^{-1}$ (2003) et $4.4 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1}$ (1998) à Gramond. Les teneurs moyennes annuelles par traitement varient entre $2.4 \pm 0.6 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_0) et $3.7 \pm 0.8 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_1) à Ercé, entre $3.1 \pm 0.9 \text{ mg g}^{-1}$ (N_1P_0) et $3.6 \pm 0.6 \text{ mg g}^{-1}$ (N_0P_1) ± 0.9 (N_1P_1) à Gramond. Pour le site d'Ercé, elles augmentent en fonction des traitements selon l'ordre suivant: $N_1P_0 < N_0P_0 < N_0P_1 < N_1P_1$ tandis qu'à Gramond l'ordre est $N_1P_0 < N_0P_0 < N_0P_1 = N_1P_1$

Sur le dispositif d'Ercé on n'observe jamais d'effet significatif de N sur la teneur en P du fourrage récolté (premier cycle). A Gramond, l'effet de N en 1998 est très significatif ($P < 0.001$) et positif; en 1999 il est négatif ($P < 0.01$). Sur les deux dispositifs, l'apport de P se traduit par une augmentation de la teneur en P des fourrages; cette augmentation est systématique et plus ou moins significative selon l'année à Ercé, alors qu'à Gramond on l'observe uniquement de 1998 à 2000.

Sur les deux sites, et pour un niveau de P donné, l'apport de N se traduit par une diminution faible et systématique de la teneur moyenne en P du fourrage, rendant compte de la dilution du phosphore dans la biomasse. Cet effet est significatif une année sur 2 à Ercé, et uniquement en 2001 à Gramond. Des résultats semblables sont rapportés dans la littérature par Schellberg *et al.* (1999).

Pour un niveau de N donné, l'apport de P se traduit par une augmentation de la teneur moyenne en P du fourrage, toujours significative à Ercé, et significative 4 années sur 7 à Gramond; des résultats semblables sont obtenus par: Duru et Ducrocq (1997) sur des prairies permanentes avec des apports de N et P de 120 kg ha^{-1} et 50 kg ha^{-1} pendant 6 années d'expérimentation.

III Effet de N et de P sur les exportations

III.1 Analyse de l'effet de N et de P sur la quantité d'azote exporté

L'ensemble des données relatives aux quantités totales de N exporté (fraction nonlég) est regroupé dans le Tableau 4.2.4 ainsi que les données relatives à l'analyse de variance. Pour une année et un traitement donné, il s'agit du cumul des quantités totales de N exportées dans chacune des récoltes de l'année; le cumul correspond à la somme de l'azote exporté après 6 et 7 années d'essai, pour Ercé et Gramond respectivement.

Réponse des couverts prairiaux à N et à P. Chapitre 2: Effet sur les variables agronomiques

Tableau 4.2.4 N total exporté fraction non lég, (kg ha^{-1}) ($n=4$), moyenne par traitement et exportation annuelle moyenne.

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Cumul	Moyenne
N₀P₀	279.0 (34.2)	254.7 (28.8)	220.4 (44.8)	128.8 (16.0)	129.2 (27.5)	108.2 (40.9)	1120.2 (63.5)	186.7 (10.6)	
N₀P₁	271.9 (55.3)	282.3 (28.9)	250.1 (30.6)	161.0 (16.9)	161.1 (11.8)	128.4 (20.6)	1254.9 (79.2)	209.2 (14.4)	
N₁P₀	364.2 (29.6)	512.6 (31.1)	503.0 (19.7)	213.0 (23.7)	262.6 (20.7)	266.3 (24.4)	2121.7 (51.3)	353.6 (8.5)	
N₁P₁	355.6 (42.6)	526.1 (29.5)	476.1 (48.8)	287.7 (13.7)	293.1 (58.7)	291.5 (45.4)	2230.1 (96.3)	371.7 (16.0)	
Moyenne annuelle	317.7 ^b (57.5)	393.9 ^c (132.7)	362.4 ^{bc} (136.4)	197.6 ^a (64.1)	211.5 ^a (76.9)	198.6 ^a (89.3)		280.3 (125.3)	
Effet N		*	***	***	***	***	***	***	***
Effet P		NS	NS	NS	*	NS	NS	*	*
Effet N*P		NS	NS	NS	*	NS	NS	NS	NS
Effet P sur N exporté par N₀		NS	NS	NS	*	NS	NS	*	*
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Cumul	Moyenne
N₀P₀	263.0 (29.1)	195.1 (42.8)	195.8 (4.1)	251.2 (23.8)	149.3 (20.9)	59.5 (14.6)	75.3 (19.1)	1189.3 (53.9)	169.9 (7.7)
N₀P₁	305.8 (33.2)	200.0 (27.7)	221.4 (28.8)	258.2 (8.7)	168.3 (14.5)	63.4 (18.7)	109.9 (4.7)	1327.0 (70.4)	189.6 (10.1)
N₁P₀	444.5 (32.9)	247.1 (31.8)	309.6 (66.2)	350.1 (55.1)	348.4 (58.8)	118.7 (30.7)	204.8 (40.6)	2023.2 (233.9)	289.0 (33.4)
N₁P₁	467.5 (27.2)	227.1 (13.6)	350.2 (43.5)	336.5 (22.5)	382.4 (81.9)	119.4 (20.0)	195.6 (49.4)	2078.7 (208.2)	297.0 (29.7)
Moyenne annuelle	370.2 ^e (94.5)	217.3 ^c (35.1)	269.3 ^d (75.2)	299.0 ^d (54.4)	262.1 ^{cd} (117.2)	90.3 ^a (35.6)	146.4 ^b (64.4)		236.4 (113.2)
Effet N		***	*	**	**	***	**	***	***
Effet P		NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Effet N*P		NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Effet P sur N exporté par N₀		NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	*

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, NS non significatif au seuil P=0.05.

Sur le site d'Ercé tous traitements et années confondus, la quantité moyenne de N exporté varie entre un minimum de $108.2 \pm 40.9 \text{ kg ha}^{-1}$ (N_0P_0 , 2004) et un maximum de $526.1 \pm 29.5 \text{ kg ha}^{-1}$ (N_1P_1 , 2000). A Gramond cette quantité varie entre un minimum de $59.5 \pm 14.6 \text{ kg ha}^{-1}$ (N_0P_0 , 2003) et un maximum de $467.5 \pm 27.2 \text{ kg ha}^{-1}$ (N_1P_1 , 1998).

Sur le dispositif d'Ercé la moyenne annuelle des exportations varie entre $197.6 \pm 64.1 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2002 et $393.9 \pm 132.5 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2000, et entre $90.3 \pm 35.6 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2003 et $370.2 \pm 94.5 \text{ kg ha}^{-1}$ en 1998 à Gramond. En moyenne sur les deux dispositifs, le traitement N_0P_0 exporte les quantités les plus faibles de N, et le traitement N_1P_1 les quantités les plus fortes. Pour les deux traitements fertilisés, les exportations moyennes de N sont supérieures aux apports; les pratiques tendent à appauvrir le sol en N, quel que soit le régime de fertilisation.

L'effet moyen de l'apport d'azote (traitements N_1P_0 et N_1P_1) sur les exportations de N total est variable selon les années, il varie entre un minimum de 83.7 kg ha^{-1} en 1999 et 282.6 kg ha^{-1} en 2001 à Ercé; à Gramond il varie entre 52.0 kg ha^{-1} en 1999 et 214.1 kg ha^{-1} en 2002. L'effet moyen de l'apport de phosphore sur les exportations de N varie entre un minimum de 13.5 kg ha^{-1} (2000) et un maximum de 74.7 kg ha^{-1} (2002) à Ercé, et entre un minimum de 0.7 kg ha^{-1} (2003) et un maximum de 42.8 kg ha^{-1} (1998) à Gramond.

L'effet de N sur la quantité de N exporté est plus ou moins significatif selon les années pour les deux dispositifs. On observe un effet significatif de P sur les quantités de N exporté en 2002 à Ercé ($P < 0.05$), ainsi qu'une interaction N*P ($P < 0.05$).

La quantité annuelle moyenne de N exporté tous traitements et années confondus est significativement différente ($P = 0.0086$) entre les deux sites, elle est de $280.3 \pm 125.3 \text{ kg ha}^{-1}$ à Ercé et de $236.4 \pm 113.2 \text{ kg ha}^{-1}$ à Gramond.

III.1.1 Effet de P sur les fournitures du sol en N

Sur les deux sites les quantités de N fournies par le sol (traitements N_0) sont variables selon les années (Tableau 4.2.4); les moyennes annuelles varient entre $108.2 \pm 40.9 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2004 et $282.3 \pm 28.9 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2000 à Ercé et entre $59.9 \pm 14.6 \text{ kg ha}^{-1}$ (2003) et $305.8 \pm 33.2 \text{ kg ha}^{-1}$ (1998). En moyenne les quantités observées pour le traitement N_0P_1 sont supérieures à celles du traitement N_0P_0 .

A Ercé on observe un effet significatif de P sur les fournitures du sol en N en 2002 ($P < 0.05$); à Gramond on observe un effet significatif de P uniquement en 2004 ($P < 0.05$).

La différence observée entre les deux sites, s'explique par les stocks de N organique dans le sol qui sont plus importants à Ercé qu'à Gramond; sur l'horizon 0–5 cm on a des teneurs de 5 mg g^{-1} et de 3.9 mg g^{-1} respectivement. Par ailleurs, on note que le rapport C/N est de 10 à Ercé, et de 10.6 à Gramond. Cette variable rend compte d'un stock d'azote plus facilement dégradable à Ercé qu'à Gramond (Loiseau et Grignani, 1991).

Sur les deux dispositifs l'effet de P se traduit par une augmentation des fournitures en N du sol, par rapport au témoin; une première explication proposée est celle d'une augmentation de la capacité de minéralisation de N du sol en conditions d'alimentation P non limitantes. Parfitt *et al.* (2005) montrent que la minéralisation de N augmente lorsque la quantité de P devient plus

disponible sur neuf prairies situées dans la région collinaire en Nouvelle Zélande avec différentes doses de N et de P et aussi de fumier. L'autre possibilité est celle d'une amélioration de l'interception de l'azote minéralisé *via* une amélioration de l'exploration racinaire du profil de sol en présence de P.

Des hypothèses identiques sont avancées pour expliquer la réponse à P en prairie naturelle par Jouany *et al.* (1998). Par ailleurs, il faut noter que cet effet apparaît après 4 années à Ercé, et 6 années à Gramond; la question se pose de savoir si cet effet de P est le résultat d'une évolution liée aux effets cumulatifs ou bien s'il est aléatoire et lié à la sécheresse. Sur les deux dispositifs, on observe une diminution progressive des quantités de N exportées avec le temps, qui peut être liée à l'épuisement des réserves et/ou aux effets climatiques, les années 2003 et 2004 étant particulièrement sèches. Les exportations annuelles moyennes en N toutes années et traitement confondus sont de $197.9 \pm 16.7 \text{ kg ha}^{-1}$ et $179.7 \pm 13.4 \text{ kg ha}^{-1}$ à Ercé et Gramond respectivement, elles sont significativement différentes ($P=0.0310$).

III.1.2 Effet de P sur les CAU de N

Dans la Figure 4.2.3 sont reportés les coefficients apparents d'utilisation de N (CAU_N) pour la fraction non lég. Les valeurs du CAU_N ont été calculées pour les traitements N_1P_0 et N_1P_1 en utilisant les valeurs moyennes de N total exporté pour chaque année pour chaque site.

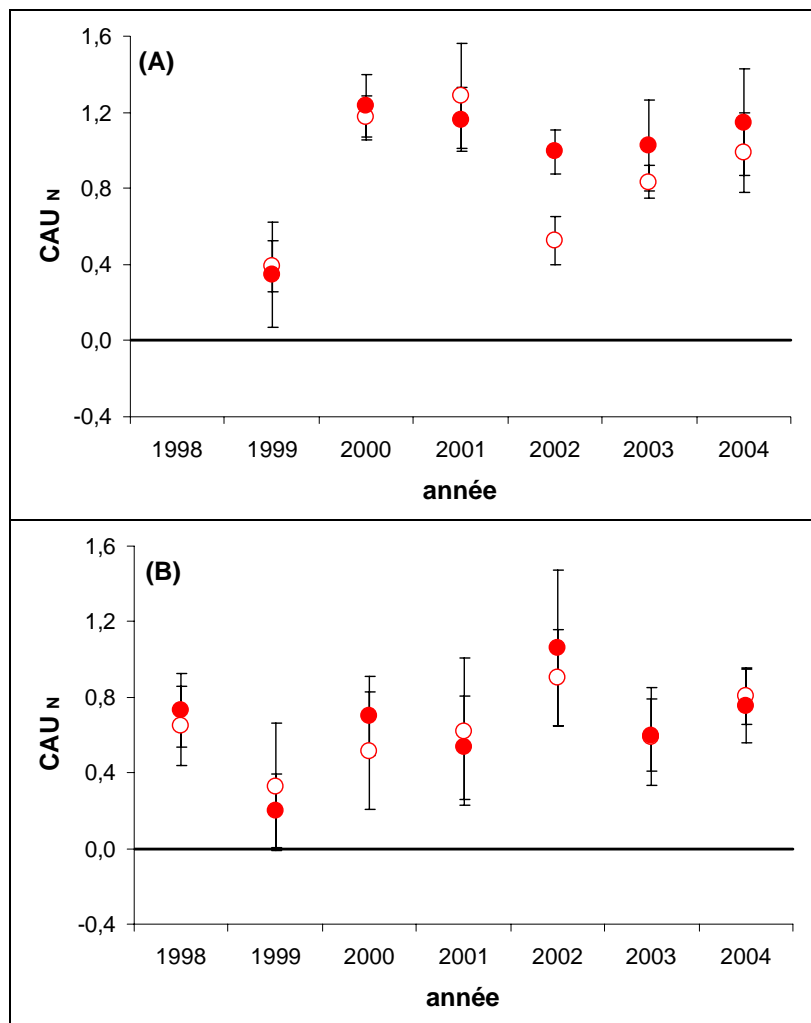
Sur le site d'Ercé les valeurs moyennes de CAU_N sont comprises entre 0.35 ± 0.3 (1999) et 1.28 ± 0.3 (2001); à Gramond elles sont comprises entre 0.20 ± 0.2 (1999) et 1.06 ± 0.4 (2002). En moyenne sur la durée des essais, pour les deux dispositifs, le CAU_N du traitement N_1P_1 est supérieur à celui des traitements N_1P_0 , mais la différence entre les deux n'est pas significative.

On observe que le facteur P n'est significatif ($P < 0.01$) qu'en 2002 à Ercé lorsque on enregistre beaucoup des précipitations tandis qu'à Gramond l'effet de P n'est jamais significatif pendant la période d'expérimentation.

A Ercé en 2000 et 2001 pour les deux traitements (N_1P_0 et N_1P_1), en 2003 et 2004 pour N_1P_1 et à Gramond en 2002 le CAU_N dépasse la valeur de 1. Ce résultat rend compte d'un fonctionnement particulier: les quantités d'azote fournies par le sol en présence d'un apport d'engrais, sont supérieures à celles mesurées pour le témoin N_0P_0 . On peut expliquer cette réponse particulière à N par un 'priming effect' de l'azote sur la minéralisation de la matière organique du sol. Des effets semblables sont rapportés par Fontaine *et al.* (2003); une réponse de ce type est d'autant plus susceptible de se produire sur une prairie dont on perturbe de manière brutale le régime d'exploitation. L'apport de N minéral conjugué et les apports importants de carbone *via* les exsudats racinaires en réponse à l'augmentation brutale de l'intensité d'exploitation ont créé des conditions favorables pour qu'une telle réaction se produise, dans les années qui ont suivi la mise en route de l'essai (Gill *et al.*, 1995).

Par ailleurs ce comportement peut s'expliquer par les conditions particulières du premier cycle pour lesquels on a des conditions d'alimentation hydriques optimum, alimentation hydrique non limitante, et absence de lessivage, qui favorisent le taux apparent de récupération de l'azote apporté (Lemaire et Denoix, 1987 b).

Figure 4.2.3 Evolution de CAU_N fraction non lég ($\circ N_1P_0$; $\bullet N_1P_1$) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



III.2 Analyse de l'effet de N et de P sur la quantité de phosphore exporté

L'ensemble des données relatives aux quantités totales de P exporté fraction mélange est regroupé dans le Tableau 4.2.5 ainsi que les données relatives à l'analyse de variance. Pour une année et un traitement donné, il s'agit de la somme des quantités de totale de P exporté dans chacune des récoltes de l'année; le cumul correspond à la somme du P exporté après 6 et 7 années d'essai, pour Ercé et Gramond respectivement.

La quantité annuelle moyenne de P exporté tous traitements et années confondus n'est pas significativement différente ($P=0.2818$) entre les deux sites, elle est de $33.1 (\pm 12.9) \text{ kg ha}^{-1}$ à Ercé et de $35.2 (\pm 15.6) \text{ kg ha}^{-1}$ à Gramond.

Tableau 4.2.5 P total exporté fraction mélange (kg ha^{-1}) ($n=4$), moyenne par traitement et exportation annuelle moyenne.

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Cumul	Moyenne
N₀P₀	32.3 (1.9)	29.4 (3.3)	26.6 (4.4)	22.9 (1.7)	16.1 (2.8)	10.5 (1.7)	137.7 (6.7)	23.0 (1.1)	
N₀P₁	37.7 (5.8)	42.3 (4.1)	36.4 (4.3)	38.5 (7.1)	29.3 (1.8)	20.1 (2.8)	204.4 (12.8)	34.1 (2.1)	
N₁P₀	33.0 (5.6)	41.1 (3.25)	40.2 (4.1)	21.0 (2.0)	21.1 (3.4)	16.0 (2.2)	172.5 (10.9)	28.7 (1.8)	
N₁P₁	43.8 (5.3)	60.5 (5.7)	53.3 (5.9)	44.8 (3.7)	42.7 (8.0)	34.1 (12.1)	279.3 (20.4)	46.6 (3.4)	
Moyenne annuelle	36.7 ^{cd} (6.5)	43.4 ^d (12.1)	39.1 ^{cd} (10.8)	31.8 ^{bc} (11.1)	27.3 ^{ab} (11.2)	20.2 ^a (10.7)		33.1 (12.9)	
Effet N	NS	**	**	NS	NS	NS	**	**	
Effet P	NS	**	*	***	**	*	***	***	
Effet N*P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	*	
Effet N sur P exp/P₀	NS	**	**	NS	NS	**	**	**	
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Cumul	Moyenne
N₀P₀	39.6 (5.9)	30.6 (6.7)	31.3 (1.1)	41.0 (4.8)	26.1 (3.7)	8.8 (2.0)	14.0 (2.6)	191.4 (10.4)	27.3 (1.5)
N₀P₁	47.4 (6.0)	37.7 (3.6)	44.3 (8.9)	48.4 (2.1)	32.5 (4.0)	13.6 (6.0)	22.5 (1.8)	246.5 (17.0)	35.2 (2.4)
N₁P₀	61.1 (3.8)	31.2 (3.7)	35.9 (11.4)	43.8 (5.7)	38.6 (4.2)	12.8 (5.7)	22.9 (4.0)	246.4 (30.4)	35.2 (4.3)
N₁P₁	64.5 (5.7)	35.4 (3.4)	50.6 (5.9)	54.0 (5.1)	55.1 (13.7)	14.6 (3.4)	28.6 (5.6)	302.8 (34.6)	43.3 (4.9)
Moyenne annuelle	53.2 ^f (11.5)	33.7 ^c (5.1)	40.5 ^d (10.4)	46.8 ^e (6.6)	38.4 ^{cd} (13.1)	12.2 ^a (4.7)	22.0 ^b (6.3)		35.2 (6.6)
Effet N	***	NS	NS	NS	*	NS	**	**	**
Effet P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**
Effet N*P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Effet N sur P exp/P₀	***	NS	NS	NS	**	NS	**	*	*

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, NS non significatif au seuil P=0.05.

Sur le site d'Ercé, tous traitements et années confondus, la quantité moyenne de P exporté varie entre un minimum de $10.5 \pm 1.7 \text{ kg ha}^{-1}$ (N₀P₀, 2004) et un maximum de $60.5 \pm 5.7 \text{ kg ha}^{-1}$ (N₁P₁, 2000). A Gramond, elle varie entre un minimum de $8.8 \pm 2.0 \text{ kg ha}^{-1}$ (N₀P₀, 2003) et un maximum de $64.5 \pm 5.7 \text{ kg ha}^{-1}$ (N₁P₁, 1998). La moyenne annuelle des exportations varie entre $20.2 \pm 10.7 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2004 et $43.4 \pm 12.1 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2000 à Ercé, entre $12.2 \pm 4.7 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2003 et $53.2 \pm 11.5 \text{ kg ha}^{-1}$ en 1998 à Gramond. En moyenne sur les deux dispositifs, c'est le

traitement N_0P_0 qui exporte les quantités les plus faibles ($23.0 \pm 1.1 \text{ kg ha}^{-1}$) et le traitement N_1P_1 les quantités les plus fortes; les moyennes augmentent dans l'ordre suivant: $N_0P_0 < N_1P_0 < N_0P_1 < N_1P_1$. On note que pour les traitements fertilisés (N_0P_1 et N_1P_1), les exportations moyennes annuelles de P sont inférieures aux apports annuels de P (50 kg) pour les deux sites. Les traitements fertilisés tendent à enrichir le sol en P, par rapport à la situation initiale.

L'effet annuel moyen de P sur les exportations est variable, il est au minimum de 5.4 kg ha^{-1} en 1999 au et au maximum de 23.8 kg ha^{-1} en 2002 à Ercé; à Gramond l'effet minimum est de 1.8 kg ha^{-1} (2003), le maximum est de 16.5 kg ha^{-1} (2002). L'effet moyen de N sur la quantité de P exporté varie entre un minimum de 0.7 kg ha^{-1} en 1999 et un maximum de 18.3 kg ha^{-1} en 2000 à Ercé, et entre un minimum de 0.6 kg ha^{-1} en 1999 et un maximum de 22.6 kg ha^{-1} en 2002, à Gramond.

A Ercé on observe un effet significatif de N sur la quantité de P exporté en 2000 et 2001 ($P < 0.01$); il s'observe aussi sur la moyenne annuelle par traitement et sur la quantité cumulée après 6 ans d'essai; à Gramond cet effet est significatif en 1998, 2002 et 2004.

A Ercé, l'effet de P sur la quantité de P exporté est systématique sauf la première année de l'essai (1999); cet effet est d'amplitude variable. Il est très significatif ($P < 0.001$) sur la moyenne annuelle et la quantité cumulée par traitement. A Gramond, cet effet de P sur la quantité de P exporté n'est significatif qu'en 2004.

Lorsqu'il existe, l'effet de N sur les exportations de P rend compte d'un effet «biomasse»; par ailleurs, l'effet de P rend compte d'un effet direct sur la teneur. L'apport de P augmente les teneurs et par conséquent les quantités totales de P exporté, mais il n'augmente pas la production.

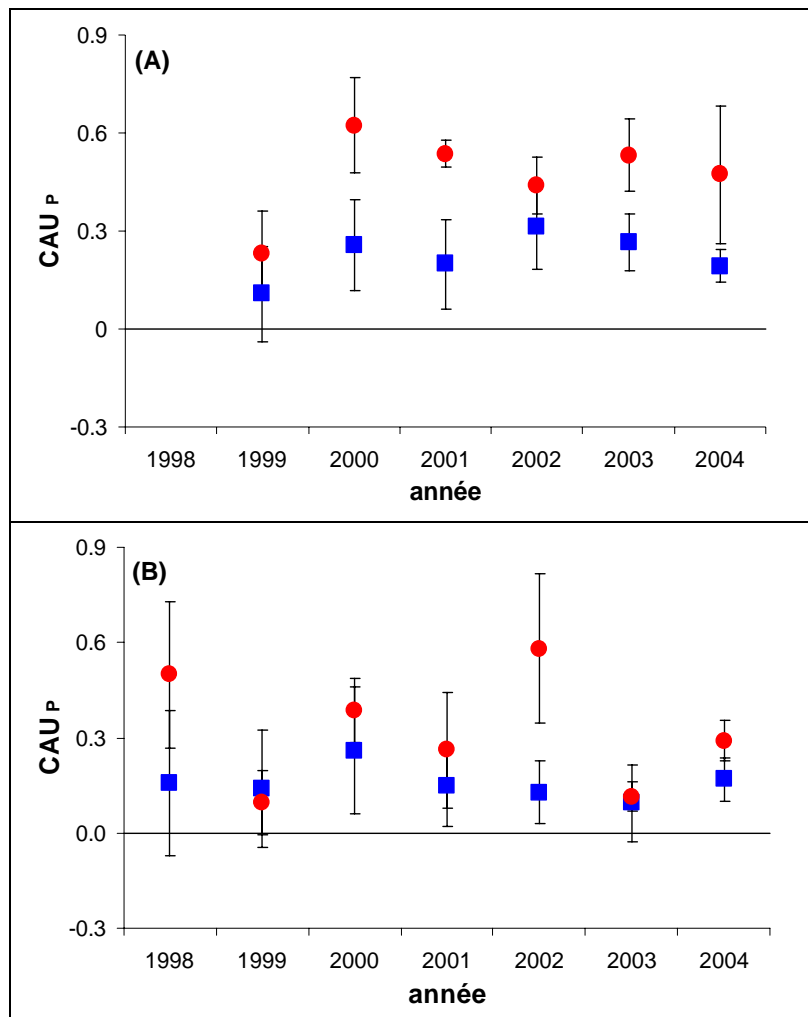
III.2.1 Effet de N sur les fournitures du sol en P

Sur les deux sites les quantités de P fournies par le sol (traitements P_0) sont variables selon les années et les traitements (Tableau 4.2.5). Les moyennes annuelles varient entre $13.2 \pm 3.5 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2004 et $35.3 \pm 6.9 \text{ kg ha}^{-1}$ en 2000 à Ercé et entre $8.8 \pm 2.0 \text{ kg ha}^{-1}$ (2003) et $50.4 \pm 12.4 \text{ kg ha}^{-1}$ (1998) à Gramond. Les valeurs du traitement N_1P_0 sont toujours supérieures à celles du traitement N_0P_0 excepté en 2002 à Ercé. La quantité annuelle moyenne de P fournie par le sol tous traitement et années confondus est de $25.8 \pm 9.8 \text{ kg ha}^{-1}$ à Ercé et de $31.3 \pm 14.3 \text{ kg ha}^{-1}$ à Gramond, ces valeurs sont significativement différentes ($P = 0.0289$). On observe un effet significatif de N en 2000 ($P < 0.01$), 2001 ($P < 0.01$) et 2003 ($P < 0.01$) à Ercé, et en 1998 ($P < 0.001$), 2002 ($P < 0.01$) et 2004 ($P < 0.01$) à Gramond. La variabilité observée entre les années s'explique principalement par un effet indirect *via* la production de biomasse supérieure pour le traitement N_1 par rapport à N_0 .

III.2.2 Effet de N sur les CAU_P

Dans la Figure 4.2.4 on présente l'évolution de CAU_P fraction mélange pour les deux sites ainsi que l'analyse de l'effet de P sur cette variable. Les valeurs du CAU_P ont été calculées pour les traitements N₀P₁ et N₁P₁ en utilisant les valeurs moyennes de P total exporté pour chaque année, pour chaque site.

Figure 4.2.4 Evolution de CAU_P (■ N₀P₁; ● N₁P₁) fraction mélange sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



A Ercé les valeurs moyennes de CAU_P sont comprises entre 0.11 et 0.62, et entre 0.10 et 0.58 à Gramond. Les valeurs de CAU_P pour le traitement avec azote (N₁P₁) sont supérieures à celles du traitement sans azote (N₀P₁) sauf en 1999 à Gramond; les valeurs enregistrées sont faibles (inférieures à 0.3). L'augmentation de CAU_P liée à l'apport de N varie entre 0.12 et 0.36 selon les années à Ercé et entre 0.01 et 0.45 à Gramond. On observe que le facteur N est significatif en 2000 et 2004 (P<0.05) et 2001 et 2003 (P<0.01) à Ercé et en 2002 et 2004 (P<0.05) à Gramond. Dans tous les cas l'apport d'azote se traduit par une augmentation du coefficient d'utilisation du P apporté par l'engrais par rapport au traitement sans azote. Ce résultat traduit l'augmentation systématique de la demande en P du couvert lorsque la dose d'azote apportée croît.

Le CAU_P du traitement N_1P_1 est supérieur à celui du traitement N_0P_1 ; l'apport de N permet une meilleure valorisation de l'engrais apporté. Ces résultats sont conformes aux données recueillies sur les dispositifs de longue durée par Boniface and Trocmé (1988).

Chapitre 3 Analyse des effets cumulatifs en relation avec les traitements

Dans ce chapitre on présente l'évolution dans le temps des différentes variables mesurées sur les dispositifs qui ont été présentées dans le chapitre précédent. L'évolution des bilans cumulés dans le temps et en relation avec les apports de N et P est présentée. L'ensemble des données sera mobilisé dans le Chapitre 4 pour vérifier dans quelle mesure les indices de nutrition sont capables de rendre compte de l'évolution des bilans à l'échelle de la parcelle en fonction des traitements. L'ensemble des données présentées correspond aux moyennes des bilans annuels totaux par traitement.

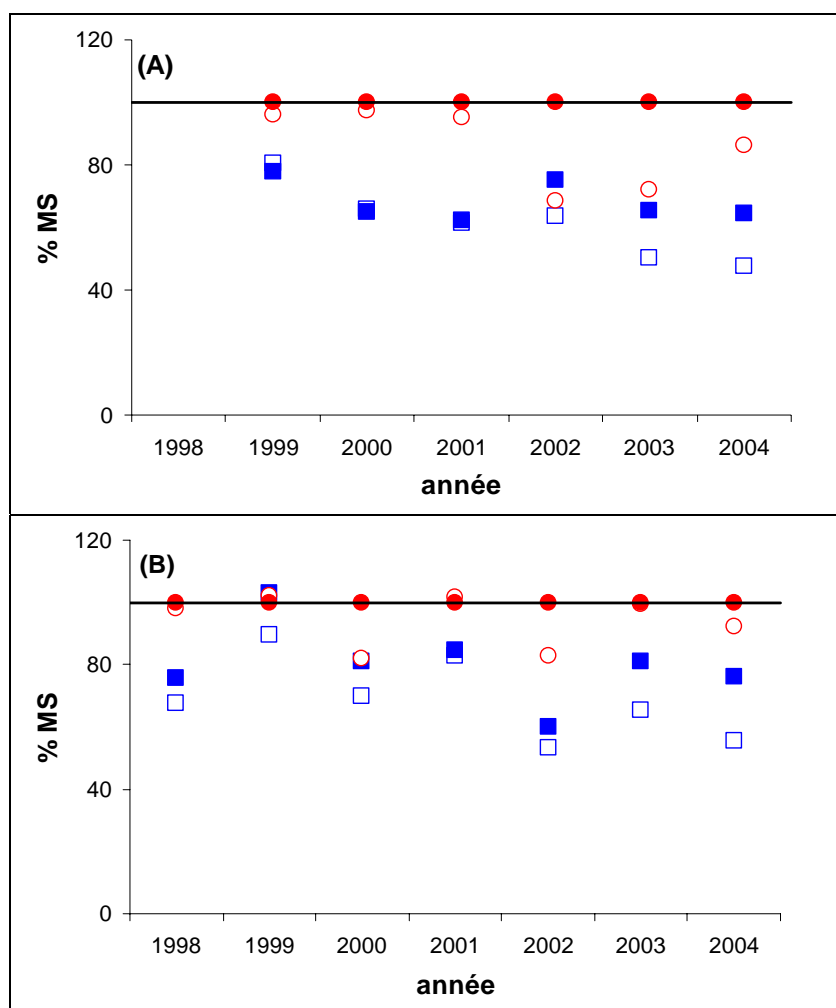
I Evolution de la production de MS avec le temps

On a porté sur la Figure 4.3.1 l'évolution de la production annuelle de biomasse exprimée en pourcent du traitement non limitant pour lequel on obtient la production la plus élevée N_1P_1 .

A Ercé on observe que pour le traitement N_1P_0 , la production moyenne annuelle n'est pas différente de celle de N_1P_1 jusqu'en 2002 où l'absence de P pénalise la production de plus de 20%. Pour les traitements sans N, la production baisse progressivement d'une année à l'autre, le traitement N_0P_0 représente 80% du non limitant en 1999, en 2004 il ne représente plus que 50% de la production potentielle du site. A partir de 2002 on observe une augmentation de la production liée à l'apport de P, qui se maintient jusqu'en 2004.

A Gramond le traitement N_1P_0 montre des fluctuations interannuelles qui sont importantes, avec une production pénalisée de 20% par l'absence de P en 2000 et 2002. Pour les traitements sans azote (N_0P_0 et N_0P_1) les courbes présentent une allure semblable à celle du traitement N_1P_0 ; la baisse de production liée à l'absence de N varie entre un minimum de 10% (1999) et un maximum de 50% (2002).

Figure 4.3.1 Evolution de la biomasse totale relative (% MS) fraction mélange pendant les années d'expérimentation (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



II Analyse de l'effet des traitements sur les bilans minéraux

II.1 Bilans d'Azote

II.1.1 Le bilan cultural annuel d'azote (F-E)

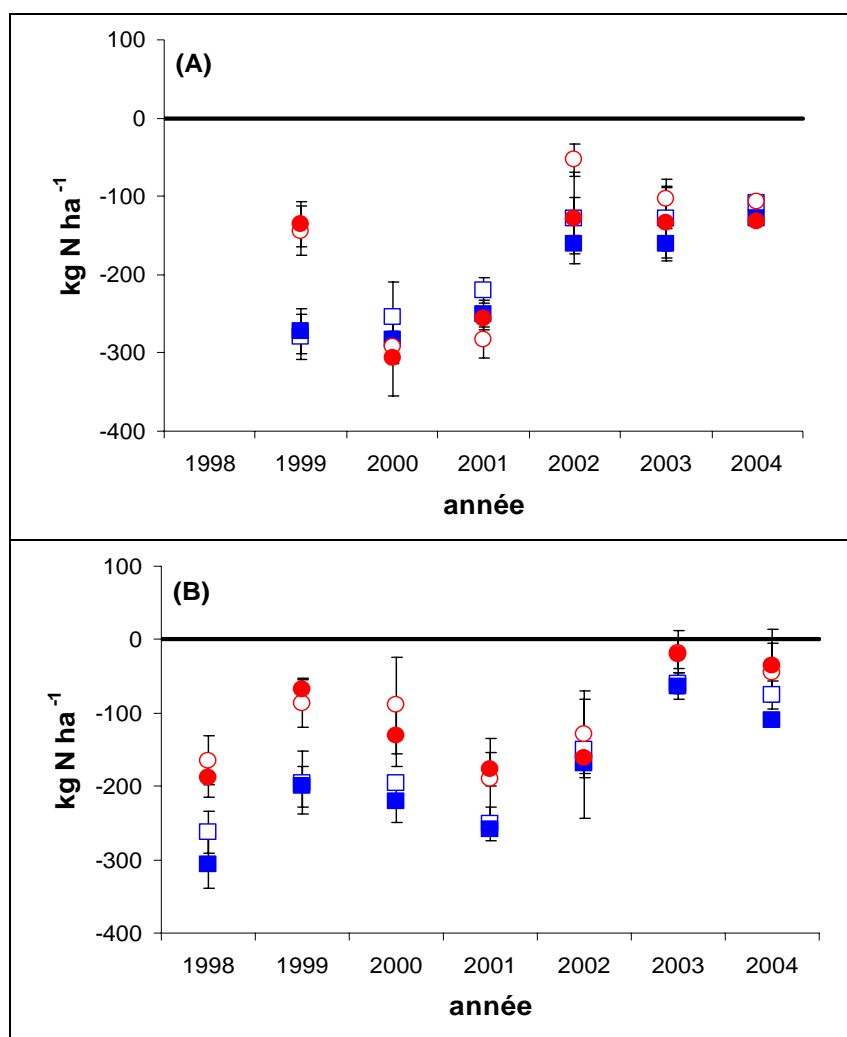
Les données relatives à l'évolution du bilan annuel de N **fraction nonlég** sont reportées dans la Figure 4.3.2. Les valeurs moyennes du bilan annuel de N toutes années et traitements confondus à Ercé sont de $-185.3 \pm 81.4 \text{ kg N ha}^{-1}$ et de $-143.5 \pm 84.4 \text{ kg N ha}^{-1}$ à Gramond, ces valeurs sont significativement différentes ($P=0.0004$).

L'ensemble des données montre une variabilité importante du bilan de N avec les traitements et les années (il faut tenir compte aussi que les apports de N sont variables selon l'année et le dispositif). Sur les deux sites, les valeurs du bilan annuel de N sont négatives même pour les

traitement avec apport d'azote (N_1) ce qui veut dire que les plantes ont assuré leurs besoins à partir de la réserve du sol pour le traitement N_1 aussi bien que pour le traitement N_0 .

Tous traitements et années confondus, les valeurs moyennes sont comprises entre un minimum de -306.1 ± 29.5 kg N ha⁻¹ en 2000 (N_1P_1) et un maximum de -53.0 ± 23.7 kg N ha⁻¹ 2002 (N_1P_0) à Ercé; à Gramond elles varient entre un minimum de -305.8 ± 33.2 kg N ha⁻¹ en 1998 (N_0P_1) et un maximum de -18.7 ± 30.7 kg N ha⁻¹ en 2003 (N_1P_0).

Figure 4.3.2 Evolution du bilan annuel de N (□ N_0P_0 ; ■ N_0P_1 ; ○ N_1P_0 ; ● N_1P_1) fraction graminée sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



A Ercé, les moyennes annuelles varient entre un minimum de -283.9 ± 32.9 kg N ha⁻¹ (2000) et un maximum de -117.6 ± 44.0 kg N ha⁻¹ (2002); à Gramond elles varient entre un minimum de -230.2 ± 64.8 kg N ha⁻¹ (1998) et un maximum de -40.3 ± 29.4 kg N ha⁻¹ (2003). On rappelle que en 2003 à cause de la sécheresse on a fait un seul prélèvement sur ce site.

En moyenne sur la durée des essais, le bilan annuel de N en fonction des traitement se répartit selon l'ordre suivant: $N_0P_1 < N_0P_0 < N_1P_1 < N_1P_0$.

L'effet de N sur les bilans est plus ou moins significatif et toujours positif quels que soient le site ou les années excepté à Ercé en 2001 ($P < 0.05$) où cet effet est négatif: les bilans des traitements

N_1 sont inférieurs à ceux des traitements N_0 . Ce résultat rend compte d'une meilleure exploitation des fournitures du sol en N lorsqu'il y a un apport de N; ce résultat est à mettre en relation avec les CAU_N qui sont supérieurs à 1 sur ce dispositif pour les deux années successives (2000 et 2001). A Gramond l'effet de N n'est pas significatif en 2002 et 2004.

On observe un effet significatif et négatif de P sur le bilan de N à Ercé en 2002 ($P < 0.05$). Cet effet traduit une utilisation plus poussée des ressources en N du sol (N des engrais et N minéralisé) en présence de phosphore qui augmente la production de biomasse donc les exportations de N (valeurs non présentées).

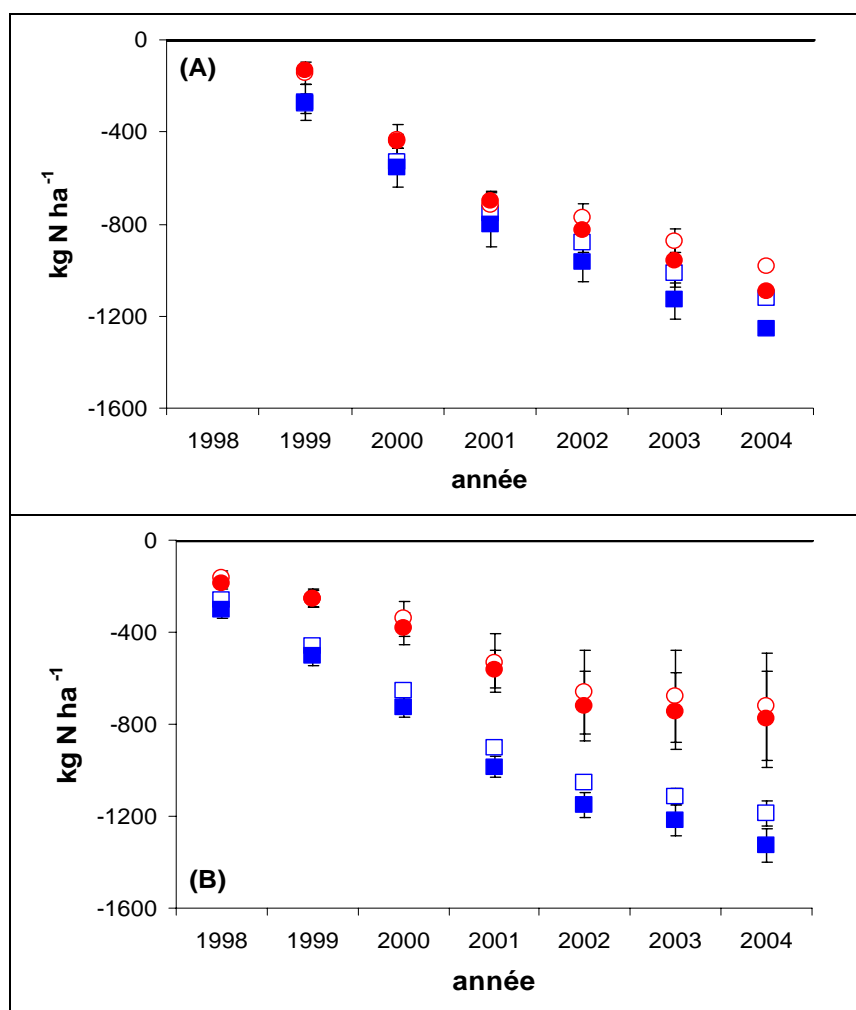
II.1.2 Le bilan cumulé d'azote

L'ensemble des données relatives aux bilans cumulés de N (fraction nonlég) est regroupé dans la Figure 4.3.3. Sur l'ensemble des deux dispositifs on observe une diminution progressive du bilan de N qui est négatif dès le début des essais, et devient de plus en plus négatif avec le temps, quel que soit le niveau de N. Un palier marqué pour les traitements N_1 s'observe à partir de 2002 à Ercé et à partir de 2000 à Gramond; ces évolutions rendent compte de la diminution des flux annuels moyens de N observés (Figure 4.3.2).

Sur le site d'Ercé les valeurs du bilan cumulé de N (kg ha^{-1}) en fin d'expérimentation sont de $-1120.2 (\pm 63.5)$ pour N_0P_0 , $-1254.9 (\pm 86.1)$ pour N_0P_1 , $-981.7 (\pm 51.3)$ pour N_1P_0 et de $-1090.1 (\pm 96.3)$ pour N_1P_1 . Sur le site de Gramond les valeurs du bilan de N (kg ha^{-1}) cumulé à la fin de l'expérimentation sont de $-1189.3 (\pm 53.9)$ kg ha^{-1} pour N_0P_0 , $-1327.0 (\pm 70.4)$ kg ha^{-1} pour N_0P_1 , $-723.2 (\pm 233.9)$ kg ha^{-1} pour N_1P_0 et de $-778.7 (\pm 208.2)$ kg ha^{-1} pour N_1P_1 .

Sur les deux dispositifs, les valeurs du bilan cumulé de N pour les traitements avec P sont plus négatives que celles des traitements sans P; le fait d'apporter du P fait augmenter de manière significative les exportations de N. L'écart observé entre les traitements N_0 et les traitements N_1 avec le temps, est plus important à Gramond qu'à Ercé.

Figure 4.3.3 Evolution du bilan cumulé de N, fraction graminée ($\square N_0P_0$; $\blacksquare N_0P_1$; $\circ N_1P_0$; $\bullet N_1P_1$) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



II.2 Bilans de phosphore

II.2.1 Le bilan cultural annuel de phosphore F-E

Les bilans de P ont été calculés en incluant dans les exportations la fraction de P drainé. Les valeurs moyennes obtenues toutes années et traitements confondus à Ercé sont de -8.7 ± 20.6 kg P ha⁻¹ et de -18.2 ± 24.2 kg P ha⁻¹ à Gramond ces valeurs sont significativement différentes ($P=0.0021$). L'ensemble des données relatives aux bilans culturaux (F-E) pour P est regroupé dans la Figure 4.3.4.

Sur les deux sites, les valeurs du bilan annuel de P sont négatives pour les traitements sans phosphore, ainsi que pour le traitement N_1P_1 en 2000 et 2001 à Ercé tandis qu'à Gramond elles sont négatives de 1998 à 2001 pour le traitement N_0P_1 et de 1998 à 2002 pour le traitement N_1P_1 . Dans le premier cas le phosphore est prélevé exclusivement à partir des réserves du sol; dans le deuxième cas les quantités extraites sont supérieures aux apports par l'engrais. Pour les autres

situations les valeurs positives du bilan correspondent à des exportations de P inférieures aux apports.

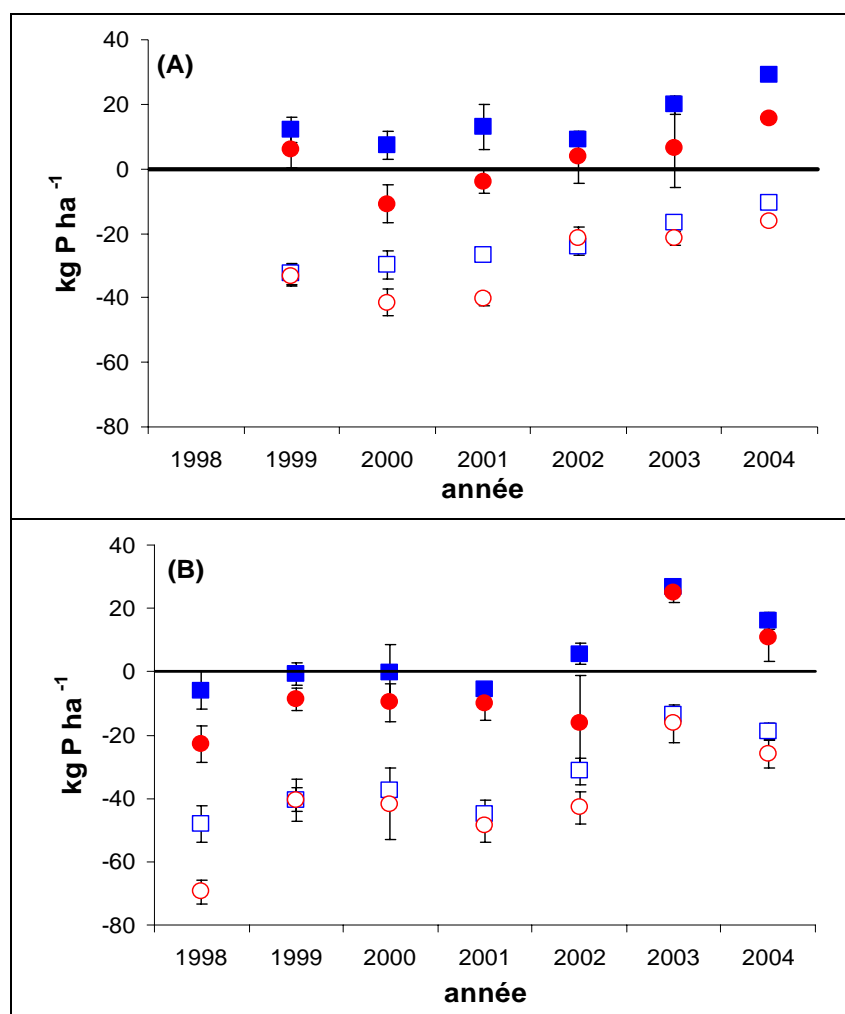
Tous traitements et années confondus, les valeurs moyennes sont comprises entre un minimum de -41.5 ± 3.3 kg P ha⁻¹ en 2000 (N₁P₀) et un maximum de $+29.0 \pm 2.9$ kg P ha⁻¹ 2004 (N₀P₁) à Ercé, à Gramond, elles sont comprises entre un minimum de -69.6 ± 3.8 kg P ha⁻¹ (1998) et un maximum de 26.6 ± 2.0 kg P ha⁻¹ (2003).

Tous traitements confondus, les moyennes annuelles (kg P ha⁻¹) varient entre un minimum de -18.8 ± 19.5 (2000) et un maximum de $+4.4 \pm 20.0$ (2004) à Ercé, et entre un minimum de -36.6 ± 25.5 (1998) et un maximum de $+5.4 \pm 21.3$ kg (2003) à Gramond. Pour les deux sites, les valeurs du bilan annuel de P en fonction du traitement augmentent dans l'ordre suivant: N₁P₀ < N₀P₀ < N₁P₁ < N₀P₁.

Pour les deux sites, un l'effet positif très significatif de P se manifeste tous les ans (P < 0.001); l'effet de N sur le bilan de P est significatif en 2000 et 2001 à Ercé (P < 0.01) ainsi qu'en 1998 (P < 0.001), 2002 (P < 0.05) et 2004 (P < 0.01) à Gramond. A la différence de P, l'effet de N est négatif, il rend compte de l'exploitation plus poussée des ressources en P du sol en N₁ en comparaison avec les traitements N₀ (valeurs non présentées).

Sur le site d'Ercé on observe une évolution continue des bilans avec le temps; les valeurs tendent progressivement vers 0, pour les traitements P₀ aussi bien que pour les traitements P₁. Sur le site de Gramond, on observe au contraire des fluctuations importantes du bilan, indépendamment de l'année.

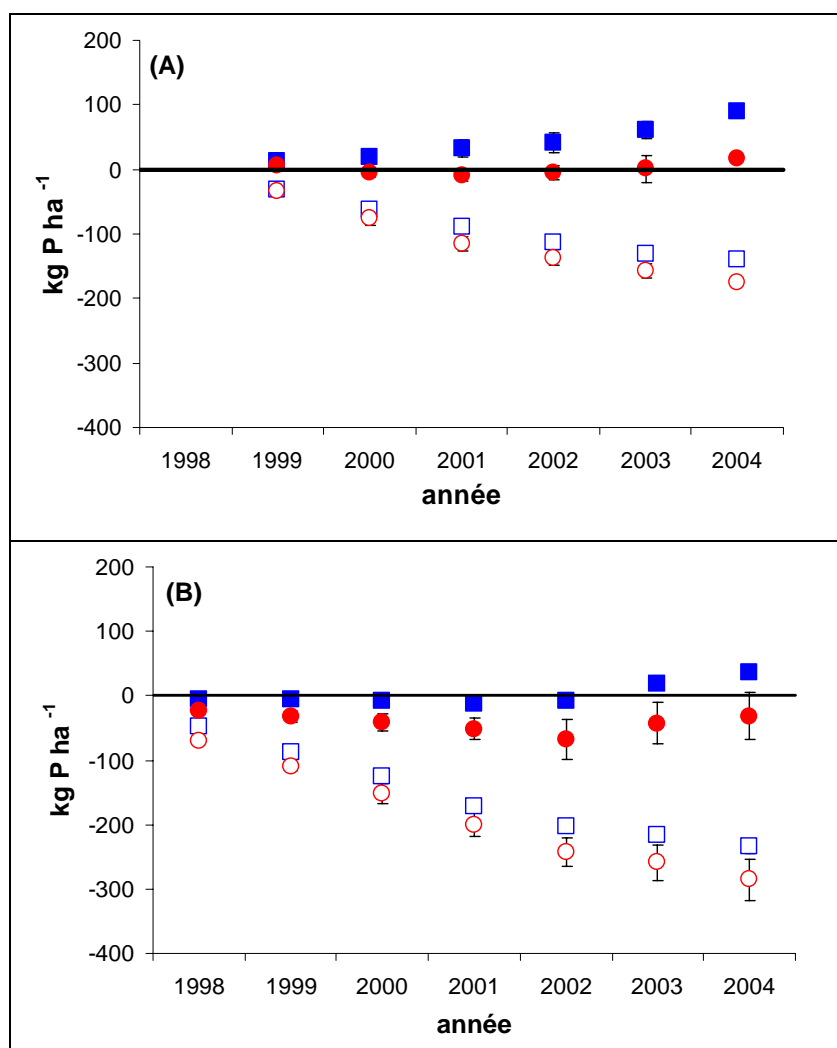
Figure 4.3.4 Evolution du bilan annuel de P fraction mélange ($\square N_0P_0$; $\blacksquare N_0P_1$; $\circ N_1P_0$; $\bullet N_1P_1$) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



II.2.2 Le bilan cumulé de phosphore

L'ensemble des données relatives aux bilans cumulés de P est regroupé dans la Figure 4.3.5. Sur les deux sites, les bilans cumulés des traitements P_1 augmentent de manière continue avec le temps, alors que ceux des traitements P_0 diminuent progressivement. Les évolutions observées rendent compte de l'effet cumulatif des bilans annuels qui sont positifs pour les traitements P_1 et négatifs pour les traitements P_0 (Figure 4.3.4). Sur les deux dispositifs, pour les traitements P_0 on observe un appauvrissement continu des réserves en phosphore avec un bilan plus négatif pour le traitement N_1P_0 par rapport à N_0P_0 . Pour un niveau donné de N l'écart entre les traitements augmente avec le temps.

Figure 4.3.5 Evolution du bilan cumulé de P fraction mélange ($\square N_0P_0$; $\blacksquare N_0P_1$; $\circ N_1P_0$; $\bullet N_1P_1$) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



Sur le site d'Ercé les valeurs du bilan cumulé de P à la fin d'expérience sont de -140.6 ± 6.6 kg ha⁻¹ pour N_0P_0 , $+90.2 \pm 12.6$ kg ha⁻¹ pour N_0P_1 , -174.1 ± 10.9 kg ha⁻¹ pour N_1P_0 et de $+16.3 \pm 20.4$ kg ha⁻¹ pour N_1P_1 . A Gramond, elles sont de -235.0 ± 10.5 kg ha⁻¹ pour N_0P_0 , $+35.4 \pm 8.9$ kg ha⁻¹ pour N_0P_1 , -285.4 ± 32.0 kg ha⁻¹ pour N_1P_0 et de -31.0 ± 37.0 kg ha⁻¹ pour N_1P_1 .

Chapitre 4 Utilisation des indices de nutrition INN et INP pour analyser l'effet de N et de P sur la croissance (analyse par cycle de croissance)

Les résultats présentés dans le chapitre précédent donnent une vision 'globale' à l'échelle de l'année du fonctionnement de l'écosystème prairial en réponse à N et à P. Dans cette partie, nous tirons profit des données acquises par cycle, et plus particulièrement des indices de nutrition INN et INP, afin d'analyser plus en détail la réponse de la prairie en terme de croissance. Ce niveau d'approche permet d'explorer de manière plus approfondie les processus qui contrôlent l'offre du sol en N et en P sous prairie permanente, et de vérifier un certain nombre d'hypothèses concernant la réponse de la prairie à N et à P.

L'analyse des indices de nutrition INN et INP sur le premier cycle de croissance (cycle I) doit permettre d'analyser l'effet de N et de P sur les niveaux de nutrition de la prairie, et leurs conséquences sur la croissance. En effet un certain nombre d'études ont montré l'intérêt de cette méthode pour discuter (i) des interactions entre alimentation N et alimentation P (Duru et Ducrocq, 1997; Duru *et al.*, 2000) (ii) des interactions entre alimentation minérale et alimentation hydrique (Duru *et al.*, 2000; Gonzalez-Dugo *et al.*, 2005).

1. Dans un premier temps, nous analysons l'influence de la présence de légumineuses sur les valeurs des indices en utilisant les données recueillies sur les dispositifs. Des résultats récents montrent que l'utilisation des indices de nutrition sur prairies naturelles et semi naturelles s'avère imprécise sur des parcelles où la contribution de la composante légumineuse devient importante (Cruz *et al.*, 2006; Jouany *et al.*, 2004). Par la suite nous analysons la réponse à N et à P des indices de nutrition des fourrages récoltés.

2. Dans une deuxième partie de ce chapitre, on met en relation, pour les deux sites, les indices de nutrition et la production de biomasse de manière vérifier si on retrouve sur nos dispositifs les effets déjà observés, à savoir qu'il existe pour l'azote une relation directe entre l'INN et la croissance et pour le phosphore un effet direct sur la croissance et un effet indirect, *via* une augmentation du niveau de nutrition azotée; cette approche permet de mettre en évidence, lorsqu'elle existe, l'interaction entre N et P et ses conséquences sur la croissance.

3. Enfin, nous analysons l'évolution interannuelle des indices en relation avec l'effet cumulatif des traitements de manière à vérifier si les indices de nutrition sont capables de rendre compte de l'évolution des bilans à l'échelle de la parcelle en fonction des traitements. L'évolution pluriannuelle des indices de nutrition est ensuite analysée en relation avec le régime

hydrique de manière à préciser quels sont les effets respectifs du niveau d'épuisement des réserves *ss* du sol en nutriments et du stress hydrique sur le niveau de nutrition de la prairie.

I Effet de N et de P sur les indices INN et INP

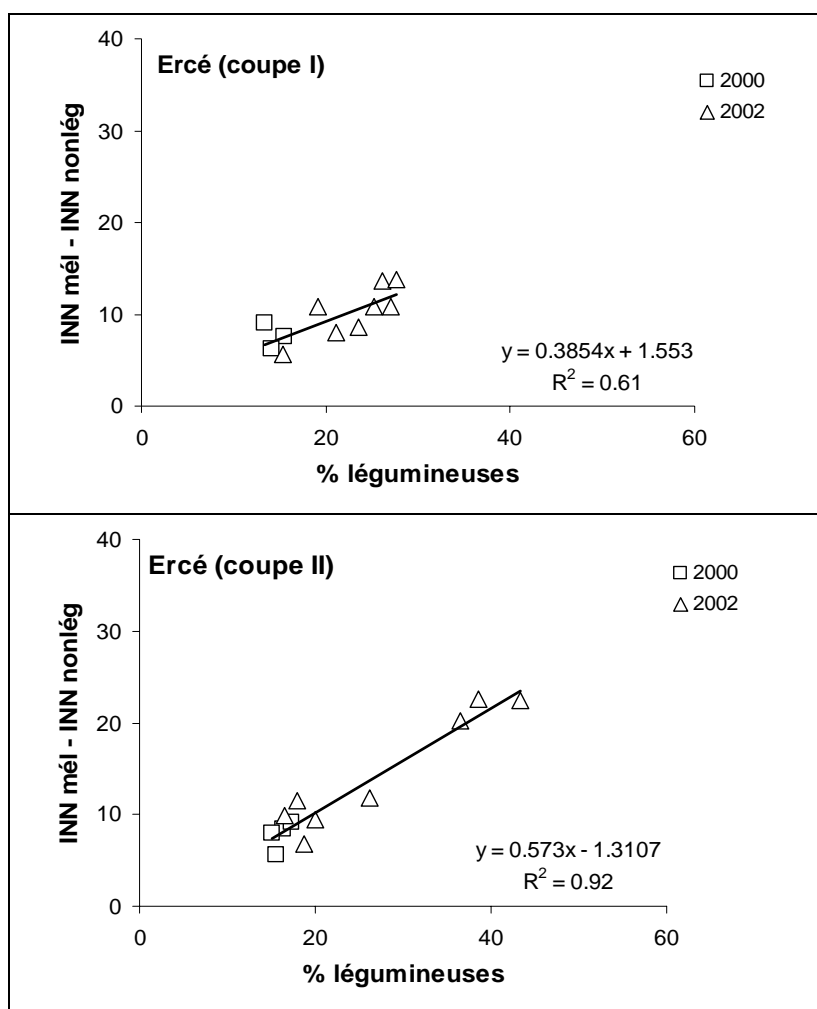
I.1 Conséquences de la présence de légumineuses sur les valeurs des indices de nutrition

Les résultats présentés dans le Chapitre 1 (Tableau 4.1.3) ont montré qu'il y avait pour les deux sites un effet significatif et négatif de l'apport d'azote sur la contribution des légumineuses à la biomasse récoltée pour Gramond en 1999 et 2000 et pour Ercé en 2002. Les données de la littérature ont montré que la prise en compte de la biomasse de la fraction légumineuse dans le calcul des indices INP, se traduit par des erreurs dans l'estimation du niveau de nutrition phosphatée, l'indice INP étant surestimé par rapport à sa valeur réelle (Jouany *et al.*, 2004). De la même manière pour l'indice azote l'écart observé entre l'indice du mélange et l'indice de la fraction sans légumineuses augmente avec la contribution des légumineuses à la biomasse (Cruz *et al.*, 2006). Nous nous proposons de vérifier dans quelle mesure les données recueillies sur le dispositif d'Ercé permettent d'observer des comportements semblables des indices (les données recueillies à Gramond sont données par Jouany *et al.* (2004)).

Les données présentées ont été recueillies à Ercé, sur les traitements N_0P_0 et N_0P_1 , pour les cycles sur lesquels un pourcentage de légumineuse supérieur à 10% a été observé en 2002 et 2000. Les indices INN et INP des mélanges ont été calculés à partir des teneurs N% et P% des mélanges; les indices INN et INP des fractions nonlég ont été calculés à partir des teneurs N% et P% des fractions nonlég.

On a porté sur la Figure 4.4.1 la relation entre la différence (INN mélange–INN nonlég) et le pourcentage de légumineuses dans le mélange. On observe une relation significative entre ces deux variables pour une contribution des légumineuses comprise entre 10 et 28% en premier cycle et 15 et 45% en deuxième cycle. L'écart entre l'indice calculé sans légumineuse, et celui calculé pour le mélange est d'autant plus important que la contribution des légumineuses à la biomasse récoltée est importante. Une relation identique est rapportée par Cruz *et al.* (2006) pour le dispositif de Gramond avec une gamme de teneur en légumineuse inférieure à 50%.

Figure 4.4.1 Relation entre (INN mélange–INN nonlég.) et le pourcentage de légumineuses pour la coupe I et II à Ercé (2000 et 2002)



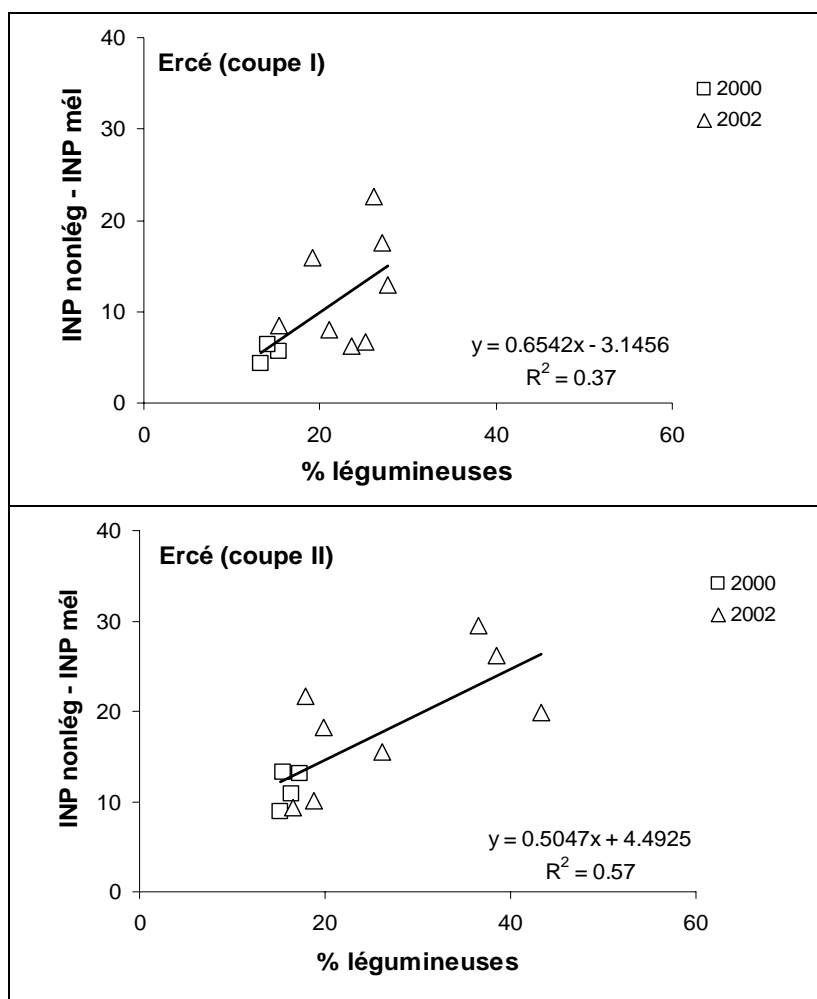
De la même manière, on représente sur la Figure 4.4.2 la relation entre la différence (INP nonlég–INP mélange) et le pourcentage de légumineuses dans le mélange pour les cycles I et II; on retrouve une relation entre ces deux variables. L'écart entre l'indice calculé sur le mélange, et celui calculé pour la fraction sans légumineuse est d'autant plus important que la contribution des légumineuses à la biomasse récoltée est importante. Ce résultat est conforme aux conclusions de Jouany *et al.*, 2004.

Les résultats obtenus pour l'INN aussi bien que pour l'INP confirment qu'il est nécessaire de réaliser les analyses minérales sur les fourrages exempts de légumineuses, si l'on veut éliminer les imprécisions lorsque le pourcentage de légumineuses dans le mélange est supérieur à 10%.

Une relation identique est rapportée par Jouany *et al.* (2004) pour le dispositif de Gramond avec une gamme de teneur en légumineuse comprise entre 0 et 32%.

Les indices de nutrition présentés par la suite dans ce mémoire sont calculés exclusivement sur le fourrage trié lorsque la biomasse récoltée comprend plus de 10% de légumineuses.

Figure 4.4.2 Relation entre (INP nonlég-INP mélange) et le pourcentage de légumineuses



I.2 Indices de nutrition azotée de la fraction non légumineuse (INN nonlég)

Dans le Tableau 4.4.1 on présente les valeurs moyennes (4 blocs) des indices de nutrition azotée de la fraction sans légumineuses, (INN nonlég) avec les valeurs statistiques afférentes. L'INN nonlég moyen mesuré à Ercé est de 74 ± 20.1 , il n'est pas significativement différent de celui mesuré à Gramond (72 ± 17.4) ($P=0.4534$).

A Ercé, tous traitements et années confondus, les indices de nutrition azotée INN nonlég varient entre un minimum de 43 ± 5.1 (N_0P_0 en 2003) et un maximum de 110 ± 6.4 (N_1P_0 en 2000); à Gramond l'indice varie entre 45 ± 5.8 (N_0P_0 en 2004) et 108 ± 1.9 pour N_1P_0 en 1998; les valeurs moyennes annuelles varient entre 55 ± 11.3 en 2003 et 92 ± 20.4 en 2000 à Ercé, et entre 61 ± 14.5 en 2003 et 94 ± 14.0 en 1998 à Gramond. Sur les deux sites les moyennes par traitement augmentent selon l'ordre suivant: $N_0P_0 < N_0P_1 < N_1P_1 < N_1P_0$.

Tableau 4.4.1 INN moyens de la fraction non légumineuse (coupe 1; n=4)

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne
N₀P₀	81 (16.2)	69 (5.2)	63 (1.7)	50 (2.6)	43 (5.1)	50 (2.9)	59 (14.9)	
N₀P₁	68 (12.0)	80 (10.6)	73 (13.9)	57 (5.1)	47 (4.5)	58 (3.8)	64 (13.8)	
N₁P₀	87 (2.5)	110 (6.4)	107 (8.7)	71 (8.6)	68 (5.0)	89 (10.4)	89 (17.4)	
N₁P₁	82 (3.6)	110 (11.3)	87 (6.9)	76 (5.1)	60 (3.9)	89 (7.8)	84 (16.6)	
Moyenne annuelle	80 ^c (11.8)	92 ^d (20.4)	83 ^{cd} (18.9)	64 ^{ab} (12.0)	55 ^a (11.3)	72 ^{bc} (19.5)	74 (20.1)	
Effet N	NS	***	***	***	***	***	***	
Effet P	NS	*	NS	NS	NS	NS	*	
Effet N*P	NS	NS	**	NS	*	NS	**	
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne
N₀P₀	80 (5.1)	70 (7.3)	67 (7.6)	64 (5.2)	51 (4.3)	49 (4.5)	45 (5.8)	61 (13.2)
N₀P₁	82 (1.5)	70 (2.1)	67 (2.5)	63 (6.1)	53 (4.6)	46 (7.4)	58 (6.5)	63 (12.0)
N₁P₀	108 (1.9)	73 (9.1)	85 (5.3)	71 (12.2)	82 (16.1)	74 (8.05)	94 (12.1)	84 (15.5)
N₁P₁	107 (5.7)	65 (1.6)	92 (13.6)	69 (9.1)	81 (11.0)	74 (1.2)	78 (12.2)	81 (15.7)
Moyenne annuelle	94 ^c (14.0)	70 ^{ab} (6.2)	78 ^b (13.6)	67 ^a (8.4)	67 ^a (17.8)	61 ^a (14.5)	69 ^{ab} (21.2)	72 (17.4)
Effet N	***	NS	*	NS	**	***	***	***
Effet P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	NS
Effet N*P	NS	NS	NS	NS	NS	NS	***	NS

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, NS non significatif au seuil P=0.05

Sur les deux sites l'effet de N est toujours positif; il est très significatif (P<0.001) à Ercé excepté en 1999; à Gramond l'effet est plus ou moins significatif selon les années sauf en 1999 et 2001. En 2000 uniquement on observe un effet significatif (P<0.05) et positif de P sur l'indice, ainsi qu'une interaction négative entre N et P en 2001 et 2003 à Ercé. A Gramond en 2004, l'effet de P est significatif (P<0.005); on observe une interaction négative entre N et P (P<0.001).

Les indices de nutrition rendent compte du niveau de satisfaction des besoins en N (et PK) d'un couvert pour un climat (eau, température et rayonnement) donné. Autrement dit, ils déterminent

dans quelle mesure (partiellement ou en totalité) l'offre du sol en N et en P a satisfait la demande minérale du couvert en absence de légumineuses. Sur les deux dispositifs, les INN montrent des valeurs très variables au cours du suivi. On note en particulier des valeurs supérieures à 100 en 2000 et 2001 à Ercé, en 1998 à Gramond. Il faut noter qu'à Ercé les $INN > 100$.

Une augmentation de l'INN en réponse à un apport de N est fréquemment rapportée dans la littérature sur prairie permanente (Duru and Ducrocq, 1997; Farruggia *et al.*, 2000) ou sur des prairies semées (Lemaire et Denoix, 1987 b; Lemaire et Gastal, 1997; Bélanger and Richards, 2001). Ces auteurs soulignent la variabilité de la réponse, selon l'année et le type de prairie étudiée.

Les résultats concernant la réponse des INN en deuxième cycle (données non présentées) montrent des réponses à l'apport de N semblables à celles observées en premier cycle et ne montrent pas de réponse à P. Le comportement de l'INN en réponse à P, rend compte de l'efficacité de l'engrais frais et de la moindre efficacité des apports de P lorsque l'alimentation hydrique devient limitante en deuxième cycle.

I.3 Indices de nutrition phosphatée de la fraction non légumineuse (INP nonlég)

Dans le Tableau 4.4.2 on présente les valeurs moyennes (4 blocs) des indices de nutrition phosphatée de la fraction sans légumineuses, (INP nonlég) avec les valeurs statistiques afférentes. L'INP nonlég moyen mesuré à Ercé est de 97 ± 26 , il est significativement différent ($P < 0.0000$) de celui mesuré à Gramond (114 ± 20).

Tous traitements et années confondus, les indices de nutrition phosphatée de la fraction non légumineuse (INP nonlég) varient à Ercé entre un minimum de 61 ± 6.0 (N_0P_1 , 1999) et un maximum de 133 ± 6.4 (N_1P_1 , 2004) et entre 74 ± 12.2 (N_1P_0 , 2003) et 141 ± 15.9 (N_1P_1 en 2004) à Gramond. A Ercé les valeurs annuelles moyennes de l'indice varient entre 74 ± 12.3 en 1999 et 107 ± 27.4 en 2002; à Gramond elles varient entre 91 ± 17.2 en 2003 et 129 ± 19.3 en 2004. Les moyennes par traitement sont comprises entre 72 ± 10.5 (N_1P_0) et 105 ± 14.8 (N_1P_1); sur les deux sites en fonction des traitements, les indices moyens augmentent dans l'ordre suivant: $N_1P_0 < N_0P_0 < N_0P_1 < N_1P_1$.

En moyenne sur la durée des 2 essais, seul l'indice du traitement N_1P_0 se situe en dessous de 80 à Ercé (INP=72) et proche de 100 à Gramond (INP=98). Sur les deux sites on remarque que les valeurs de l'INP nonlég obtenues pour N_0P_0 sont toujours supérieures à celles du traitement N_1P_0 , traitement sur lequel on enregistre systématiquement les plus petites valeurs, excepté à Gramond en 1998.

Tableau 4.4.2 INP moyens de la fraction non légumineuse (coupe 1; n=4)

Ercé	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne	
N₀P₀		75 (5.9)	89 (3.9)	97 (8.9)	94 (12.0)	75 (8.1)	86 (13.6)	86 (12.0)	
N₀P₁		61 (6.0)	132 (7.0)	121 (8.3)	140 (11.6)	106 (21.0)	126 (9.4)	114 (28.7)	
N₁P₀		70 (9.8)	74 (11.3)	87 (7.1)	74 (4.7)	66 (5.8)	62 (4.4)	72 (10.5)	
N₁P₁		88 (7.3)	122 (6.9)	116 (5.5)	120 (5.5)	113 (1.7)	133 (6.4)	115 (14.8)	
Moyenne annuelle		74 ^a (12.3)	104 ^{bc} (25.5)	105 ^{bc} (15.6)	107 ^c (27.4)	90 ^{ab} (22.9)	102 ^{bc} (31.1)	97 (25.7)	
Effet N		NS	*	NS	*	NS	**	***	
Effet P		*	***	**	***	**	***	***	
Effet N*P		**	NS	NS	NS	NS	*	**	
Gramond	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Moyenne	
N₀P₀		116 (3.6)	97 (4.4)	113 (10.8)	110 (10.2)	124 (14.9)	91 (10.6)	132 (19.8)	112 (17.0)
N₀P₁		130 (6.8)	111 (11.2)	140 (7.3)	124 (4.6)	131 (13.7)	110 (13.6)	134 (7.5)	126 (13.9)
N₁P₀		125 (3.5)	85 (7.2)	103 (13.3)	95 (5.4)	99 (10.8)	74 (12.2)	108 (18.6)	98 (18.3)
N₁P₁		132 (6.6)	96 (2.2)	129 (6.6)	122 (8.2)	127 (7.5)	87 (12.6)	141 (15.9)	119 (20.6)
Moyenne annuelle		126 ^c (8.2)	97 ^a (11.5)	121 ^{bc} (17.0)	113 ^b (13.6)	120 ^{bc} (16.8)	91 ^a (17.2)	129 ^c (19.3)	114 (20.2)
Effet N		*	*	NS	*	**	*	*	
Effet P		**	*	**	*	NS	*	NS	
Effet N*P		NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	

Pour les moyennes annuelles les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 95%

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, NS non significatif au seuil P=0.05.

Pour les deux sites l'effet de N est toujours négatif, sauf à Gramond en 1998. Il est significatif à Ercé en 2000 (P<0.05), 2002 (P<0.05) et 2004 (P<0.01), ainsi qu'à Gramond toutes les années (P<0.05) sauf en 2000 (NS) et 2002 (P<0.01). L'effet de P est systématique et positif sur les deux sites; il est plus ou moins significatif selon les années exceptées à Gramond en 2002 et 2004.

Les indices INP montrent des valeurs extrêmement variables selon le traitement et l'année; on observe un effet significatif du site, les valeurs moyennes observées à Gramond sont

significativement supérieures à celles observées à Ercé. Cette différence s'explique par les niveaux de phosphore biodisponible mesurés lors de la mise en place des essais; on a mesuré un niveau de P Olsen de 0.11 mg P g^{-1} sur l'horizon 0–5 cm à Gramond (1998) et seulement de 0.03 mg P g^{-1} à Ercé (1999).

La réponse négative de l'INP à l'azote qui est observée systématiquement, traduit l'insuffisance du P du sol à faire face à l'augmentation du potentiel de croissance (Duru and Thélier–Huché, 1997; Duru and Ducrocq, 1997). En 2003 et 2004 à Ercé, en 2004 à Gramond l'apport de N se traduit par une augmentation du niveau de nutrition P du couvert pour le traitement non limitant en P (N_1P_1) par rapport au témoin sans N (N_0P_1). Pour les deux dispositifs, on observe que la diminution de l'indice liée à l'apport de N est variable selon les années et tend à augmenter dans le temps en relation avec les effets cumulatifs. L'ensemble de ces résultats confirme la pertinence de l'utilisation de la 'bande azote' pour le diagnostic du niveau des ressources en P (K) mobilisables à court terme par le couvert (Thélier–Huché *et al.*, 2000).

La réponse positive de l'INP à P est systématique, et d'amplitude variable selon les années; ces résultats sont semblables à ceux obtenus sur prairie naturelle (Duru et Ducrocq, 1997; Farruggia *et al.*, 2000) ou sur prairie semée (Bélanger et Richards, 1994).

II Relation entre les indices de nutrition et la croissance - Analyse de l'interaction N*P

Plusieurs études ont montré qu'il existe une relation directe entre le rendement relatif (matière sèche produite sur matière sèche maximum exprimé en %) et l'INN en conditions d'alimentation P non limitantes pour des prairies semées (Lemaire et Gastal, 1997) ou des prairies naturelles (Duru, 1992 b; Duru and Ducrocq, 1997).

Ce formalisme a été utilisé pour quantifier l'effet de N et de P sur la croissance des prairies naturelles, et analyser, lorsqu'elle existe, l'interaction entre N et P (Duru and Ducrocq, 1997; Duru *et al.*, 2000).

Figure 4.4.3 Relation entre INN nonlég et le rendement relatif moyen (n=4) coupe II (\square N_0P_0 ; \blacksquare N_0P_1 ; \circ N_1P_0 ; \bullet N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)

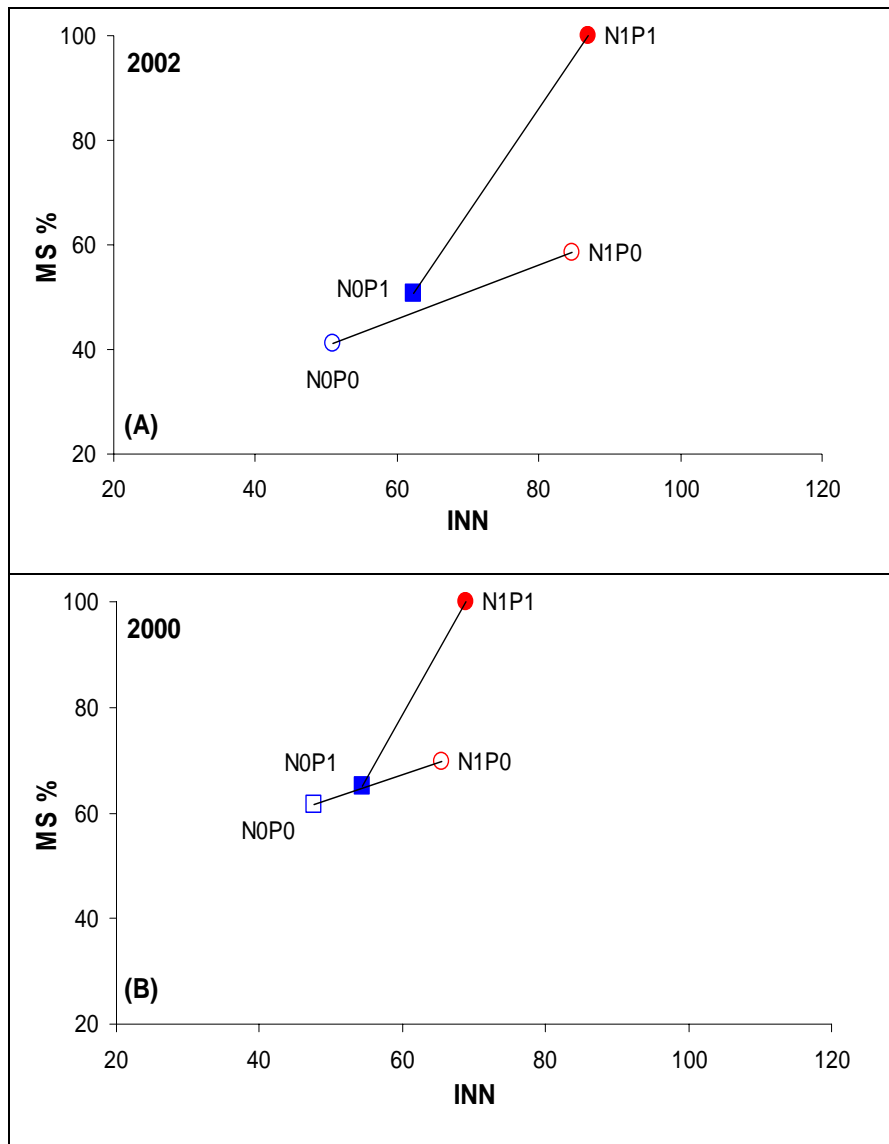
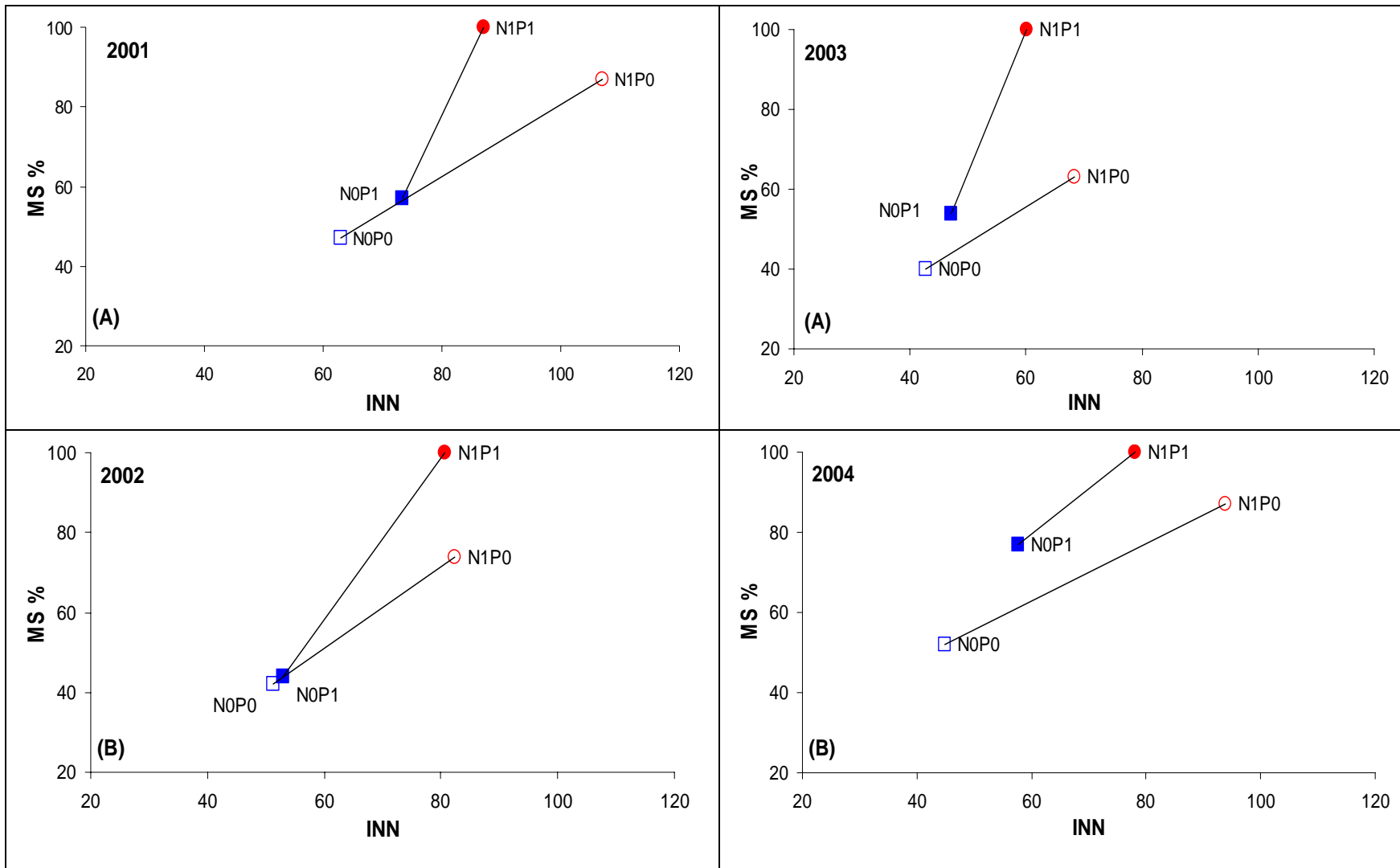


Figure 4.4.4 Relation entre INN nonlég et le rendement relatif moyen (n=4) coupe I (\square N_0P_0 ; \blacksquare N_0P_1 ; \circ N_1P_0 ; \bullet N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et Gramond (B)



Cette représentation permet de distinguer les effets de N et de P sur la croissance et quantifier l'augmentation de production liée à l'amélioration du niveau de nutrition de la prairie. On a porté sur la Figure 4.4.3 et la Figure 4.4.4, les données relatives aux couples site*année*cycle pour lesquels on a obtenu un effet significatif de l'interaction N*P.

L'effet positif de N sur l'INN se traduit par une augmentation de la biomasse quels que soient les associations «site*année*cycle» observées en accord avec les données présentées dans le Chapitre 4.2. L'augmentation moyenne de la biomasse liée à une augmentation d'INN de 10 points est variable selon les années; à Ercé pour le premier cycle, elle varie entre 10% (2000) et 22% (2002), elle est en moyenne de 16%. A Gramond, elle varie entre 10% (2003) et 30% (2001), elle est en moyenne de 16%. L'effet moyen d'une augmentation de l'INP de 10 points est variable selon les années, il se traduit en moyenne par une augmentation de 4 % de la production de biomasse à Ercé et de 7% à Gramond. Pour les deux sites on constate qu'une augmentation donnée de l'INN se traduit par une augmentation plus forte de la production en comparaison avec une augmentation équivalente de l'INP (données non présentées).

L'analyse des données concernant la production annuelle totale de biomasse a montré que pour deux années on observait une interaction significative positive entre N et P. Il s'agit de 2002 pour Ercé et de 2000 pour Gramond ($P < 0.005$). L'analyse par cycle a montré que cette interaction est significative au cours du deuxième cycle à Ercé ($P < 0.01$); à Gramond une interaction s'observe sur le deuxième cycle également, mais elle n'est pas significative. Pour les deux sites on observe une allure identique pour les relations entre l'accumulation relative de biomasse et l'INN (Figure 4.4.3). A Ercé en 2002 on note un effet indirect de P supérieur à l'effet direct; à Gramond on note seulement un effet indirect de P *via* l'amélioration du niveau de nutrition N. Pour les deux cycles, l'effet de N seul est faible, l'apport simultané de N et P augmente de manière significative l'INN et la production. Ces résultats sont identiques à ceux rapportés par Duru *et al.* (2000) qui montrent que l'augmentation de rendement liée à l'augmentation du niveau de nutrition azotée est plus importante que celle liée à l'effet direct de l'apport de P.

On note que les deux cycles de croissance présentent un certain nombre de points communs: les niveaux de nutrition P mesurés par l'INP sont > 80 ; il s'agit des deux seuls cycles de croissance (avec le cycle II de Ercé en 2003, sur 29 analysés) sur lesquels on a mesuré des CAU_N en présence de P supérieurs à ceux des traitements N_1P_0 ($P < 0.05$); enfin pour les deux cycles analysés on observe un épisode drainant important à Ercé (épisode de drainage de 50 mm dans la semaine qui a suivi le deuxième apport de N), plus modéré à Gramond (Annexe IV).

L'ensemble de ces résultats nous amène à privilégier un certain nombre d'hypothèses pour expliquer ce comportement.

L'année 2002 à Ercé, et 2000 à Gramond dans une moindre mesure, présentent un profil particulier du point de vue climatique, les épisodes de drainage suivant les apports ont certainement favorisé les pertes d'azote par lessivage. Dans le cas du traitement N_1P_1 on fait l'hypothèse que l'apport de phosphore en surface a amélioré la disponibilité du phosphore qui s'est traduit par une amélioration de la croissance racinaire qui a permis une meilleure

exploration du sol ainsi qu'une meilleure interception de l'azote lessivé, qu'il s'agisse de celui de l'engrais, ou de celui issu de la minéralisation de la matière organique.

Duru, (1992 b) fait l'hypothèse qu'une grande biodisponibilité de P favorise l'élongation des racines et augmente l'accessibilité à l'azote. Dans notre situation, en 2002, cet effet est d'autant plus marqué que l'azote est particulièrement mobile du fait du drainage.

L'analyse des relations entre l'accumulation relative de biomasse et l'INN pour le premier cycle montre des interactions entre N*P à Ercé en 2001 et 2003 et à Gramond en 2002 et 2004 (Figure 4.4.4) On retrouve les comportements présentés précédemment à savoir un effet direct de P seul (Ercé 2001 et Gramond 2002) ou un effet direct et indirect de P (Ercé 2003 et Gramond 2004) qui se traduisent par une augmentation de l'INN et une augmentation consécutive de la production.

Sur les 4 situations présentées, on observe chaque fois que l'apport simultané de N et de P se traduit par une augmentation de l'INN par rapport au témoin, qui reste inférieure ou égale à celle observée pour le traitement N_1P_0 , mais qui se traduit par une augmentation de la production supérieure à celle mesurée pour le traitement N_1P_0 . L'efficacité de N est augmentée en présence de P. Ces résultats confirment ceux obtenus par Duru and Ducrocq (1997) qui expliquent que l'apport de P a un effet direct sur la croissance et un effet indirect *via* l'augmentation du statut azoté. Théliér-Huché *et al.* (1996) affirment que pour un apport supérieur à 60 kg N ha^{-1} , l'azote n'est pleinement valorisé que s'il y a un apport de phosphore donc, une meilleure disponibilité en phosphore stimule l'absorption de l'azote.

Il faut noter qu'ici, une diminution de l'indice N pour les traitement N_1P_1 (Ercé 2001, et Gramond 2004) ne se traduit pas forcément par une baisse de production, mais rend compte d'une meilleure valorisation de l'azote en présence de P par rapport au traitement N_1P_0 .

Cette interaction entre N et P peut s'expliquer par plusieurs effets du P *via* une augmentation de l'efficacité du système racinaire (Duru, 1992 b); cette hypothèse est proposée également pour expliquer l'interaction entre N et P qui augmente de manière significative l'efficacité de l'eau des précipitations sous prairie naturelle. Enfin une autre hypothèse qui peut être avancée, est celle d'une augmentation de la minéralisation de la matière organique en présence de P (Parfitt *et al.*, 2005; Jouany *et al.*, 1998).

Par ailleurs on note que cette interaction, déjà observée avec une amplitude variable pour des sols sous prairie déficients en P (Duru and Ducrocq, 1997), s'observe ici pour des sols dont le statut phosphaté est variable, l'INP du traitement N_1P_0 est de 87 en 2001 et de 66 en 2003 à Ercé et de 99 et 108 à Gramond en 2002 et 2004. On peut avancer l'hypothèse d'un effet positif de P lié à l'efficacité du P apporté en surface par les engrais dans les prairies naturelles, indépendamment du niveau de fertilité du sol. Enfin, la variabilité importante de la réponse à P observée pourrait s'expliquer par un effet de la variabilité du régime hydrique entre sites.

III Evolution pluriannuelle des indices de nutrition en relation avec les bilans minéraux et le régime hydrique

A l'heure actuelle, les indices sont largement utilisés pour le diagnostic de la nutrition minérale des prairies et le raisonnement de la fertilisation. La prescription de l'engrais est basée sur une valeur 'instantanée' de l'indice et sur une évolution de cette valeur par rapport à la précédente mesure d'indice réalisée sur la parcelle, sans que soit pris en compte le régime de fertilisation de la parcelle (Farruggia *et al.*, 2000). Pour un niveau de fertilisation stable dans le temps, on peut se trouver en régime d'enrichissement, d'entretien ou d'appauvrissement, selon que le bilan annuel (F-E) est positif, nul ou négatif. On se pose la question de savoir dans quelle mesure le régime de la parcelle va jouer ou pas sur le sens de variation de l'indice une année donnée par rapport à l'année précédente.

Peu de données sont disponibles sur l'évolution inter annuelle des indices en relation avec les bilans minéraux cumulés. La question se pose de savoir dans quelle mesure ils sont capables de rendre compte de l'évolution du niveau des réserves du sol en N et P.

1. Dans le cas des systèmes avec un bilan minéral positif où on enrichit le sol par les pratiques, observe t'on une augmentation de l'indice dans le temps en relation avec les bilans qui deviennent de plus en plus positifs?
2. Dans le cas des systèmes avec un bilan négatif pour lesquels on appauvrit le sol par les pratiques, observe t'on une diminution de l'indice en relation avec les bilans qui deviennent de plus en plus négatifs?

III.1 Evolution des indices de nutrition en relation avec les bilans minéraux

La Figure 4.4.5 présente les évolutions des INN nonlég pour les deux sites en relation avec le bilan cultural (fraction nonlég) (F-E) calculé à la fin de la campagne de l'année précédente (septembre/octobre). On observe que pour les traitements N_0 les valeurs de l'indice baissent progressivement et de manière continue avec le bilan dès la première année d'expérimentation et restent toujours inférieures à 80. A Gramond cette diminution se poursuit jusqu'à la dernière mesure, à Ercé on observe un léger 'rebond' de l'indice pour les deux dernières campagnes. Pour les traitements N_1 , les évolutions dans le temps sont plus contrastées entre les deux dispositifs. A Ercé, l'indice diminue pendant 4 ans puis augmente brusquement. A Gramond, on observe une première phase pendant laquelle l'INN varie beaucoup d'une année à l'autre, suivie d'une phase où il reste stable puis d'une brusque diminution.

Les données obtenues pour les traitements N_0 sur les deux dispositifs, montrent qu'il existe pour les INN une diminution marquée des indices lorsque les bilans minéraux deviennent négatifs. Ce résultat tend à montrer que les INN sont capables de rendre compte de l'épuisement du niveau des réserves en azote sous l'effet de l'évolution des bilans cumulés dans le temps. Néanmoins la

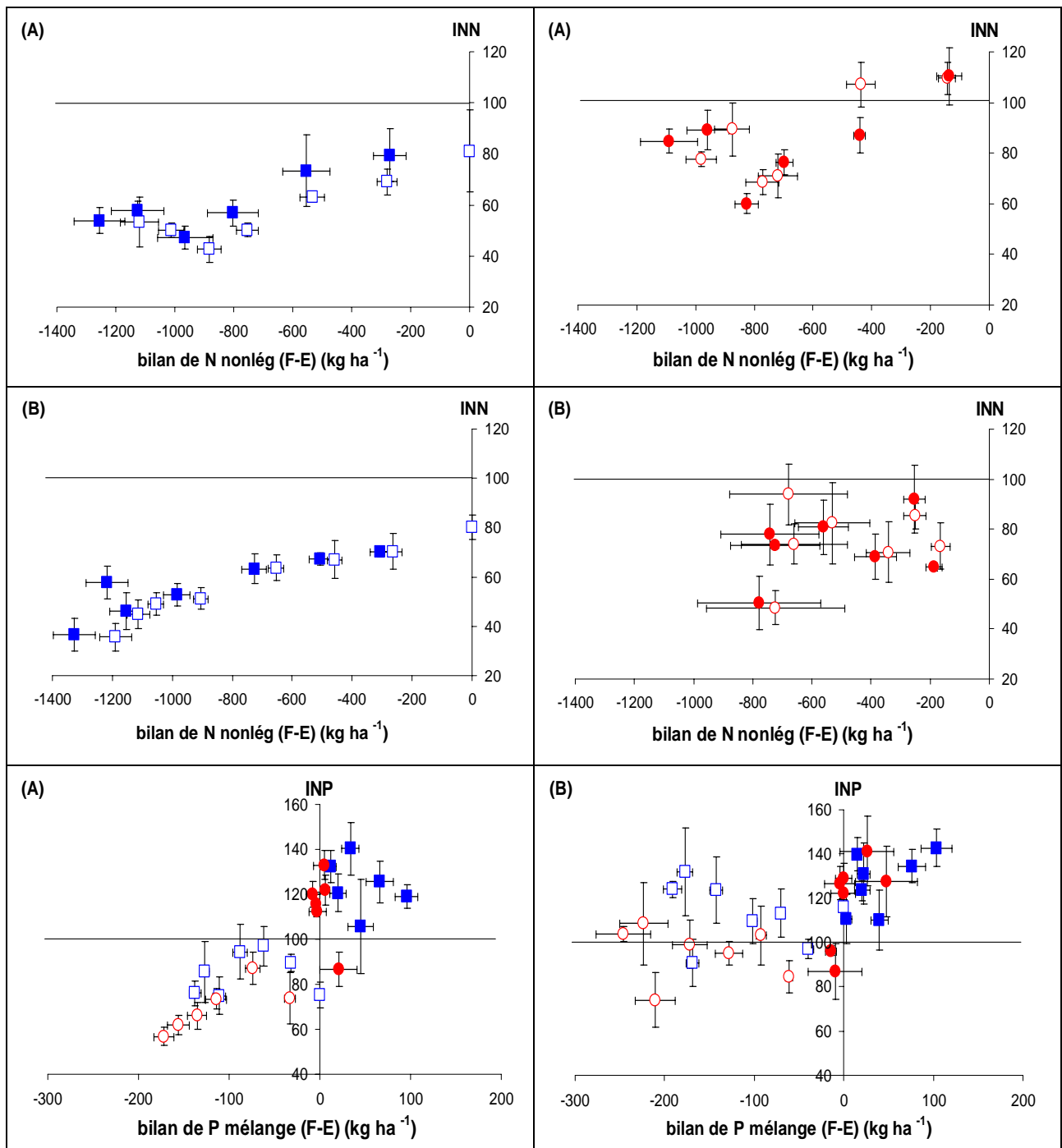
question se pose de savoir dans quelle mesure cette évolution n'est pas à mettre en relation avec les conditions hydriques qui ont prévalu sur les 2 dernières campagnes (2003 et 2004).

En ce qui concerne les indices INP (Figure 4.4.5), on remarque que l'évolution dans le temps est variable selon les régimes de fertilisation et selon les dispositifs (on a représenté les valeurs de bilan de la fraction mélange, en incluant pour les exportations les quantités du P drainé). En ce qui concerne les traitements P_0 (N_0P_0 et N_1P_0), à Ercé on observe une augmentation de l'indice pour les deux premières années de l'essai. Ensuite, on observe que l'INP diminue progressivement lorsque le bilan devient négatif. Cette évolution est plus marquée pour le traitement N_1P_0 où les exportations sont supérieures. A Gramond, on n'observe pas de relation entre les deux variables quel que soit le niveau d'azote. Sur une gamme de bilans comprise entre 0 et -246 kg de P, l'indice oscille entre 74 et 132, sans montrer de tendance particulière.

Pour les traitements P_1 qui correspondent à des régimes d'enrichissement (N_0P_1) ou nul (N_1P_1), on n'observe pas de tendance dans l'évolution des deux variables, sur les deux sites. Il n'y a pas de relation entre la valeur de l'indice et l'augmentation du bilan cumulé.

Sur le dispositif d'Ercé où le niveau de P biodisponible est faible, les indices de nutrition INP mesurés pour les traitements P_0 rendent compte de l'épuisement du niveau des réserves en P biodisponible lorsque le bilan cumulé F-E devient négatif (Thélier–Huché *et al.*, 1996). Au contraire, dans la situation de Gramond, les effets cumulatifs n'ont pas suffisamment diminué le niveau du P biodisponible dans le sol pour que les indices soient sensibles à l'évolution des bilans dans le temps.

Figure 4.4.5 Evolution des indices de nutrition INN, fraction nonlég, et INP fraction mélange, coupe I, en relation avec le bilan cultural (F-E) (\square N_0P_0 ; \blacksquare N_0P_1 ; \circ N_1P_0 ; \bullet N_1P_1) sur le site d'Ercé (A) et de Gramond (B)



III.2 Evolution des indices de nutrition en relation avec le régime hydrique

On a montré précédemment qu'il existe pour nos dispositifs, une relation inverse entre la production totale de biomasse et un indicateur synthétique du régime hydrique à savoir, le nombre de décade avec la RFU=0 sur l'horizon 0–5 cm. Par ailleurs, les résultats présentés dans le paragraphe précédent ont mis en évidence une diminution marquée des indices INN lorsque les bilans minéraux deviennent négatifs. Ce résultat tend à montrer que les INN sont capables de rendre compte de l'épuisement du niveau des réserves en azote sous l'effet de l'évolution des bilans cumulés dans le temps. Cependant la question se pose de savoir dans quelle mesure cette évolution ne dépend pas des conditions hydriques qui ont prévalu sur les 2 dernières campagnes (2003 et 2004).

Par ailleurs, un certain nombre de travaux utilisent les indices de nutrition pour analyser l'influence du régime hydrique sur la croissance d'espèces fourragères en peuplement pur (Lemaire et Denoix, 1987 b) ou de communautés prairiales. Notre objectif est ici de vérifier comment évoluent les indices de nutrition en relation avec les régimes hydriques observés au cours de l'étude et de préciser quel sont les effets respectifs du niveau d'épuisement des réserves d'eau et du stress hydrique, observé notamment en 2003 et 2004, sur l'évolution des indices observée au cours des années successives.

L'analyse des données recueillies pour les INP montre qu'il n'y a pas de relation entre cet indicateur et le nombre de décades avec déficit hydrique pour les deux sites; les données présentées ici concernent uniquement l'évolution de l'INN.

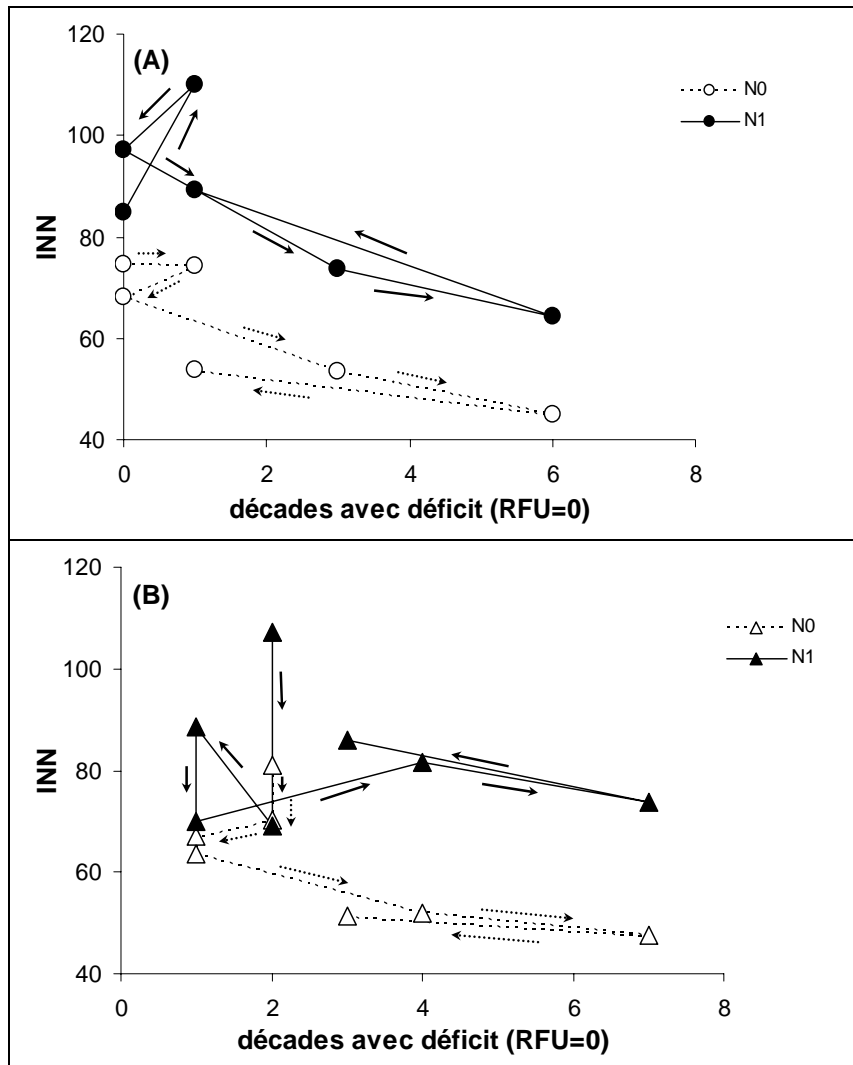
A cet effet, pour les deux sites, on a mis en relation dans la Figure 4.4.6 les indices de nutrition INN de la fraction non lég. (coupe I) avec le nombre de décades avec déficit hydrique (RFU=0) sur la couche 0–5 cm, pour les traitements N_0 et N_1 ; pour le traitement N_0 il s'agit de la moyenne des indices mesurés pour les traitements N_0P_0 et N_0P_1 , pour le traitement N_1 , il s'agit de la moyenne des indices mesurés pour les traitements N_1P_0 et N_1P_1 . On a indiqué, à l'aide de flèches, la chronologie des différentes mesures. Le premier cycle est présenté de préférence au cycle II, car c'est celui qui permet d'avoir la gamme la plus large de régimes hydriques.

Pour les deux dispositifs, le nombre de décades avec déficit entre le 10 mars et la date de première coupe est proche, il varie entre 0 et 6 à Ercé, entre 1 et 7 à Gramond, pour un maximum possible de 7. Pour les deux sites on observe une diminution de l'INN nonlég lorsque le nombre de décade avec déficit augmente, pour les traitements N_1 aussi bien que pour les traitements N_0 . L'indice minimum atteint pour le déficit maximum est inférieur à 50.

En ce qui concerne le traitement N_1 , pour les années avec faible déficit (0 ou 1 décade), les indices mesurés à Ercé restent supérieurs à 80; à Gramond ils sont plus variables, pour 1 décade avec déficit, on a un indice de 70 en 2001, de 90 en 2000. Au maximum de déficit en 2003, sur les deux sites, les indices atteignent des valeurs minimales (INN nonlég=64 à Ercé

et 74 à Gramond); en 2004, année pour laquelle les déficits sont faibles on retrouve, pour les deux dispositifs, des valeurs d'INN correspondant à des niveaux de nutrition N supérieurs à 80; le système présente une certaine réversibilité, le retour de conditions climatiques favorables permet aux parcelles recevant de l'azote de retrouver des niveaux de nutrition azotés non limitants.

Figure 4.4.6 Evolution de l'INN nonlég en relation avec le nombre de décades avec déficit au cours du premier cycle de croissance pour Ercé (A) et Gramond (B)



En ce qui concerne le traitement N₀, les indices sont toujours inférieurs à 80, quel que soit le site ou le nombre de décades avec déficit. L'indice diminue avec le déficit pour atteindre des valeurs très faibles en 2003 (INN=48 à Ercé et 45 à Gramond). Lorsque les niveaux d'alimentation hydrique redeviennent favorables, en 2004, on note une légère augmentation de l'indice qui passe au dessus de 50 (54 à Ercé, 52 à Gramond) mais ne retrouve pas le niveau atteint précédemment pour un niveau de stress identique, l'écart observé est d'environ 15 points d'indice pour Ercé et de 10 points pour Gramond.

La moindre réversibilité de l'indice en régime N_0 , par rapport à ce qui est observé en N_1 , nous amène à considérer que l'évolution des INN avec le temps est le résultat de deux effets additifs: l'épuisement continu du niveau des ressources en N du sol en relation avec les bilans de N et l'effet aléatoire et instantané du climat (les précipitations) qui s'ajoute à l'effet précédent.

PARTIE 5 ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DU PHOSPHORE DANS DES SOLS SOUS PRAIRIE ET DE SON EVOLUTION EN FONCTION DES PRATIQUES DE FERTILISATION

Le sol est un compartiment clé dans le devenir du phosphore. Une part importante du phosphore apporté, quoique très variable suivant les caractéristiques physico-chimiques du sol, réagit avec la phase solide du sol. Son passage vers d'autres compartiments comme l'environnement et la plante dépend grandement de la nature et de l'intensité des réactions qui se produisent à l'interface solide-solution du sol. Ces réactions vont conditionner la mobilité et la biodisponibilité du phosphore du sol. La mobilité désigne la capacité de l'élément à passer entre les phases solide et liquide du sol. Le phosphore biodisponible désigne la fraction du phosphore total susceptible d'être absorbé par les racines des végétaux (Hinsinger *et al.*, 2005 b). Ces dernières prélèvent le phosphore sous forme d'ions phosphates dissous. Mais, comme seule une fraction minime d'ions phosphate se trouvent dans la solution du sol, la très grande majorité du phosphore prélevé a pour origine la phase solide du sol. C'est pourquoi, la notion de biodisponibilité est étroitement liée à celle de mobilité.

Les ions phosphates présents dans la solution de sol peuvent réagir avec des sites situés sur la phase solide du sol suivant plusieurs mécanismes physico-chimiques, des réactions de nature électrostatiques, des réactions d'adsorption, de complexation/décomplexation avec les oxyhydroxides de Fe et d'Al, des réactions chimiques de précipitation/dissolution, de minéralisation/organisation... Dans le contexte des sols cultivés pendant des décennies sous grandes cultures, nombre de travaux (Fardeau et Jappé, 1976; Frossard *et al.*, 1994, Morel et Plenchette, 1994) ont montré que la quantité de phosphore biodisponible du sol peut être assimilée à la somme de la quantité d'ions phosphates dans la solution et de la quantité d'ions phosphates diffusibles, c'est-à-dire susceptible de réapprovisionner la solution sous l'effet du gradient de concentration, créé par l'absorption par les racines des ions phosphates dissous. La différence de concentration entre la surface de la racine, la solution du sol et la phase solide est le moteur d'un transfert d'ions phosphates depuis les zones les plus concentrées (phase solide du sol) vers les moins concentrées (solution et surface de la racine).

Le transfert des ions phosphates à l'interface solide-solution est sous le contrôle d'un ensemble de mécanismes régulant le partage et la distribution des ions phosphates entre les phases solide et liquide du sol. Sa quantification est d'une grande importance parce que ce processus qui caractérise la fraction du phosphore du sol susceptible de participer à l'équilibre solide-solution est l'information première à partir de laquelle on peut déduire une connaissance sur de nombreux processus périphériques comme par exemple:

- le pouvoir tampon du sol vis-à-vis des ions phosphates qui rend compte de la capacité du sol à tamponner les variations de concentration d'ions phosphates dans la solution sous l'effet d'abaissement (absorption par les racines) ou d'augmentation (en cas d'apport d'engrais). Mathématiquement, le pouvoir tampon correspond à la dérivée première de la quantité d'ions phosphates mobiles par rapport à la concentration;
- le pouvoir fixateur de la phase solide du sol vis-à-vis des ions phosphates dans la solution, ou pouvoir de rétention, qui rend compte du partage des ions phosphates entre ces deux phases.

Pour des conditions opératoires données, la dynamique du transfert varie essentiellement avec deux variables: la concentration des ions phosphates dans la solution de sol d'une part, et la durée du transfert d'autre part. Il existe principalement deux approches méthodologiques pour décrire expérimentalement la dynamique des ions phosphates diffusibles. Toutes les deux consistent d'abord à mettre le sol en suspension. On distingue ensuite des expériences par sorption/désorption et des expériences de marquage isotopique des ions phosphates de la solution suivie d'une analyse de la dilution isotopique (Fardeau, 1993; 1996).

Le couplage des deux approches (Morel, 2002) a permis:

1. d'intégrer les effets interactifs et non-linéaires des deux variables dans la mise en équation de la dynamique des ions phosphates diffusibles, et
2. de proposer un formalisme mathématique valide pour de nombreux types de sol.

Des apports croissants de phosphore sont apportés dans des suspensions de sol pour obtenir des niveaux de concentration représentatifs de la gamme des valeurs rencontrées dans les sols agricoles. Après une période de sorption, les suspensions de sol se trouvent dans un état de quasi-équilibre et la concentration ne varie pas significativement pendant plusieurs heures. Cet état stationnaire permet de simuler différents états d'équilibre et de suivre les cinétiques de dilution isotopique associées. Le jeu de données obtenu permet de calculer la quantité brute d'ions phosphates transférés par diffusion à l'interface solide-solution en fonction de la concentration et du temps. Il est utilisé pour établir les paramètres de la fonction cinétique de Freundlich.

Plusieurs études ont souligné l'intérêt de cette approche. En particulier, le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich est indépendant de la durée de sorption (Morel *et al.*, 1996) bien que le jeu de données varie avec la durée de sorption, comprise entre 24 heures et 7 jours, en accord avec les phénomènes d'hystérésis souvent rapportés entre la sorption des ions phosphates et leur désorption. De même, le paramétrage est indépendant du niveau de concentration de l'échantillon de terre (Morel *et al.*, 1994; 1996).

Un objectif premier de ce travail est de montrer que la fonction cinétique de Freundlich est un formalisme mathématique qui permet de rendre compte de la dynamique des ions phosphates

diffusibles dans des sols sous prairies. Puis d'en tester la pertinence pour prédire l'évolution de la concentration dans des expérimentations.

Cette partie est organisée en trois chapitres.

Le premier est consacré à une mise au point méthodologique. Pour modéliser la dynamique des ions phosphates diffusibles, il faut prendre en considération à la fois l'effet de la concentration dans la solution du sol et l'effet du temps. Cela requiert de coupler des expériences de sorption, qui permettent de créer une gamme de concentration dans la solution, suivies d'expériences avec utilisation du traçage isotopique des ions phosphates de la solution marqués par des ions phosphates radioactifs. Malgré tout leur intérêt, ces expériences sont relativement longues, fastidieuses et coûteuses quand il faut les effectuer sur un ensemble conséquent d'échantillons. L'objectif du premier chapitre de cette partie est d'étudier les conditions d'obtention du paramétrage du modèle décrivant la dynamique des ions phosphates diffusibles. Nous avons déterminé à des fins de comparaison:

- d'une part le paramétrage établi pour chaque échantillon prélevé dans les quatre blocs d'un seul traitement du dispositif expérimental d'Ercé;
- et d'autre part, le paramétrage d'un échantillon homogène moyen préparé en regroupant et en mélangeant soigneusement les 4 échantillons parcellaires.

L'objectif opérationnel était de savoir si l'on pouvait largement simplifier les conditions d'obtention du paramétrage du modèle sans modifier l'information. Ce chapitre se présente sous la forme d'un manuscrit est soumis pour publication à la revue «Soil Science».

Le second chapitre traite:

- i) de l'évaluation de la biodisponibilité du phosphore dans les deux dispositifs expérimentaux sous prairie. Cette dernière a été évaluée par la quantité d'ions phosphates dissous et la dynamique associée de la quantité d'ions phosphates diffusibles;
- ii) de son évolution pluriannuelle en fonction des différents régimes de fertilisation azotée et phosphatée à l'origine de bilans de phosphore différenciés;
- iii) de la capacité de la fonction cinétique de Freundlich, établie dans les conditions du laboratoire, à prévoir les évolutions de la concentration dans la solution de sol dans les conditions du champ. Ce travail a fait l'objet d'un article qui a été accepté pour publication le 15 juin dernier et sera publié dans la revue intitulée «Agriculture, Ecosystems and Environment» (Annexe VI).

Dans le chapitre précédent, nous avons supposé sur la base de travaux antérieurs effectués dans des sols cultivés sous grande culture (Morel *et al.*, 1994; Morel *et al.*, 2000), que le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich ne variait pas avec les régimes de fertilisation. Le troisième chapitre de cette partie, porte sur l'étude et l'analyse de l'hypothèse précédente d'invariance du paramétrage avec les différents régimes de fertilisation. L'objectif est donc de déterminer pour chaque traitement NP de fertilisation de chacun des deux

dispositifs, le paramétrage de la dynamique des ions phosphates diffusibles puis de les comparer deux à deux afin de quantifier l'écart de comportement.

Chapitre 1 Influence d'une procédure d'homogénéisation d'échantillons de sol sur la dynamique des ions phosphates diffusibles

Introduction

Pour déterminer le paramétrage de la dynamique des ions phosphates diffusibles en fonction des deux principales variables que sont «la concentration d'équilibre des ions phosphates en solution» (C_p) et «le temps» (t), il est nécessaire de coupler des expériences de sorption avec d'autres faisant appel au traçage isotopique des ions phosphates dissous.

Des travaux antérieurs (Fardeau *et al.*, 1976; Morel and Fardeau, 1991; Morel and Planchette, 1994; Frossard *et al.*, 1994) ont montré qu'une partie de cette information, prise en compte de la seule cinétique pour une concentration d'équilibre fixée, peut être obtenue avec des suspensions de terre ayant un rapport volume sur masse de 10 et préparées en ajoutant de l'eau distillée à la masse de terre. Dans ces conditions opératoires, qui présentent l'avantage d'une mise en œuvre aisée, l'information recherchée est à la fois précise, fiable et particulièrement pertinente. Ainsi, la seule quantification du processus de diffusion dans ces conditions opératoires de laboratoire permet de prévoir la fraction biodisponible du phosphore du sol pour des plantes-test (ray-grass, orge, soja) cultivées en pots de culture sur des sols cultivés depuis des décennies en grande culture.

Plus récemment, des avancées significatives ont été obtenues dans la connaissance de la dynamique des ions phosphates diffusibles en intégrant l'effet des deux variables C_p et t dans sa description mathématique. La fonction cinétique de Freundlich ($P_r = v C_p^w t^P$) est un formalisme qui rend compte des valeurs expérimentales avec précision, valide dans nombre de sols et dont le paramétrage peut être obtenu au laboratoire en couplant des expériences de sorption et de traçage isotopique (Morel, 2002). La paramétrisation de cette fonction ne dépend pas de la durée de la phase de sorption, comprise entre quelques heures et 1 semaine, préalable à l'analyse par dilution isotopique (Morel *et al.*, 1996). De même, les paramètres de la fonction cinétique sont également indépendants des conditions d'obtention de la gamme des valeurs de C_p que ce soit au champ, après plusieurs années voire dizaines d'années de prélèvements culturaux et de fertilisation phosphatée différenciée, ou au laboratoire par des apports croissants de phosphore lors des expériences de sorption (Morel, 2002).

La mise en équation de la dynamique des ions phosphates diffusibles constitue donc un premier niveau de connaissance qui est capital pour comprendre et modéliser à la fois le fonctionnement du système solide-solution du sol et également celui du système sol-plante. La détermination du paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich pour les ions

phosphates diffusibles est possible en couplant des expériences de sorption et de traçage isotopique. Cependant, l'acquisition de cette information sur des séries importantes d'échantillons est lourde en main d'œuvre, fastidieuse et relativement coûteuse. Afin de tenter de restreindre le nombre d'analyses, nous nous sommes posé la question de savoir s'il était possible d'établir le paramétrage sur un seul échantillon «moyen» de sol par traitement ou sur les quatre échantillons individuels prélevés dans chacune des répétitions d'un traitement donné. En d'autres termes, la procédure d'homogénéisation des quatre échantillons individuels en un seul échantillon homogène «moyen» modifie-t-elle la dynamique des ions phosphates diffusibles?

Cette question a fait l'objet d'une étude à caractère méthodologique que nous rapportons dans ce chapitre sous la forme d'un manuscrit qui sera prochainement soumis pour publication à la revue «Soil Science» qui a été complété par le résumé, écrit en français, présenté ci-dessous.

Résumé

Plusieurs échantillons individuels de terre appartenant à un même traitement agronomique sont parfois regroupés et homogénéisés pour obtenir un seul échantillon «moyen» afin de réduire le nombre d'analyses. L'effet d'une procédure d'homogénéisation de différents échantillons de terre sur la dynamique des ions phosphates diffusibles (Pr , mg P kg^{-1}) a été étudié et quantifié. Les ions phosphates diffusibles (Pr) sont ceux susceptibles de participer au maintien de l'équilibre entre les phases liquide et solide du sol sous l'effet du seul gradient de concentration. Des échantillons de terre ont été prélevés (0–5 cm) individuellement dans chaque parcelle d'un même traitement agronomique, répété quatre fois, appartenant à un dispositif expérimental de plein champ sous prairie. Ces échantillons ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm avant d'être enregistrés et stockés. Une procédure d'homogénéisation a été utilisée pour obtenir un seul échantillon moyen à partir des quatre échantillons individuels. Elle consiste à regrouper dans un pot plastique la même masse de terre de chaque échantillon en utilisant une procédure normalisée de division de la masse initiale de terre à l'aide de la méthode des quadrants. Ensuite, deux billes d'agate sont introduites dans le pot plastique qui est mis à agiter sur une roue de Boichot pendant 16 h.

La dynamique des ions phosphates diffusibles en fonction de la concentration d'équilibre des ions phosphates dans la solution (C_p , mg P L^{-1}) et du temps (t , min) a été paramétrée par la fonction cinétique de Freundlich ($Pr = \nu C_p^w t^p$) pour les quatre échantillons individuels ainsi que l'échantillon «moyen» homogénéisé. Les valeurs expérimentales ont été obtenues en réalisant des expériences de sorption des ions phosphates couplées à des analyses par traçage et dilution isotopique. La procédure d'homogénéisation modifie systématiquement le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich, principalement le paramètre ν qui rend compte des réactions immédiates des ions phosphates avec la phase solide du sol. La valeur de Pr est supérieure dans l'échantillon de terre homogénéisé avec un écart relatif compris entre -5% et +80% suivant les valeurs de C_p et t . La procédure d'homogénéisation est très probablement à l'origine d'une réduction granulométrique partielle, c'est-à-dire d'une

diminution de la taille des particules, qui s'accompagne d'un accroissement de la surface spécifique et du nombre de sites de réactions des ions phosphates avec la phase solide. En conclusion, la procédure testée de préparation d'un échantillon homogène et «moyen» de terre doit être évitée autant que possible. Il est recommandé d'analyser chaque échantillon individuellement pour ne pas biaiser l'information recherchée.

Ce manuscrit est actuellement en relecture pour corrections de l'anglais. Il sera ensuite soumis pour publication à la revue «Soil Science».

EFFECT OF SOIL HOMOGENIZATION ON THE PARAMETERIZATION OF THE SOIL DIFFUSIVE PHOSPHORUS DYNAMIC

C. Stroia, C. Jouany, and C. Morel

Corresponding author: C. Morel

Institut National de la Recherche Agronomique, UMR ARCHE, BP 27, 31126 Castanet-Tolosan, France. Institut National de la Recherche Agronomique, UMR Transfert sol-plante et cycle des éléments minéraux dans les écosystèmes cultivés, BP 81, 33883 Villenave d'Ornon cedex, France

Key words: plant-availability, parameterization, modeling, kinetic Freundlich equation, Q/I relationships

Summary

Individual soil samples of a given fertilization treatment applied in field experiments are sometime homogenized for laboratory research convenience. The effect of a procedure of soil homogenization on the dynamic of diffusive phosphate ions (P) in soils, the soil P fraction that can equilibrate solution under a gradient of ionic P concentration, is poorly studied. We examined the change in the parameterization of the kinetic Freundlich equation, which is a function which account for the interactive effects of time (t , min) and soil solution P (C_p , mg P L⁻¹) on the gross (P_r , mg P kg⁻¹) amounts of diffusive soil P: $P_r = vC_p^w t^p$ with v , w and p are fitted parameters. A common procedure was used to prepare a single homogenized soil sample from four individual soil samples taken up from each block of the same P treatment of a grassland experiment. After air-drying and sieving (2 mm) a fraction of each individual soil sample was grouped and mixed end-over-end for 16 h to get a single homogenized soil sample. The parameterization was determined for all individual and homogenized soil samples by combining a sorption experiment with a ³²P-labeling and dilution procedure in soil suspensions at steady state. The homogenization procedure systematically changes the parameterization of the kinetic Freundlich equation, especially the v parameter which characterizes the immediate reactions of P ions with soil solid phase. The probable breakdown of soil aggregates during the homogenization procedure creates new surfaces on which P ions can instantaneously react. Such a procedure should be avoided since it leads to important and variable impact on the dynamic of diffusive soil P. We therefore recommended determining kinetic Freundlich parameterization on each individual soil sample.

Predicting the rate at which orthophosphates (P) ions are released from soil solid phase to solution is essential for both agronomic and environmental purposes. Among processes that can control the replenishment of P ions concentration in soil solution, a major one is the diffusion process. The diffusive soil P is defined as P ions that can move between solid and liquid phases of soil under a gradient of ionic P concentration due either to roots absorption or P applications. Mainly, two experimental approaches have been developed to assess the dynamic of the diffusive soil P. One is the sorption/desorption experiments (Barrow, 1978; Barrow, 1979; Schneider *et al.*, 2003) which gives the net amount (variation) of P ions that can participate to maintain the soil solution at a given equilibrium level (the concentration for which sorption equal to desorption). Another consists in determining the gross (absolute) amount of P ions in soil suspension at steady state (to mimic equilibrium) using the radioisotopic labeling of P ions and then to determine the kinetic of isotopic dilution for short periods (Fardeau, 1996).

A large consensus exists in the literature on the two main variables that strongly influence the dynamic of the diffusive soil P. For given operational conditions, net and gross amounts of diffusive P highly varied with time and soil solution P. Several models have been proposed to describe either the kinetic of diffusive soil P at a given soil solution P concentration or the effect of the gradient of concentration after a defined period of sorption/desorption. Only few integrated both variables on the diffusive soil P dynamic. One simple equation, called the kinetic Freundlich function, proved to be successful since it accurately fitted experimental data set on the net and gross amounts of diffusive P for soils and minerals over long periods and relevant range of P ions concentration in soil solution (Barrow, 1979; Chardon and Blaauw, 1998; Morel *et al.*, 2000). For example, the gross amount of diffusive soil P (Pr , mg P kg⁻¹) is described by the following equation:

$$Pr = vCp^w t^p \quad (1)$$

where v , w and p are fitted parameters. The kinetic Freundlich equation accounted for both immediate and slow reactions of ionic P with the soil solid phase. Rapid reactions are associated to surface sites onto the soil solid phase. The mechanisms which drive the time-dependent reactions are still debating; they are often attributed to heterogeneities of soil surfaces, to diffusion through the soil porosity and the soil solid state, possibly followed by precipitation and adsorption inside aggregates (Koopmans, 2004). For both experimental approaches, this mathematical function has been successfully used to accurately fit sets of experimental data for soils and minerals (Torrent, 1997). It proved to be highly efficient to fit net amount of P transferred in sorption-desorption experiments (Barrow, 1989; Chardon and Blaauw, 1998; Schneider *et al.*, 2003). However, one important limitation of the sorption-desorption experiences is that the parameterization of the kinetic Freundlich equation describes the change in the content of sorbed and desorbed P for a single equilibrium P concentration (the concentration for which sorption equals desorption). This is an important disadvantage because parameters depend on the equilibrium P concentration rendering the information of very limited utilization. To get a generalized description of the dynamic of the diffusive soil P, it is necessary to account for the effect not only of time but also of different

equilibrium levels. In order to parameterize Eq. (1), we proposed to combine both sorption experiences followed by a subsequent isotopic dilution analysis for short periods in soil suspensions at different steady state in soil solution P to mimic increasing levels of soil solution equilibration (Morel, 2002). This approach was successfully used for cropped soils (Morel *et al.*, 1994; 2000), grasslands soils (Stroia *et al.*, 2007), fluvial sediments (Némery *et al.*, 2005), various materials to treat wastewaters (Kvarnström *et al.*, 2004). This procedure has been shown to accurately predict resin-desorbable P (Schneider and Morel, 2000). Also, it allowed us to model and simulate the time course of the soil solution P concentration over 29 years of experimentation of maize cultivation at three annual rates of fertilization (Morel *et al.*, 2004). The parameterization of the kinetic Freundlich function did not vary with periods of sorption (Morel *et al.*, 1996) and also with fertilization and cultivation (Morel *et al.*, 1994; Morel, 2000).

The association of sorption-desorption and isotopic labeling techniques are tedious and time consuming. So, we studied the possibility to run these procedures on a single “averaged” soil sample obtained by homogenizing several samples collected from different blocks of the same treatment instead of to run it on each individual soil sample. Our objectives were therefore (i) to sample individual soils in the different blocks of a given P treatment in a field experiment; (ii) to prepare an “averaged” soil sample from these different individual samples using a procedure of soil homogenization; (iii) to parameterize the kinetic Freundlich equation for all individual and homogenized soils; and (iv) to quantitatively analyze the effects of the procedure of soil homogenization on the dynamic of the diffusive soil P. The study was conducted on soil samples collected from a long term trial set on grassland in Pyrenees (Stroia *et al.*, 2007).

MATERIALS AND METHODS

Modeling the dynamic of diffusive soil P

Sorption and isotopic dilution experiments

The gross amount of diffusive P ions that equilibrates P ions in solution was determined as a function of both soil solution P concentration and time. This was performed in two steps by coupling a sorption experiment to an isotopic labeling and dilution analysis. The sorption step, created a range of solution P concentration in suspended soil; then, after reaching a steady-state for several hours, i.e. the P influx and P outflux in soil solution are equal and reverse, and mimicked different equilibriums between the solid and liquid phases of the soil suspension. Then we applied the isotopic labeling of P ions into solution and the subsequent isotopic dilution analysis (Frossard *et al.*, 1995; Fardeau, 1996).

The isotopic labeling of P ions in the solution of pre-equilibrated soil suspension was achieved by introducing a known amount of ^{32}P as phosphate ions into the solution. The isotopic tracer is uniformly and instantaneously dispersed. When the amount R of carrier-free ^{32}P ions radioactivity (R is generally 10^5 fold smaller than the amount of unlabeled P ions in solution (P_w)) is introduced in pre-equilibrated soil suspensions, P_w was not disturbed. In such a steady-state situation, the rate of P desorption from the soil solid phase to solution is

equal to the rate of P sorption onto the solid phase. Thereby, it is possible to measure the amount of unlabeled soil P, newly transferred to solution, by determining the P_w value and the ratio of radioactive to the total amount of P ions in the solution, called the isotopic composition ratio (IC). The total amount (E) of P ions in which R is diluted, includes both P_w and the gross amount (P_r) of P ions transferred between solid and liquid phases of soil in suspension (Hamon *et al.*, 2002). By definition, all fractions of E have the same IC, giving:

$$IC = \frac{R}{E} = \frac{r}{P_w} = \frac{R - r}{P_r} \quad [2]$$

where r/P_w is the IC ratio of P_w , and r is the radioactivity remaining in solution at time t. The P_r value was calculated as follows:

$$P_r = P_w \frac{R - r}{r} = P_w \left(\frac{1}{(r/R)} - 1 \right) \quad [3]$$

For individual and homogenized soil samples, five different amounts of P (0, 10, 20, 50 and 100 $\mu\text{g P}$) were added as KH_2PO_4 to 1 g of suspended soil in (10-0.1-0.05) ml distilled water to create a range of phosphate concentration in solution in soil suspensions having a final volume-to-mass ratio of 10. All suspensions received 0.05 ml of biocide and were gently shaken on a shaking table for 40 h to reach a steady state during the subsequent isotopic dilution kinetic. On hundred ml of carrier-free ^{32}P ions (R) was introduced into the soil suspension at time equal to zero. Approximately 2.5 ml of soil suspension were sampled with a plastic syringe after 4, 40 and 400 minutes and immediately filtered through 0.2- μm membrane filters (Minisart, Sartorius). In parallel, the same procedure was carried out in distilled water only (without soil) to determine R. The molybdate reactive P (C_p) in filtrated soil solution was determined using the malachite green colorimetric method (Veldhoven and Mannaerts, 1987). The r and R were counted altogether using a liquid scintillation cocktail within a few minutes and the isotopic dilution ratio (r/R) was calculated. The counter was Packard TR 1100. The r/R and C_p values were determined in all P-amended suspensions, making a total of 150 values for each variable: (2 sampling dates of soils) \times (4 soil samples from individual plot + one homogenized soil sample) \times (5 P rates) \times (3 times of isotopic dilution).

Statistical analyses

All statistical analyses were carried out with Statistical Analysis Software (SAS Institute Inc., 1995). The P_r (mg P kg^{-1}) values were described as a function of C_p (mg P L^{-1}) and t (min) using the Eq. (1). For all soils, the standard deviation and estimate of the v , w , and p parameters of the Eq. (1) and other associated statistics were determined using the maximum likelihood method which is a non-linear parameter optimization that minimizes the residual sum of squares (procedure NLIN). Per sampling date, a total of 60 observations was available per sampling date on individual soil samples: (4 blocks) \times (5 rates of added P) \times (3 times). A set

of fifteen data was available for each homogenized soil. To statistically compare the (v, w, p) parameters between individual and homogenized soils, we calculated the following F-ratio:

$$F - \text{ratio} = \frac{(rSS_{(1+2)} - (rSS_1 + rSS_2))/3}{(rSS_1 + rSS_2)/((60 - 3) + (15 - 3))} \quad [4]$$

where $rSS_{(1+2)}$ is the residual sum of squares of all Pr values grouping all data sets for individual and homogenized soil samples; rSS_1 is the residual sum of squares of Pr data obtained for the four individual soil samples; rSS_2 is the residual sum of squares of Pr data obtained for the homogenized soil sample. The probability level attached to the F-ratio was calculated from the F distribution with 3 and 69 degrees of freedom. The statistical comparison was performed for each date of sampling.

Soil samples

The grassland experiment has been located since 1999 close to the village of Ercé in the French Pyrenees (0° East, 43° North; elevation 660 m asl; mean annual air temperature, 12.7 °C; mean annual rainfall, 1200 mm). The experiment was intended to study the effects over time of N and P fertilization and frequent defoliation on soil fertility and changes in the vegetation. It had a 2×2 factorial design with two rates of P and N, making 4 treatments denoted N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 and N_1P_1 , where $N_0 = 0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$; $P_0 = 0 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$; $N_1 = 160 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$; $P_1 = 50 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$. The plots were arranged in four randomized blocks. Further details on the experiment can be found in Stroia *et al.* (2007).

The soil is a deep and well-drained Luvisol developed on alluvium with loam topsoil (0-5 cm). The 4 soils of the four repetition plots of the N_1P_1 treatment were sampled in February and December 2004. One soil sample, consisting of a mixture of 10 soil cores, was taken from the 0-5 cm layer. The 8 individual soil samples were air-dried, sieved (2-mm) and stored under ambient temperature. For both dates, a homogenized soil sample was prepared by putting equal weights (about 150 g) of each individual soil sample taken up the four blocks in a plastic pot of 1:l. This subsample was obtained by the quarter methods as follows: the total mass of soil is put in cone-shaped pile on a plane surface and then flattened with a plate with a circular move. The girdle cake of soil is then divided in 4 equal fractions. One is taken and mixed with the three other fractions obtained from each individual soils. Two agate balls are added in the plastic pot before mixing it for 16 h (overnight period) on an orbital shaker (100 rpm). Finally, two homogenized soil samples are obtained, one corresponds to the date of sampling of February 2004, the other to December 2004.

The main physico-chemical characteristics of the four soil samples collected in February 2004 were determined by the 'Laboratoire d'Analyses des Sols' of the National Institute for Agronomic Research (INRA, 62000 Arras, France) using French standards (Afnor, 1994). The methods of characterization are briefly presented below. For detailed descriptions, the reader is referred to the Afnor publication and the normative reference (Afnor, 1994). The soil pH value was determined in a water soil suspension with a mass-to-volume ratio of 1:2.5 (NF ISO 10390); the organic C content by oxidation with potassium dichromate and sulphuric acid (NF ISO 14235); the total organic nitrogen content by Kjeldahl method (NF ISO 11261), the total soil P content by wet-digestion by HF and HClO_4 after calcination at 450°C (NF X 31-

147); the extractable P by the sodium bicarbonate reagent (NF ISO 11263); the cation exchange capacity with the cobaltihexamine method (Orsini and Rémy, 1976), the oxalate-extractable Al and Fe was determined according to McKeague and Day (1966).

RESULTS AND DISCUSSION

The main physico-chemical characteristics of the four individual soils taken up in February 2004 from the four blocks of the same treatment are shown in Table 5.1.1. These soils exhibited features characteristic of permanent grasslands, with high organic matter and N contents. The topsoil is a silty loam with a bulk density of 0.965 t m^{-3} . The total P content is in average $2248 \text{ mg P kg}^{-1}$ making a total amount of P present in the 0-5 cm layer of $1084 \text{ kg P ha}^{-1}$. Only a small part, about 2 percents of the total P content, is extracted by the Olsen method. The acid ammonium oxalate reagent is a widely used extractant for both organically associated Fe and Al and inorganic Fe and Al hydrous oxides The Ercé soil exhibits relatively high contents.

Tableau 5.1.1 Physical and chemical properties of the 0–5cm layer of individual soils collected in February 2004

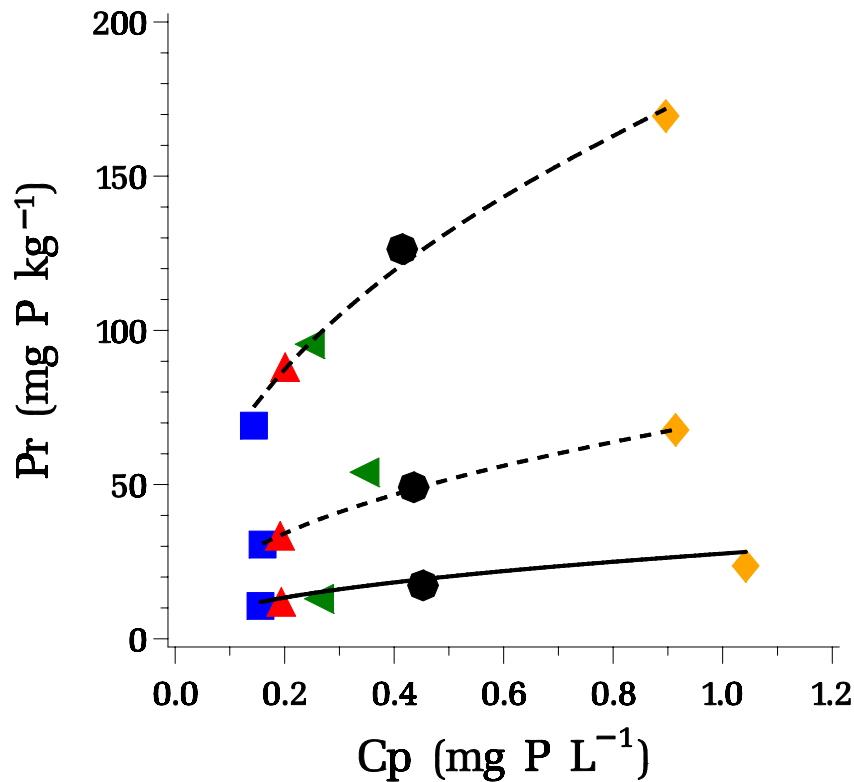
Block		1	2	3	4
Clay	g kg^{-1}	245	224	233	243
Fine silt	g kg^{-1}	285	285	282	277
Coarse silt	g kg^{-1}	228	239	230	238
Fine sand	g kg^{-1}	150	161	147	155
Coarse sand	g kg^{-1}	92	91	108	87
pH, water		6.03	5.94	5.91	5.82
Organic C	g kg^{-1}	56.1	59.1	53.6	59.9
Organic N	g kg^{-1}	5.05	5.28	4.86	5.37
Total P (P)	mg kg^{-1}	2240	2284	2231	2227
Olsen P (P)	mg kg^{-1}	42	48	45	45
CEC	cmol+ kg^{-1}	13.7			
Exch Ca	g kg^{-1}	9.33			
Exch Na	g kg^{-1}	0.13			
Exch Mg	g kg^{-1}	0.76			
Exch K	g kg^{-1}	2.5			
Oxalate-extractable Al	g kg^{-1}	11.5	11.5	11.4	11.2
Oxalate-extractable Fe	g kg^{-1}	8.84	8.37	8.90	7.83
Cdb-extractable Al	g kg^{-1}	8.30	8.28	7.88	7.93
Cdb-extractable Fe	g kg^{-1}	25.8	23.8	22.2	23.4

Cdb: citrate-dithionite-bicarbonate

Modeling diffusive soil P

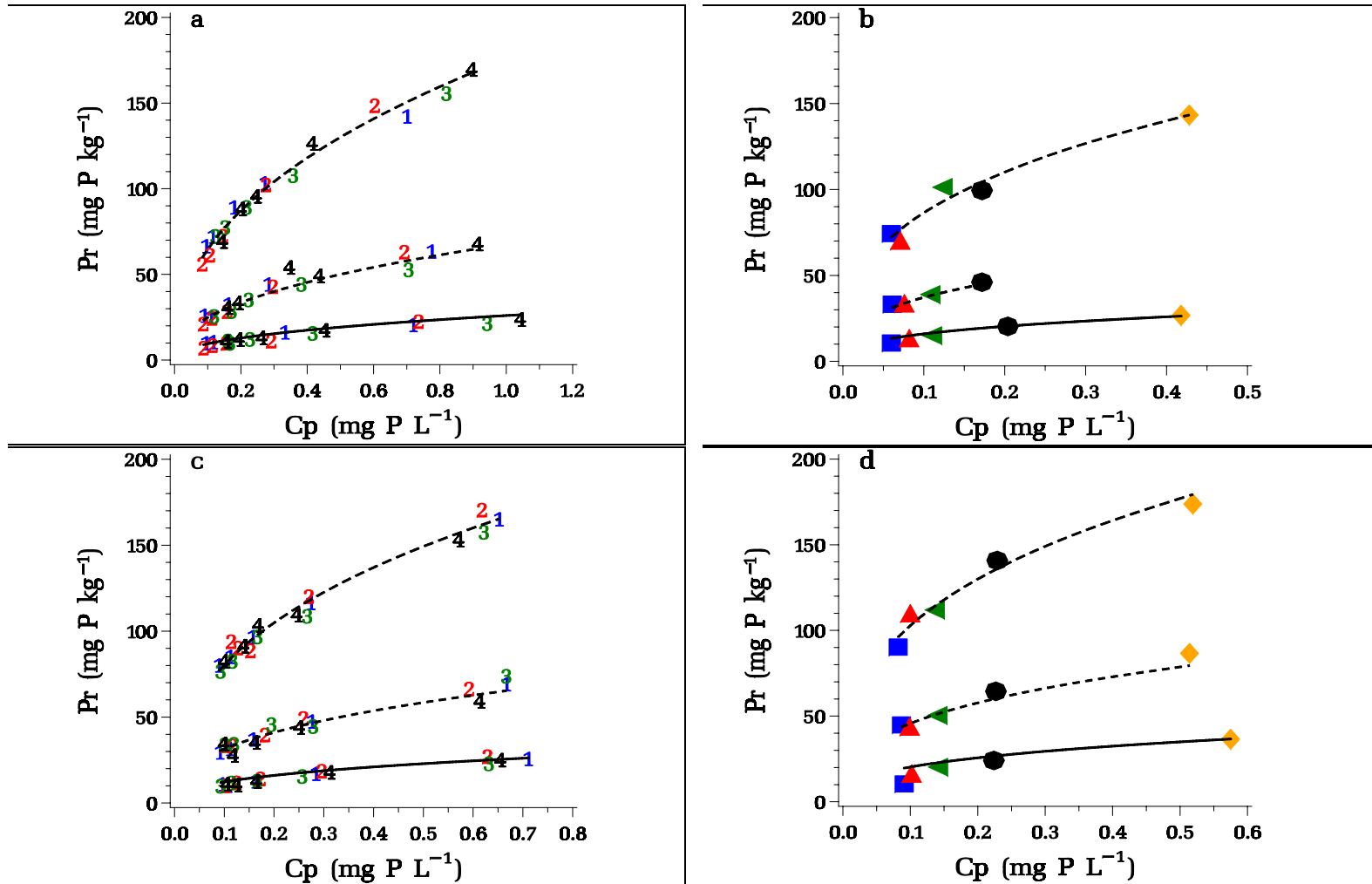
The Figure 5.1.1 is a typical illustration of the procedure used to model the dynamic of the gross amount (Pr , mg P kg^{-1}) of diffusive soil P as a function of both soil solution P concentration (C_p , mg P L^{-1}) and elapsed time (t) of isotopic dilution. We only presented in detail one data set obtained for the individual soil sample taken up in December 2004 from the block 1 of N_1P_1 treatment. Similar data sets are obtained for all other individual and homogenized soil samples taken up either in February or December 2004 (Figure 5.1.2).

Figure 5.1.1 Illustration of the procedure used to determine the set of experimental values of the gross amount (Pr , mg P kg^{-1}) of diffusive soil P as a function of both soil solution P concentration (C_p , mg P L^{-1}) and elapsed time (t) of isotopic dilution for a given soil (block 1 of the December 2004 sampling). The C_p range was obtained by adding 0, 20 50, 100 and 200 mg P/kg soil and equilibrating soil suspensions for 40 h. The periods of isotopic dilution were 4, 40 and 400 minutes. Symbol: experimental values. Lines: regressed values by the kinetic Freundlich function



A given data set has 15 experimental observations of Pr , calculated with Eq. (3), which correspond to the 5 rates of P applied to each soil combined with 3 periods of isotopic dilution (4, 40, 400 min). The C_p values which ranged approximately from 0.1 to 1 mg P L^{-1} , are representative of levels encountered in many agricultural soils. The C_p did not change significantly with the isotopic dilution periods while the Pr values widely vary with time at a given C_p level. Thus, the Pr value was 10.7 mg P kg^{-1} after 4 min when the C_p value is 0.16 mg P L^{-1} , and 170 mg P kg^{-1} after 400 min when the C_p value is 0.90 mg P L^{-1} .

Figure 5.1.2 Dynamics of the gross amount (Pr , mg P kg^{-1}) of diffusive soil P as a function of both soil solution P concentration (C_p , mg P L^{-1}) and elapsed time (t) of isotopic dilution for the four individual soil samples (a and c) and the homogenized (b and d) soil taken up in February (a and b) and December 2004 (c and d). Numbers and symbols denote the experimental observations. The numbers correspond to the block factor. For all soil samples, increasing C_p values were obtained by adding increasing rates of P. Full and dash lines represent the calculated Pr values after 4, 40 and 400 minutes and the corresponding C_p values by means of the kinetic Freundlich equation of Table 5.1.1



The 15 experimental observations, obtained for a given soil sample, were fitted to the kinetic Freundlich (Eq. 1). As usual, our results showed that the experimental Pr values fitted very closely to the Freundlich equation. It confirmed its ability to accurately integrate both time and C_p effects on the gross transfer of P ions at the solid-to-solution interface of suspended soils.

Comparison of the parameterization of diffusive soil P

The measured and fitted Pr values are represented as a function of t and C_p in Fig. 5.1.2a and 5.1.2c for the four individual soil samples taken up in February and December 2004, respectively. The Figure 5.1.2b and 5.1.2d showed the Pr values vs. C_p and t for the homogenized soils derived from the individual ones taken up in February and December 2004, respectively. The parameterization of the kinetic Freundlich equation is presented in Table 2 for all individual and homogenized soil samples. All Eqs describe highly significantly ($Prob < 0.0001$) and accurately the relationships between Pr and C_p and time. The proportions of variance (r^2) of Pr accounted for are all greater to 0.99. The high ability of the kinetic Freundlich to account for both time and C_p effects on the gross transfer of P ions is in accordance with several works done on fertilized and cultivated soils under continuous annual crops (Morel *et al.*, 2000), on grassland soils (Stroia *et al.*, 2007), fluvial sediments (Némery *et al.*, 2004) and filtrate sediments used to treat wastewater in constructed subsurface-flow wetlands (Kvarnström *et al.*, 2004).

The parameterization of the kinetic Freundlich equation was also determined gathering the data sets of the four individual soil samples for each date of sampling. It was statistically compared to the parameterization of the kinetic Freundlich equation determined on the corresponding homogenized sample. The statistical comparison was performed for each date of sampling by the calculation of F ratio Eq. (4) from data presented in Table 5.1.2. The (v , w , p) parameters differed significantly ($P < 0.0001$) between individual and homogenized soils for the two dates of sampling. For both dates, the estimate of v -parameter, which is the gross amount of ionic P that diffuses in 1 minute when the C_p value is 1 mg P L^{-1} , significantly increased for homogenized soil, +48% and +60% for February 2004 and December 2004, respectively. To deeply analyze the effect of the soil homogenization procedure on the dynamic of diffusive P, we calculate (Fig. 5.1.3) the relative change of Pr using the following equation:

$$\Delta Pr\% = (Pr(\text{homogenized soil}) - Pr(4 \text{ individual soils})) * 100 / Pr(4 \text{ individual soils}) \quad (5)$$

The different $\Delta Pr\%$ values were obtained considering the parameters of the kinetic Freundlich equations presented in Table 5.1.2, a range of C_p values comprised between 0.1 to 1 mg P L^{-1} and an increment of 0.1 , and the following timescales: 1, 10, 100, 1000 and 10000 minutes (almost one week). The data were analysed considering that if the $\Delta Pr\%$ values are close to zero for all C_p and t , it means that the procedure of homogenization has no important effect on the soil diffusive P dynamics. If the $\Delta Pr\%$ values are positive or negative, we consider that the procedure of homogenization strongly affects the Pr values and therefore P dynamics.

For the two dates of sampling, the patterns of the $\Delta Pr\%$ values vs. C_p and t are very similar (Fig. 5.1.3). The $\Delta Pr\%$ values vary between -6% to +85% for the different scenarios of C_p and t . For a given period, the $\Delta Pr\%$ values only slightly decreased when C_p increases by 10. By contrast, the effect of time is more pronounced. Every time the period of diffusion increases by 10, the increase of $\Delta Pr\%$ values approximately reaches 20%.

Tableau 5.1.2 Statistics of the soil solution in unamended soil (C_{p0}) and of the parameter estimates of the kinetic Freundlich function ($Pr=vC_p^w t^p$) for individual and homogenized soil samples taken up at two dates. In parentheses, the standard error

Soil sample designation	C_{p0} , mg P/L	v	w	p	R^2
Date of sampling: February 2004					
Block I	nd	15.71 (1.32)	0.45 (0.02)	0.41 (0.01)	0.993
Block II	nd	15.49 (0.73)	0.51 (0.01)	0.42 (0.01)	0.998
Block III	nd	14.88 (0.89)	0.38 (0.01)	0.40 (0.01)	0.997
Block IV	nd	12.44 (0.42)	0.41 (0.01)	0.43 (0.01)	0.999
Grouping blocks I+II+III+IV	nd	14.62 (0.63)	0.44 (0.01)	0.41 (0.01)	0.992
Homogenized I+II+III+IV	0.060 (0.001)	21.47 (2.17)	0.35 (0.02)	0.37 (0.02)	0.992
Date of sampling: December 2004					
Block I	0.101 (0.003)	14.54 (0.95)	0.36 (0.02)	0.43 (0.01)	0.997
Block II	0.107 (0.006)	17.99 (1.40)	0.41 (0.02)	0.41 (0.01)	0.995
Block III	0.092 (0.004)	16.76 (0.73)	0.38 (0.01)	0.41 (0.01)	0.992
Block IV	0.096 (0.005)	18.77 (1.46)	0.39 (0.02)	0.39 (0.01)	0.998
Grouping I+II+III+IV	0.099 (0.007)	17.00 (0.65)	0.38 (0.01)	0.41 (0.01)	0.994
Homogenized I+II+III+IV	0.087 (0.004)	27.12 (2.37)	0.34 (0.02)	0.35 (0.01)	0.990

Figure 5.1.3 Relative change of Pr vs. Cp and t after homogenizing four individual soil samples taken up in February 2004 (a) and December 2004 (b). Superimposed joined symbols correspond to 1, 10, 100, 1000 and 10000 minutes. For a given time, the step of increase in Cp was 0.1

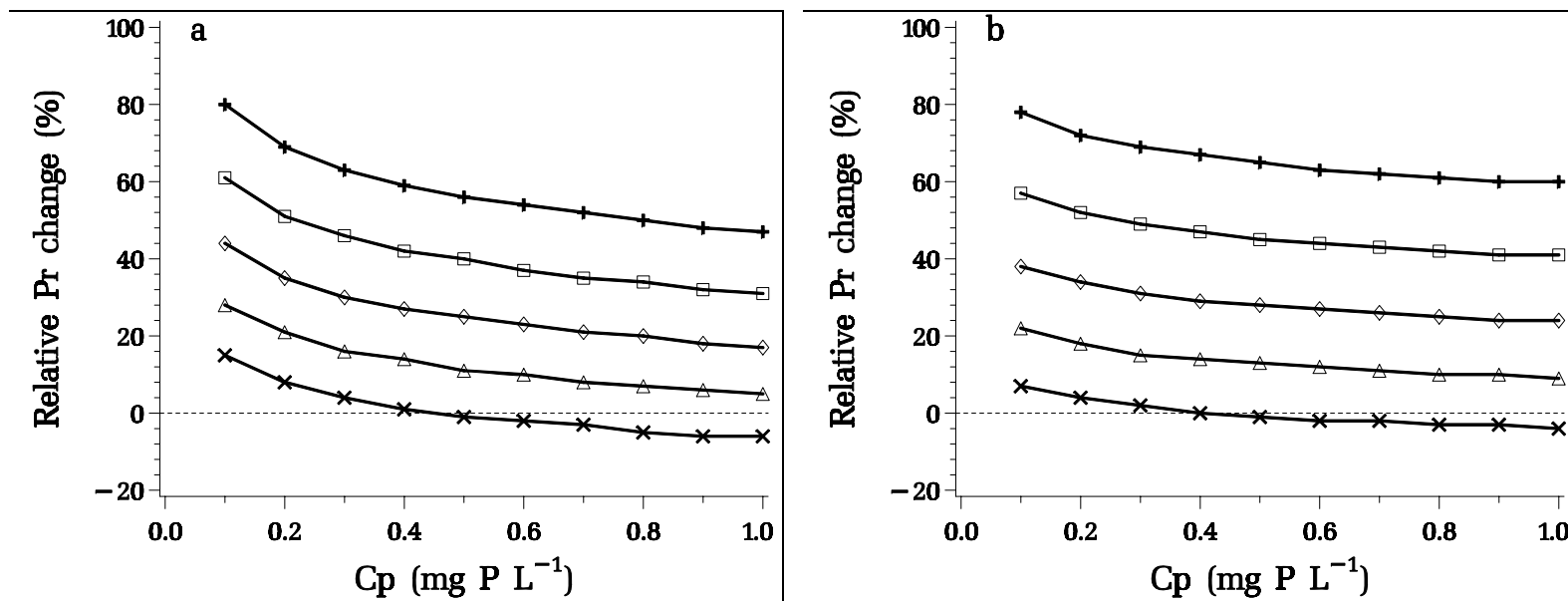


Tableau 5.1. 3 Statistical comparison of individual samples against homogenized sample for the two dates of soil sampling

Soil	Obs.	tSS	rSS	Ratio	Prob.
Date of sampling: February 2004					
Four individual samples grouped	60	253697	759.6		
Homogenized sample	14	58704	157.2		
Grouping all	74	312401	3391		
Statistical comparison				61.2	<0.0001
Date of sampling: December 2004					
Four individual samples grouped	60	298193	695		
Homogenized sample	15	103726	333		
Grouping all	75	401918	4876		
Statistical comparison				86.1	<0.0001

Obs.: Number of experimental observations; tSS: total sum of squares; rSS: residual sum of squares; Prob.: probability level of statistical significance.

Our results show that a common procedure of soil homogenization had a great effect on the dynamic of diffusive soil P. Both immediate and slow reactions are affected. The resulting effect is a significant increase in the gross amount of diffusive soil P which varies with the soil solution P and time. As a logical consequence, the equilibrium P concentration (no net sorption or desorption) of the homogenized soils is slightly lower than that of individual soil samples. The larger $\Delta P_r\%$ values found after homogenization indicate increased sorption affinity for P in the homogenized soils, in comparison with the individual soils. Our purpose was to quantify the impact of the procedure of soil homogenization. So, we did not get an insight into modifications of other physico-chemical properties of soils. However, according to the literature relative to the effect of soil preparation, we can suggest one main assumption to explain our results. The increase in P sorption was due to an increase in the specific surface of soils due to desegregation as well as deterioration of organic matter. It is well known that the surface of soil particles is inversely proportional to its dimension. The desegregation which consists to decrease the size of soil particles induced an increase in its specific surface. Even if, we used a relatively gentle procedure of homogenization compare to others usual physical procedures of soil preparation, it is very likely that the overnight agitation with agate balls was sufficient to cause partial soil desegregation and a partial destruction of the coating of organic matter on soil aggregates. Several studies based on sorption experiences showed that this process explained the effect of soil drying (Bartlett and James, 1991), soil freezing (Peltovuori and Soenne, 2005) on the dynamic of diffusive soil P. The number of reactions sites between ionic P in solution and the soil solid phase increase both by the surface and the number of sites per unit of soil surface. It can therefore be assumed that the effect of the homogenization procedure should depend on soil properties.

In conclusion, the studied procedure of homogenization of individual soil samples to get a single “averaged” soil sample should be avoided since it leads to important and variable impact on the dynamic of diffusive soil P. We therefore recommended determining kinetic Freundlich parameterization on each individual soil sample.

REFERENCES

- Afnor, 1994. Qualité des sols, vol. 1. Recueil de normes. Afnor, La défense, Paris.
- Barrow, N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29, 447-462.
- Barrow, N.J., 1979. The description of desorption of phosphate from soil. *J. Soil Sci.* 30, 259-270.
- Bartlett, R. and James B., 1991. Studying dried, stored soil samples – some pitfalls. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44, 721-724.
- Chardon, W.J., Blaauw, D., 1998. Kinetic Freundlich equation applied to soils with high residual phosphorus content. *Soil Sci.* 169, 30-35.

Fardeau J.C., 1996. Dynamics of phosphate in soils. An isotopic outlook. *Fert. Res.* 45, 101-109.

Frossard , E., Brossard, M., Hedley, M.J. and Metherell A., 1995. Reactions controlling the cycling of P in soils. pp. 107-137. In: phosphorus in the global environment. Transfers, cycles and management. Ed. H. Tiessen SCOPE 54. John Wiley and Sons, New-York.

Hamon, R.E., Bertrand I., McLaughlin, M.J., 2002. Use and abuse of isotopic exchange data in soil chemistry. *Aust. J. Soil Res.* 40, 1371-1381.

Koopmans G.F., 2004. Characterization, desorption, and mining of phosphorus in noncalcareous sandy soils. Doctoral thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 168p. ISBN 90-8504-008-6.

Kvarnström, E., Morel, C., Krogstad, T., 2004. Plant-availability of phosphorus in filter substrates derived from small-scale wastewater treatment systems. *Ecol. Eng.* 22, 1-15.

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

Morel, C., 2002. Caractérisation de la phytodisponibilité du Phosphore du sol par la modélisation du transfert des ions phosphates entre le sol et la solution. Mémoire d'HDR, INPL Nancy, 80 pp

Morel C., Fardeau J.C. 1991. Phosphorus bioavailability of fertilizers: a predictive laboratory method for its evaluation. *Fert. Res.* 28:1-9.

Morel, C., Tiessen, H., Moir, J.O., Stewart, J.W.B., 1994. Phosphorus transformations and availability under cropping and fertilization assessed by isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1439-1445.

Morel C., H. Tiessen and J.W.B. Stewart, 1996. Sensitivity to equilibration periods of phosphate sorption and isotopic exchange methods assessing Q/I relationships in soils. *Soil Sci.*, 161:459-467.

Morel C., Tunney H., Plénet D., Pellerin S. 2000. Transfer of phosphate ions between soil and solution: Perspectives in soil testing. *J. Environ. Qual.* 29: 50-59

Morel, C., Schneider, A. and Plénet, D., 2004. Modeling phosphorus bioavailability in the arable layer of a sandy soil cropped and fertilized for 28 years. *Geophysical Research Abstracts*, 6: 00216, European Geosciences Union 2004.

Némery, J., Garnier, J., Morel, C., 2004. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs diffuse sources, dissolved vs particulate forms. *Biogeochemistry*. 72, 35-66.

Orsini, L., Rémy, J.C., 1976. Utilisation du chlorure de cobalthexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. AFES*. 4, 269-279.

Peltovuori T., and H. Soinne, 2005. Phosphorus solubility and sorption in frozen, air dried and field-moist soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 56, 821-826.

SAS Institute, 1995. SAS/STAT, Version 6.11. SAS Institute Inc., Cary, NC.

Schneider, A., and C. Morel, 2000. Relationship between the isotopically exchangeable and resin-extractable phosphate of deficient to heavily-fertilized soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 51:709-715.

Schneider A., A. Mollier and C. Morel, 2003. Modeling the kinetics of the solution phosphate concentration during sorption and desorption experiments. *Soil Sci.* 168:627-636.

Stroia C., Morel C., and C. Jouany, 2007. Dynamics of diffusive soil phosphorus in two grassland experiments determined both in field and laboratory conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 119:60–74.

Torrent, J., 1997. Interactions between phosphate and iron oxide. *Adv. Geoecol.* 30, 321-344.

van Veldhoven, P.P., Mannaerts, G.P., 1987. Inorganic and organic phosphate measurements in the nanomolar range. *Anal. Biochem.* 161, 45-48.

Chapitre 2 Evaluation et évolution de la biodisponibilité du phosphore sous prairie

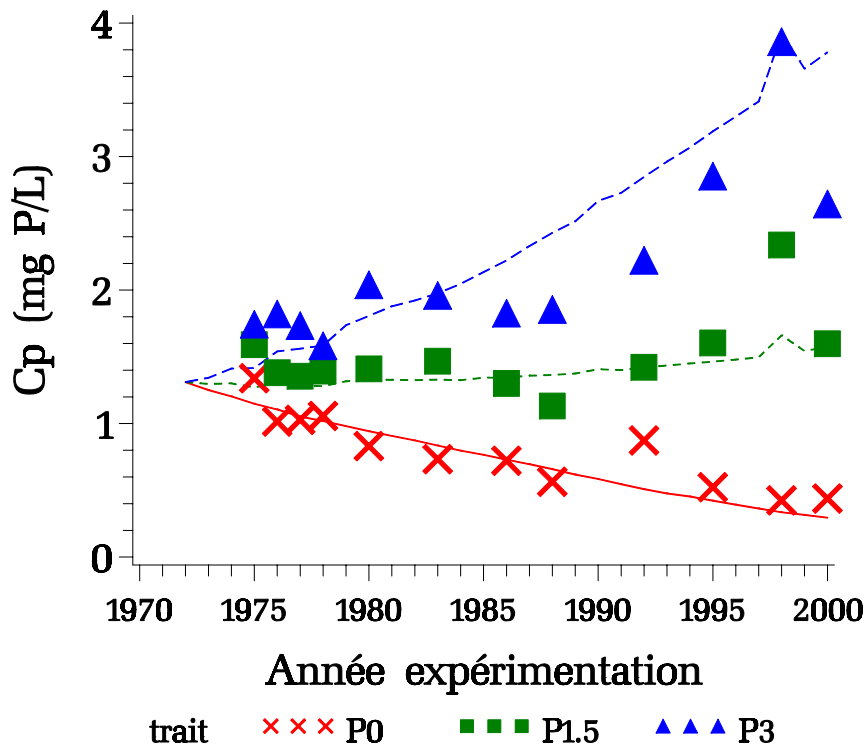
Introduction

Le terme de biodisponibilité englobe un ensemble de mécanismes physico-chimiques et biologiques désignant le prélèvement d'un élément nutritif du sol par la plante. Il s'agit de processus rhizosphériques qui agissent à l'échelle de l'unité de racines pour mobiliser les ions phosphates dans la solution ce qui conditionne le partage et l'équilibre entre les phases solide et liquide du sol. Il s'agit également du processus d'interception par le système racinaire conditionné par la croissance et le développement de la culture. Une difficulté majeure pour caractériser la fraction biodisponible, susceptible d'être prélevé par les racines des plantes, réside dans l'identification et la quantification relative des processus dominants. Les travaux conduits dans le contexte des sols cultivés souvent depuis plusieurs décennies sous grande culture ont montré que la fraction biodisponible du phosphore du sol peut être assimilée à la quantité d'ions phosphates dissous et diffusibles (Morel, 2002). Ce résultat signifie que le mécanisme qui contrôle l'absorption de phosphore par la racine est le gradient de concentration qui se crée à l'interface solide-solution du sol sous l'effet même du prélèvement et qui conditionne le flux de transfert d'ions phosphates de la phase solide vers la solution. Les autres processus, qui sont susceptible de participer au réapprovisionnement de la solution en ions phosphates, comme par exemple la minéralisation de composés organiques contenant des groupements phosphates, la dissolution de minéraux phosphatés..., peuvent être négligés.

Sur la base de cette connaissance, des avancées significatives ont été obtenues dans la simulation et la prévision, à l'aide de modèles mathématiques, de l'évolution de la biodisponibilité du phosphore du sol sous l'effet de pratiques culturales comme le prélèvement de phosphore par des plantes et la fertilisation phosphatée. La Figure 5.2.1 est une illustration exemplaire obtenue suite à l'étude et l'analyse d'un dispositif expérimental de plein champ, implanté sur un sol sableux du Sud-Ouest de la France, dans lequel 3 niveaux de fertilisation étaient épanchés tous les ans (0, 44, 96 kg P ha⁻¹ en moyenne annuelle sur près de 30 ans) sur une monoculture de maïs irriguée. La simulation des valeurs de C_p a été obtenue en considérant que le paramétrage de la dynamique des ions phosphates diffusibles ne variait pas pendant la période d'expérimentation et en considérant que la variation de concentration était due au bilan annuel de phosphore à la parcelle, c'est-à-dire à la variation, calculée tous les ans, entre la quantité de phosphore apportée par la fertilisation et celle exportée de la parcelle par la récolte des grains de maïs et le drainage. L'originalité du modèle proposé est double puisqu'il intègre la cinétique du flux de diffusion solide-solution en fonction du

gradient de concentration d'une part, et asservit la variation du flux d'ions phosphates biodisponibles au bilan de phosphore à la parcelle par une équation de conservation de la masse.

Figure 5.2.1 Valeurs expérimentales (symboles) et simulées (lignes) de la concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution du sol en fonction du régime de fertilisation dans une expérimentation au champ menée sur près de 30 ans dans un sol sableux du Sud-Ouest cultivé sous monoculture de maïs (d'après Morel *et al.*, 2005). Les 3 niveaux de fertilisation étaient en moyenne de 0 (P0), 44 (P1.5) et 96 (P3) kg P ha⁻¹ an⁻¹



Ce modèle a été testé sur différents systèmes, des suspensions de sol dont on extrait des quantités variables d'ions phosphates en introduisant des résines échangeuses d'anions (Schneider and Morel, 2000), des pots de culture cultivés pendant quelques semaines (Morel et Mollier, 2006) ou quelques années (Morel *et al.*, 2002) et le champ cultivé pendant plusieurs décennies (Morel *et al.*, 2004). Pour tous les systèmes étudiés, l'évolution «in situ» de la concentration des ions phosphates dans la solution est correctement simulée.

Cette approche constitue un nouveau cadre théorique pour raisonner la fertilisation phosphatée en prenant en considération le fonctionnement du système sol-solution-plante et les différents flux d'entrée et de sorties de phosphore à l'échelle de l'écosystème. Cette base de connaissance a donc été utilisée pour étudier et analyser la biodisponibilité du phosphore dans les deux dispositifs expérimentaux sous prairies, celui d'Ercé et celui de Gramond.

Ce chapitre regroupe plusieurs objectifs:

- i) l'évaluation de la biodisponibilité du phosphore dans ces deux dispositifs expérimentaux sous prairie. Cette dernière a été évaluée par la quantité d'ions phosphates dissous et la dynamique associée de la quantité d'ions phosphates diffusibles;

- ii) le suivi pluriannuel de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol en fonction des différents régimes de fertilisation azotée et phosphatée, source de bilans annuels et cumulés différenciés de phosphore;
- iii) l'analyse de la capacité de la fonction cinétique de Freundlich, paramétrée dans les conditions du laboratoire, à prévoir les évolutions de la concentration dans la solution de sol dans les conditions du champ.

Ce chapitre se présente sous la forme d'une publication acceptée et qui sera publiée très prochainement dans la revue «Agriculture, Ecosystems and Environment», qui a été complétée par un résumé en français présenté ci-dessous.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité d'expériences de laboratoire réalisées sur des suspensions de terre (1g:10 ml) à prévoir les évolutions à long terme «in situ» de la quantité de phosphore biodisponible dans deux dispositifs expérimentaux sous prairie. L'un a été implanté sur un Luvisol (Ercé, Pyrénées, France) en 1999 et l'autre sur un Brunisol en 1998 (Gramond, Massif Central, France). Chacun comprend quatre traitements, deux niveaux croisés de fertilisation azotée (0 et 160 kg N ha⁻¹ an⁻¹) et phosphatée (0 et 50 kg P ha⁻¹ an⁻¹) qui ont été répétés quatre fois. La production de biomasse et la teneur en P et N ont été déterminées tous les ans pour chacune des coupes successivement effectuées (3 à 4 suivant les années) afin de calculer la quantité de P sortie de chaque parcelle dans les récoltes. Le bilan annuel de P a été calculé comme la différence entre la quantité de P apporté par la fertilisation moins la quantité de P exporté par les récoltes et le volume d'eau drainé. Le bilan cumulé de P est l'addition année après année du bilan annuel. La concentration des ions phosphates dans la solution de sol (Cp) de la couche 0–5 cm a également été déterminée tous les ans. Pour un sol donné, il existe une étroite régression linéaire entre la valeur de Cp et les valeurs négatives et positives du bilan cumulé de P pour l'ensemble des années d'expérimentation. Les paramètres, interception et pente, de la régression linéaire diffèrent significativement entre les deux sols.

La quantité de P biodisponible a été évaluée comme la somme des ions P dissous ($P_w=10 \cdot C_p$) et des ions P diffusibles (Pr) au cours d'expériences de laboratoire. Les valeurs de Pr ont été déterminées dans des suspensions de sol à l'état stationnaire, supposé simuler différents états d'équilibre, en utilisant le traçage isotopique des ions P dissous et l'analyse cinétique (t) de la dilution isotopique. La dynamique de Pr vs Cp et t est précisément décrite par une fonction mathématique de Freundlich ($Pr=vC_p^w t^p$, avec $Pr < P_{\text{minéral}}$). Pour un couple donné de valeur de Cp et de t, les valeurs de Pr sont supérieures dans le Luvisol par rapport au Brunisol. Cet écart est probablement dû à la différence de teneur en oxihydroxydes de fer et d'aluminium (respectivement 545 et 117 mmol kg⁻¹ pour le Luvisol et le Brunisol avec l'extraction à l'oxalate d'ammonium). Les valeurs de (Qw+Pr) ont été asservies au bilan annuel de P par une équation de conservation de la masse de P afin de calculer pour différentes échelles de temps la variation de Cp (ΔC_p) correspondant à un bilan de 1 kg P ha⁻¹. Pour le Luvisol, les deux valeurs de ΔC_p à l'échelle de l'année, celle observée au champ et celle calculée à partir des résultats modélisés des analyses de laboratoire, ne diffèrent pas significativement. Pour le Brunisol, la valeur simulée de ΔC_p est 3 fois plus élevée que celle

mesurée au champ. Différentes explications sont ensuite proposées et discutées pour analyser l'origine de ce décalage. Au final, il ressort que l'approche méthodologique proposée, fondée sur une connaissance des mécanismes rhizosphériques d'absorption et de leur contribution à la nutrition phosphatée, associée à une modélisation fonctionnelle quantitative, reste prometteuse pour prévoir les évolutions à long terme de la biodisponibilité du P dans des sols de prairie en relation avec le bilan de phosphore, et par voie de conséquence, pour raisonner la fertilisation phosphatée.

Article accepté le 15 juin 2006 par la revue "Agriculture, Ecosystems and Environment"
(Annexe VI).

**Dynamics of diffusive soil phosphorus in two grassland experiments
determined both in field and laboratory conditions.**

Ciprian Stroia^a, Christian Morel^b, Claire Jouany^a

^a UMR ARCHE, INRA, BP 27, 31326 Castanet-Tolosan, France

^b UMR TCEM, INRA, BP 81, 33883 Villenave d'Ornon cédex, France

Corresponding author: Claire Jouany, 33 561 285 020 (telephone), 33 561 735 537 (fax)
cjouany@toulouse.inra.fr

Correspondence address for proofs: Claire Jouany, UMR ARCHE, INRA, BP 27, 31326
Castanet-Tolosan, France

Abstract

This work aimed to test the ability of laboratory experiments to predict long term changes in plant-available soil P in two grassland experiments carried out on a Luvisol (Ercé, French Pyrenees) and a Brunisol (Gramond, Massif Central, central France) since 1999 and 1998 respectively. Each experiment consisted of 2 annual rates of N and P fertilization arranged in 4 randomised blocks. Dry matter yields and P contents were measured for each cut, and P off-take and P balance were calculated every year and accumulated over years of experimentation. The ionic P concentration in solution (C_p) was also determined almost every year for both sites. Results showed that a close linear correlation existed between C_p values and the cumulative P balance. Plant-available P was assessed in laboratory experiments (soil suspension (1g:10 ml) at steady-state) as the sum of the amount of P ions in soil solution (P_w) plus the associated gross amount (P_r) of P ions bound to the soil solid phase that buffers the soil solution P by diffusion over time (t). The P_w values were calculated by multiplying the P ion concentration in solution (C_p) by the volume/mass ratio. The isotopic labelling of P ions in solution and the dilution principle were used to determine P_r values. The dynamics of P_r vs (C_p , t) was accurately described by the Freundlich kinetic equation ($P_r = v C_p^w t^p$, with $P_r < \text{total mineral P}$). The P_r values were greater for the Luvisol than for the Brunisol. This behaviour was mainly ascribed to differences in Al- and Fe-(hydr) oxide contents, which were 545 mmol kg⁻¹ and 117 mmol kg⁻¹ for the Luvisol and Brunisol respectively. The ($P_w + P_r$) values were used with the mass conservation law to calculate the change in C_p per unit of P balance (ΔC_p) assuming different time scenarios. For the Luvisol, the field and laboratory ΔC_p values did not vary significantly, but a mismatch was observed for the Brunisol and this is discussed. Finally, the approach seems promising to elaborate a mechanism- and process-oriented modelling of the changes in plant-available P with management practices in grassland soils.

Keywords

Grassland, soil phosphorus, bioavailability, mineral fertilization, long-term change, phosphorus balance, ³²P isotopic dilution, restoration.

1. Introduction

Within the general context of sustainable farming development where economic and environmental issues are the main targets, accurate management of mineral resources becomes a priority (Ehlert *et al.*, 2003; Abbot and Murphy, 2003; Marriot *et al.*, 2004). As a consequence, fertilisation practices are changing both for main crops and herbage production systems (Haygarth *et al.*, 1998; Gourley *et al.*, 2005). In this context, accurate P management within farming systems based on grass production is an important goal to achieve, since in many situations P is the second nutrient limiting production after N (Aerts and Chapin, 2000). In many temperate areas, substantial economies can be made by reducing and/or temporarily withholding P fertilisation when high residual fertility levels are observed due to large P reserves which have accumulated over the years from organic or mineral inputs (Tunney *et al.*, 1997). Successful management of mineral resources also depends on appropriate recycling of P through the soil-plant-animal system at the farm level (Haygarth *et al.*, 1998).

On the other hand, from the ecological point of view it is necessary to be able to evaluate the long-term phosphorus supply ability of grassland soils, since long term P resilience is an obstacle to the restoration of grassland for nature conservation areas (Critchley *et al.*, 2002; McCrea *et al.*, 2004). For that purpose accumulation of P relative to other nutrients is undesirable (Philipp *et al.*, 2004); as a consequence conservation practices recommend soil fertility reduction, principally through soil phosphate mining, in order to promote and sustain species-rich vegetation (Olde Venterink *et al.*, 2001).

For both purposes, appropriate diagnostic systems are needed in order to assess soil phosphorus supply capacity over the long term and to adapt management practices accordingly.

Several soil analysis methods based on chemical extraction procedures are available for diagnostic purposes; they allow the establishment of relationships between chemically extracted P fractions and crop responses. However, these conventional methods are often limited in their capacity to predict plant P uptake (Fardeau *et al.*, 1988) since they are not based on a complete understanding of root function during the process of P uptake. Plant roots absorb P ions in solution and P ions released from soil constituents by physico-chemical and biological mechanisms (Hinsinger, 1998). A consensus exists that the diffusive supply of P is the major mechanism governing P uptake. In particular, this result is supported by the 1:1 relationships established in several pot experiments between the diffusive soil P (including P in solution) and the P taken up by various plant species for 2-3 months from soils continuously cropped for decades under annual crops (Fardeau, 1981; Frossard *et al.*, 1994).

The diffusive soil P is defined as P ions that can move between the solid and liquid phases of soil under a gradient of ionic P concentration due either to plant absorption or P application. A conceptual model describes the release of phosphate ions from the soil solid phase (quantity factor, Q) which depends both on the depletion of P ions (Intensity factor, I) and time (Barrow, 1989). Two experimental approaches in particular have been developed to assess diffusive soil P by establishing quantity/intensity relationships (Q/I curve). Sorption-desorption experiments allowed us to determine the net flux, whereas the isotopic dilution method quantifies the gross amount of diffusive soil P (Morel *et al.*, 2000). This latter

describes more generally the transfer of P ions by diffusion between solid and liquid phases of soil at steady state, combining both the major variables governing diffusion, namely the duration of transfer and the concentration in P ions in the soil solution. The mathematical description of experimental data is accurately achieved by applying the Freundlich kinetic equation either to sorption-desorption isotherms (Barrow, 1978; Torrent, 1997; Schneider *et al.*, 2003) or isotopic exchange kinetics curves (Morel, 2002; Némery *et al.*, 2004).

The question remains as to what extent this experimental approach can be successfully applied to grassland ecosystems for which evaluation of plant-available P reserves is a major problem for agronomists for the purpose of making accurate P fertilisation recommendations which avoid P accumulation (Tunney *et al.*, 1997).

The main concern of this study is to test if the modelling of the dynamics of diffusive soil P by laboratory experiment is able to reproduce the long-term evolution of soil solution P under grassland soils managed with different N and P applications. The specific objectives were therefore: i) to analyze the long-term changes in ionic P concentration in solution in relation to P balance in the field; ii) to parameterize the dynamics of the diffusive soil P supply as a function of time and soil solution P from batch studies and iii) to compare the observed changes in ionic P concentration in soil solution over years of cutting with those calculated from the dynamics of diffusive soil P, assuming the mass conservation law for P.

2. Site description and methods

2.1 Field experiment

2.1.1 Site descriptions

One grassland experiment has been located since 1999 close to the village of Ercé in the French Pyrenees (0° East, 43° North; elevation 660 m asl). The other, initiated in 1998, is close to the village of Gramond in the Massif Central, France (2° East, 44° North; elevation 607 m asl). The mean annual air temperature is 12.7° C and 11° C and the mean annual rainfall is 1200 mm and 960 mm at the Ercé and Gramond sites, respectively. Before the experiments started, neither site had received mineral fertilization in the last 10 years, although at the Ercé site the soil had received farmyard manure on a yearly basis. In Ercé, the soil was a Luvisol developed on alluvium and in Gramond a Brunisol developed on mica schist.

At the outset of the experiments, the species present in the grassland were estimated using the point quadrat method (Brown, 1954). In Ercé, the following species, ranked in decreasing abundance, represented more than 80% of the total species present in the community: Chaerophyllum aureum, Dactylis glomerata, Poa trivialis and Lolium perenne. In Gramond, the most abundant species were Holcus lanatus, Anthoxanthum odoratum, Agrostis capillaris, Rumex acetosa, Trifolium pratense, Bromus hordeaceus, Vicia cracca, Lolium perenne, Poa trivialis, Cerastium fontanum and Ranunculus bulbosus.

2.1.2 Experimental protocol

The experiment was intended to study the effects over time of N and P fertilisation and frequent defoliation on soil fertility and changes in the vegetation. It had a 2×2 factorial design with two rates of P and N, making 4 treatments denoted NOP0, NOP1, N1P0 and N1P1, where N0= 0 kg N ha⁻¹ yr⁻¹; P0= 0 kg P ha⁻¹yr⁻¹; N1= 160 kg ha⁻¹ yr⁻¹; P1= 50 kg P ha⁻¹yr⁻¹. Each plot was 5m long and 4m wide, and a distance of 0.3 m separated plots along their shortest side. The plots were arranged in four randomized blocks.

Phosphorus was spread every year on the soil surface as commercial triple super phosphate (45% P₂O₅) in February. Potassium was applied simultaneously as KCl at the same rate in all treatments of 400 kg K ha⁻¹ yr⁻¹. N was applied as commercial NH₄NO₃ twice a year: 100 kg N ha⁻¹ for the first cycle and 60 kg N ha⁻¹ after the first cut. A uniform application of 1000 kg CaO ha⁻¹ yr⁻¹ was made to all plots of the Gramond experiment in order to prevent soil acidification.

2.1.3 Soil sampling and chemical analysis

On both fields, soils were sampled at the start of the experiment down the 0–20 cm profile. Also, the upper soil layer (0–5 cm) of all plots was sampled at the end of winter before fertiliser application (February) every year of the experiment. Only one block was sampled for all treatments separately in 1999, 2000, 2001 for the Ercé experiment and 1998, 1999, 2000, 2001 for the Gramond experiment. Soil samples were air-dried, sieved (2 mm) and stored at ambient temperature before analysis. All characteristics of the soil samples were determined by the ‘Laboratoire d’Analyses des Sols’ of the National Institute for Agronomic Research (INRA, 62000 Arras, France) using French standards (Afnor, 1994). The methods of characterization are briefly presented below. For detailed descriptions, the reader is referred to the Afnor publication and the normative reference (Afnor, 1994). pH was measured in a water-soil suspension with a mass-to-volume ratio of 1:2.5 (NF ISO 10390). The organic C content was determined by oxidation with potassium dichromate and sulphuric acid (NF ISO 14235). Total organic nitrogen content was determined by the Kjeldahl method (NF ISO 11261). Total soil P content was determined by ICP following calcination at 450° C and wet-digestion by HF and HClO₄ of soil (NF X 31-147): P concentrations were measured by ICP. Cation Exchange Capacity (C.E.C.) was determined with the cobaltihexamine method (Orsini and Rémy, 1976). Oxalate-extractable Fe and Al were determined according to McKeague and Day (1966); citrate-dithionite-bicarbonate-extractable Fe and Al were determined according to Mehra and Jackson (1960). The plant available P was determined by the Olsen procedure (Olsen et al., 1954).

2.1.4 Dry matter yield and P offtake

Before each harvest, dry matter yield was measured on each plot by cutting the sward within a 0.25 m x 0.75 m quadrat with edging shears and oven-drying it for 48 h at 80° C. The herbage was ground to 0.5 mm and then analyzed for P content after wet digestion in H₂SO₄–H₂O₂

using the Murphy and Riley (1962) method. The P off-take for an individual cut was calculated by multiplying the dry matter yield by its P content.

For a given year, annual P offtake was obtained from the summation of P offtake from each successive cut.

2.1.5 Phosphate ion concentration in soil solution

The phosphate concentration in the solution of the soil suspension (C_p , mg P L⁻¹) was determined for all soil samples available, making a total of 48 samples for the Ercé experiment (3 years × 4 blocks × 4 NP treatments) and 64 samples for the Gramond experiment (4 years × 4 blocks × 4 NP treatments). The C_p values were determined in triplicate. Soil samples were added to distilled water at a soil: solution ratio of 1:10 (w/v) including 50 µl of a biocide ('Micro-O-protect' containing bromo-nitro-dioxane 2-methylisothiazolone, and ethanol, Product 1585 720, Boehringer Mannheim Corporation, Indianapolis, IN, USA) to avoid microbial activity. The soil suspensions were then equilibrated for 16 h at 20° C ±2° C, gently stirred on a roller (40 cycles min⁻¹) before filtering at 0.2 µm (Minisart single use filters, filtration membrane in cellulose acetate, Sartorius Göttingen, Germany). The solutions were analyzed for P ion concentration using the malachite green colorimetric method (van Veldhoven and Mannaerts, 1987) with a spectrophotometer (Camspec M330) at the 610 nm wavelength and a cell of 1cm length optical path.

2.1.6 Estimation of leached P

For each site, weather parameters (precipitation, irradiation and temperature) were continuously recorded at the closest weather station; these data were then used to calculate the moisture balance of the 0–5 cm soil layer over a period of 10 days, using the following equation:

$$P = D + PET + Q_{eaw} \quad (1)$$

Where P (mm) represents the measured precipitation, D (mm) the drainage, PET (mm) the potential evapotranspiration calculated with the Penman-Monteith formula given in Allen *et al.* (1998), and Q_{eaw} (mm) the amount of water necessary to saturate the easily plant accessible water fraction calculated from Saxton *et al.*, (1986). In that model, we assume that P is leached through uniform movement of soil solution that occurs after the soil pores have become saturated, *i.e.* when $P - PET > Q_{eaw}$ (Haygarth and Jarvis, 1999).

For a given year and site, the total amount of leached P, P_{lea} (kg ha⁻¹) is calculated from the following relationship:

$$P_{lea} = (C_p \times D) / 100 \quad (2)$$

Where C_p is the soil solution P concentration (mg P L^{-1}), and D the drainage (mm) obtained from relation [1]. Due to the phosphate buffer power of the soil solid phase, we therefore consider that C_p values determined from soil suspensions are representative of the P concentration in solution of soils in situ.

2.1.7 Annual and cumulative P balance estimation

The atmospheric deposits, runoff and erosion can be reasonably regarded as negligible fluxes for both field experiments. So, the annual P balance (B_{an}) was calculated for all plots as the difference between the amount of P applied annually as triple super phosphate and the sum of annual P offtake in harvested hay and leaching. Then, the cumulative P balance (B_{cum}) over the period of the experiment was calculated by summing the B_{an} values calculated for each successive year since the start of the experiment.

2.2 Laboratory experiment

A batch study was conducted to analyze the dynamics of the gross amount (P_r) of phosphate ions transferred between solid and liquid phases. The gross amount of P ions that buffer P ions in solution was determined by applying the isotopic dilution principle in soil suspensions at steady-state, i.e. the P influx and efflux in soil solution are equal and opposite. This procedure has been shown to be satisfactory for assessing resin-desorbable P (Schneider and Morel, 2000) and plant-available soil P (Morel, 2002). It has been widely developed for agricultural soils (Fardeau and Jappé 1976; Morel, 2002) but also for sediments (Némery et al., 2004). This procedure was carried out to mathematically describe and parameterize the dynamics of P_r as a function of elapsed time (t) and C_p , which are well known as the two main variables that control and affect this process.

The dynamics of P_r vs. C_p and t were measured on the soil samples collected in February 2004 on the 4 blocks of the NOP1 treatment of each experimental site. We assumed, in accordance with previous results (Morel et al., 1994; Morel, 2001), that treatments (N and P) and year of sampling do not affect the dynamics of P_r vs. C_p and t for a given experiment. The isotopic labelling of P ions in the solution of pre-equilibrated soil suspension is achieved by introducing a known amount of ^{32}P as phosphate ions into the solution. The isotopic tracer is uniformly and instantaneously dispersed. When the amount R of carrier-free ^{32}P ion radioactivity (R is generally 10^5 fold smaller than the amount of unlabeled P ions in solution (P_w)) is introduced into pre-equilibrated soil suspensions, P_w generally remains constant for several days and sometimes weeks, depending on soil type and fertilization history. In such a steady-state situation, the rate of P desorption from the soil solid phase to solution is equal to the rate of P sorption onto the solid phase. Thereby it is possible to measure the amount of unlabeled soil P, newly transferred to solution, by determining the P_w value and the ratio of radioactive to the total amount of P ions in the solution, called the isotopic composition ratio (IC). The total amount (E) of P ions in which R is diluted includes both P_w and the gross amount (P_T) of P ions transferred between solid and liquid phases of soil in suspension (Hamon et al., 2002). By definition, all fractions of E have the same IC, giving:

$$IC = \frac{R}{E} = \frac{r}{P_w} = \frac{R - r}{Pr} \quad (3)$$

Where r is the radioactivity remaining in solution at time t and r/P_w is the IC ratio of P_w . The Pr value was calculated as follows:

$$Pr = P_w \frac{R - r}{r} = P_w \left(\frac{1}{(r/R)} - 1 \right) \quad (4)$$

Practically, for each soil sample, five different P amounts (0, 20, 50, 100 and 200 $\mu\text{g P g}^{-1}$ for soil from the Ercé site and 0, 10, 20, 50 and 100 $\mu\text{g P g}^{-1}$ for soil from the Gramond site) were added as KH_2PO_4 to 1 g of suspended soil in distilled water to create a range of phosphate concentrations in solution of soil suspensions having a final volume-to-mass ratio of 10. All suspensions received 50 μl of biocide and were shaken on a shaking table for 40 h to reach a steady state during the subsequent isotopic dilution kinetic. Then 50 μl of carrier-free ^{32}P ions (R) was introduced into the soil suspension at time zero. Approximately 2.5 ml of soil suspension was sampled with a plastic syringe after 4, 40, and 400 minutes and immediately filtered through 0.2 μm membrane filters (Minisart, Sartorius). In parallel, the same procedure was carried out in distilled water only (without soil) to determine R. The molybdate-reactive P (Cp) in filtered soil solution was determined using the malachite green colorimetric method (Veldhoven and Mannaerts, 1987). The r and R values were counted altogether using a liquid scintillation cocktail within a few minutes with a counter (Packard TR 1100) and the isotopic dilution ratio (r/R) was calculated. The r/R and Cp values were determined in all P-amended suspensions, making a total of 120 values for each variable (2 sites) \times (4 soil sample) \times (5 P rates) \times (3 times).

2.3 Statistical analyses

All statistical analyses were carried out with Statistical Analysis Software (SAS Institute Inc., 1995). The effects of site, year of experimentation and NP treatment on dry matter yield, P offtake, annual and cumulative P balance were performed with the MIXED procedure. One plot (NOP1 treatment block IV at the Gramond experiment) was removed from the statistical analysis since a source of water may greatly modify both plant and soil data. The total number of observations was therefore 201 (96 and 105 observations for the Ercé and Gramond experiments, respectively).

The Cp data were expressed on the basis of dried soil (105°C) and represent arithmetic means and standard deviations of four field replications, which are the mean of three laboratory replicates for Cp. Cp data were analyzed in separate analyses of variance (ANOVA) for each site, because there were large variations between sites.

The Pr (mg P kg^{-1}) values were described as a function of Cp (mg P L^{-1}) and t (min) using the following Freundlich kinetic equation (Barrow, 1979; Chardon and Blaauw, 1998; Morel *et al.*, 2000):

$$Pr = vCp^w t^p \quad (5)$$

Where v , w , and p are the parameters to be fitted: v is the Pr value for $t=1$ min at 1 mg P L^{-1} ; w describes the nonlinear increase in Pr values with C_p and p the nonlinear increase in Pr values with time. Due to slow reactions that last for weeks and months, it is not possible to experimentally determine the limiting value of Pr. We usually assume that the asymptotic Pr value with increasingly long times is lower than the mineral P content in soil since in the conditions of the batch experiment the biological activity is nil. For each soil type, the standard deviation and estimate of the v , w , and p parameters of the Eq. (5) and other associated statistics were determined using the maximum likelihood method which is a non-linear parameter optimization that minimizes the residual sum of squares (procedure NLIN). A total of 60 observations were available per soil type: (4 blocks) \times (5 rates of added P) \times (3 times). To statistically compare the (v , w , p) parameters between soils, we calculated the following F-ratio:

$$F\text{-ratio} = \frac{(rSS_{(E+G)} - (rSS_E + rSS_G))/3}{(rSS_E + rSS_G)/114} \quad (6)$$

Where $rSS_{(E+G)}$ is the residual sum of squares of all Pr data obtained in Ercé soil (E) and Gramond soil (G); and rSS_E and rSS_G are the residual sum of squares of Pr data obtained either in Ercé (E) or Gramond (G) soils. The probability level attached to the F-ratio was calculated from the F distribution with 3 and 114 degrees of freedom.

The intercept and slope estimates of the linear regression between C_p vs P balance values were determined using the same SAS procedure. Statistical comparison of slopes between treatments was carried out in a similar way as for Pr.

3. Results

3.1 Soil chemical analysis

The main physico-chemical characteristics of the soils are shown in Table 1. These soils exhibited features characteristic of permanent grasslands, with high organic matter and N contents. Both soils are deep and well-drained with a silty loam topsoil (0–5 cm) at Ercé and sandy clay loam topsoil at Gramond.

The bulk density was 0.965 Mg m^{-3} for Ercé and 1.035 Mg m^{-3} for Gramond soil; thus, the total amounts of P present in the 0–5 cm layer of the soils at the start of the experiment were therefore 926 and 533 kg P ha^{-1} for Ercé and Gramond fields, respectively, and 1086 and 633 kg P ha^{-1} on average for the NOP1 treatment soils sampled in 2004 on the Ercé and Gramond experiments, respectively. The calculation of the total stock of P was done for the 0–20 cm soil layer (data not shown). It was almost twice as much at Ercé ($3596 \text{ kg P ha}^{-1}$) as at Gramond ($1971 \text{ kg P ha}^{-1}$). However, according to the extractable Olsen-P values, the lower P stock of Gramond soil is highly plant-available.

Tableau 1 Principales propriétés physico-chimiques des échantillons de terre prélevés en 2004 le long du profil de sol du traitement NOP1 dans les deux dispositifs expérimentaux d'Ercé et de Gramond.

Table 1

Physical and chemical properties of the original soil profile and NOP1 treatment plots collected in 2004 at the Ercé and Gramond experiment.

Soil		Clay (mg g ⁻¹)	Silt (mg g ⁻¹)	Sand (mg g ⁻¹)	Bulk Density (Mg m ⁻³)	pH _{water}	Organic C (mg g ⁻¹)	Organic N (mg g ⁻¹)	Total P (mg g ⁻¹)	Olsen P (mg g ⁻¹)	C.E.C. (cmol+ kg ⁻¹)	Ox. Ext. ^a Al (mmol kg ⁻¹)	Ox Ext. Fe (mmol kg ⁻¹)	C.D.B. ^b Al (mmol kg ⁻¹)	C.D.B. Fe (mmol kg ⁻¹)		
Ercé (Luvisol)	1999	Field															
		0-5 cm	251	509	250	NA ^c	5.9	55.2	5.5	1.92	11	18.6	367	132	263	397	
		5-10 cm	243	493	264	NA	5.8	47.5	5	1.84	8	15	378	129	278	389	
		10-15 cm	236	521	243	NA	6.3	35.5	3.6	1.73	5	16.1	382	129	271	394	
		15-20 cm	227	502	271	NA	6.2	32.1	3	1.57	4	16.1	393	132	278	406	
Ercé (Luvisol)	2004	NOP1 plots															
		0-5 cm	244	525	241	0.965	5.9	54.5	4.9	2.25	44	13	400	147	293	439	
Gramond (Brunisol)	1998	Field															
			0-5 cm	214	220	566	NA	5.5	36.8	3.3	1.03	48	9	55	59	59	131
			5-10 cm	203	216	581	NA	5.4	27.5	2.6	0.89	43	7.9	54	57	59	131
			10-15 cm	177	190	633	NA	5.5	22.2	2.2	0.81	36	7.4	53	56	63	132
		15-20 cm	175	188	637	NA	5.5	19	1.9	0.67	28	6.3	57	54	63	127	
Gramond (Brunisol)	2004	NOP1 plots															
		0-5 cm	226	236	538	1.035	7.4	38.2	3.2	1.22	96	15.4	52	64	59	132	

^a Ox. Ext. Oxalate extractible

^b C.D.B. : Citrate-Dithionite-Bicarbonate

^c NA : non available

Figure 1 Evolution année après année de la concentration des ions phosphates dans la solution (C_p , mg P L^{-1}) pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond (N0P0 \square ; N0P1 \triangle ; N1P0 \diamond ; N1P1 \circ). Symbole: valeur pour chaque parcelle. Lignes: valeur moyenne par traitement et intervalle de confiance à 95%.

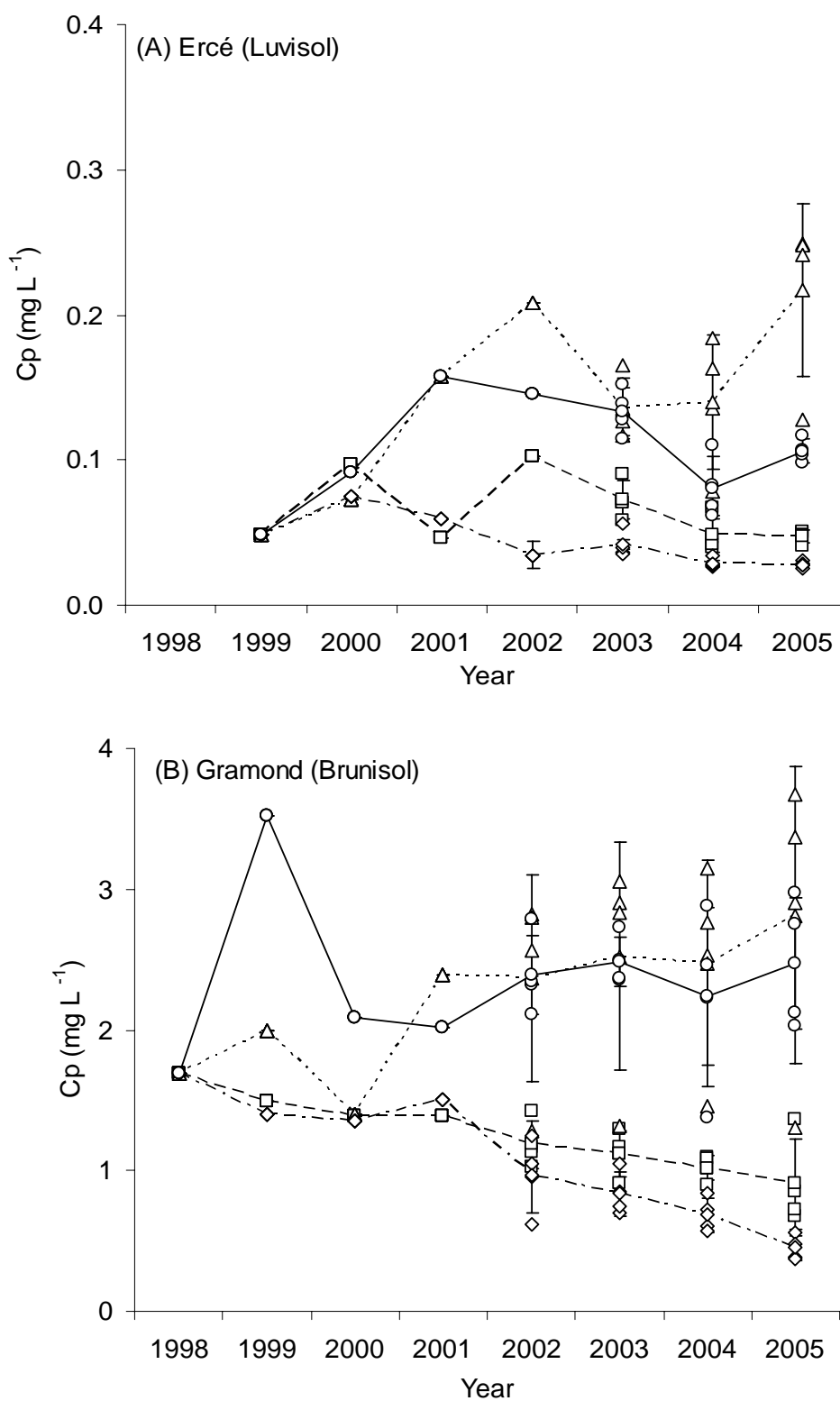


Figure 2 *Quantité de P drainé (kg P ha⁻¹) pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond (NOP0□; NOP1△; NIP0◇; NIP1○). Symbole: valeur pour chaque parcelle. Lignes: valeur moyenne par traitement et intervalle de confiance à 95%.*

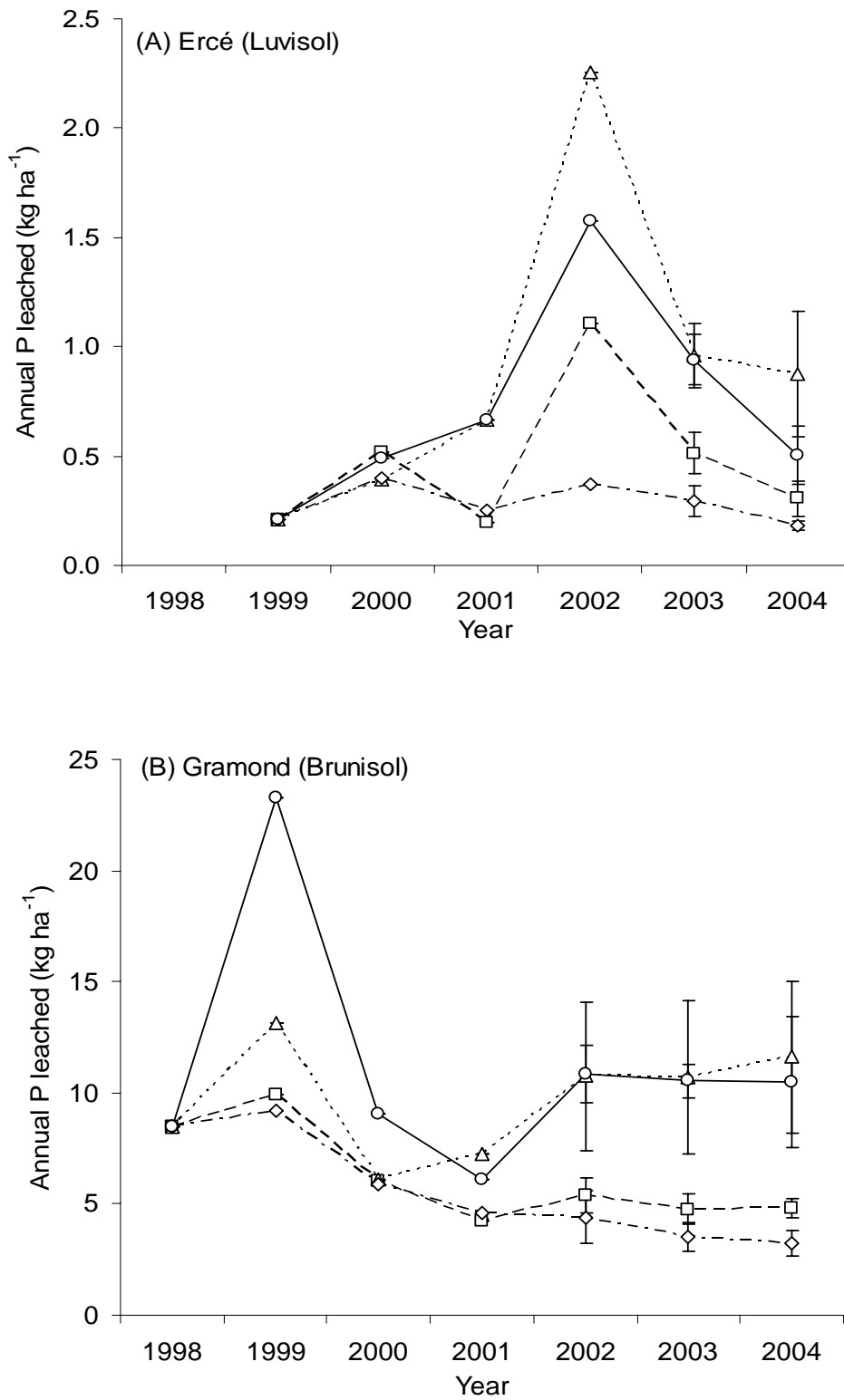


Tableau 2 Valeurs moyenne et seuil de signification de l'ANOVA pour le rendement (DM, t ha⁻¹), le P prélevé (kg P ha⁻¹), le P drainé (kg P ha⁻¹), le bilan annuel et cumulé de P pour l'effet «site», «l'effet» année» et l'effet «traitement NP»

Table 2

Dry matter yield (DM; Mg ha⁻¹), P off take (kg P ha⁻¹), leached P (kg P ha⁻¹), annual (Ban) and cumulative (Bcum) P balance (kg P ha⁻¹) related to site, years and NP treatment.

Source of variance	DM (Mg ha ⁻¹)	P off take (kg P ha ⁻¹)	Leached P (kg P ha ⁻¹)	Ban (kg P ha ⁻¹)	Bcum (kg P ha ⁻¹)
Site					
Ercé (Luvisol)	11.79 (0.26)	35.0 (1.0)	0.6 (0.3)	-10.6 (1.0)	-23.9 (4.2)
Gramond (Brunisol)	10.49 (0.24)	35.0 (0.9)	8.3 (0.2)	-18.3 (1.0)	-95.3 (3.8)
<i>P</i>	<0.0001	0.98	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Year					
1998	13.61 (0.57)	53.5 (2.1)	4.7 (0.7)	-33.1 (2.0)	3.3 (10.3)
1999	11.61 (0.39)	35.0 (1.4)	7.0 (0.4)	-17.0 (1.4)	-34.5 (6.9)
2000	13.32 (0.39)	36.8 (1.4)	3.7 (0.4)	-15.5 (1.4)	-50.6 (6.9)
2001	14.09 (0.39)	42.8 (1.4)	3.0 (0.4)	-20.8 (1.4)	-72.0 (6.9)
2002	10.12 (0.39)	34.9 (1.4)	4.7 (0.4)	-14.6 (1.4)	-87.4 (6.9)
2003	8.03 (0.39)	19.8 (1.4)	4.1 (0.4)	1.1 (1.4)	-87.0 (6.9)
2004	7.18 (0.39)	22.0 (1.4)	4.1 (0.4)	-1.1 (1.4)	-88.7 (6.9)
<i>P</i>	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
NP treatment					
N0P0	9.02 (0.32)	26.3 (1.2)	3.3 (0.4)	-29.4 (1.2)	-116.7 (5.4)
N0P1	9.78 (0.34)	34.7 (1.2)	5.6 (0.4)	9.1 (1.3)	33.3 (5.8)
N1P0	12.22 (0.32)	33.5 (1.2)	2.9 (0.4)	-36.1 (1.2)	-144.1 (5.4)
N1P1	13.54 (0.32)	45.4 (1.2)	6.1 (0.4)	-1.8 (1.2)	-10.8 (5.4)
<i>P</i>	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

Data shown are means with standard error (between parenthesis); d.f.=1 for sites, 6 for year, and 3 for NP treatments.

P level of statistical significance of F ratio from ANOVA. All interactions between the different sources of variance were significant at the *P*<0.0001.

Tableau 3 Volume d'eau drainée chaque année de la couche 0-5 cm de sol dans chacun des deux dispositifs d'Ercé et de Gramond

Table 3

Estimated annual drainage (D, mm) down the 0-5 cm layer of soil during the period of experimentation for Ercé and Gramond experiments.

Experimental site	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Ercé (Luvisol)	NA ^a	434	535	422	1082	706	627
Gramond (Brunisol)	500	661	434	305	455	425	469

^a NA : non available

3.2 Phosphate ion concentration in soil solution

The evolution of P ion concentration in solutions of filtered (0.2 μm) soil suspensions (C_p) over the period of the experiment is shown in Fig. 1. In 2005, the mean C_p value was 0.028 (± 0.002) mg P L^{-1} for the N1P0 treatment, 0.047 (± 0.004) mg P L^{-1} for NOP0, 0.106 (± 0.008) mg P L^{-1} for N1P1 and 0.217 (± 0.052) mg P L^{-1} for NOP1 of the of Ercé experiment. For the Gramond experiment it was 0.45 (± 0.09) mg P L^{-1} for N1P0, 0.90 (± 0.32) mg P L^{-1} for NOP0, 2.47 (± 0.47) mg P L^{-1} for N1P1 and 2.82 (± 1.06) mg P L^{-1} for NOP1. These values highlight the differences observed between the two soils and also the changes induced by biomass exports and N and P fertilization treatments. The mean C_p value measured for the Ercé soil is 10 to 20 times lower than those encountered in the Gramond soil.

3.3 Dry matter yield and P balance components

The mean values for dry matter yield, P offtake, leached P, annual and cumulative P balance measured for the different sites, years of experimentation and NP treatments are presented in Table 2.

On average, dry matter yield was slightly but significantly lower at the Gramond site. There were also significant variations in dry matter yield (up to two-fold) between years (7.2 Mg ha^{-1} in 2004 and 14.1 Mg ha^{-1} in 2001). The different N and P fertilization rates significantly affected dry matter yield. Regarding the N1P1 treatment as a reference since its annual P balance is roughly zero, the percentage decrease in dry matter yield was 33% for the NOP0 treatment, 28% for the NOP1 treatment and 10% for the N1P0 treatment.

Surprisingly, on average, the P offtake did not vary significantly between sites. Both year and N x P treatments significantly affected P offtake, which ranged from 19.8 kg P ha^{-1} in 2003 to 53.5 kg P ha^{-1} in 1998 (only at Gramond) due to the very dry conditions which prevailed in Gramond in 2003.

As a consequence of the large differences observed between sites for C_p (Fig. 1) and drainage (Table 3), leached P values also varied greatly between sites. Also, there were highly significant ($P < 0.001$, $\text{SE} = 0.04$ at Ercé and $\text{SE} = 0.40$ at Gramond) variations between treatments for both sites (Fig. 2). During 1999-2004 at Ercé, the mean leached P value was 0.27, 0.42, 0.75 and 0.98 kg P ha^{-1} for the N1P0, NOP0, N1P1 and NOP1 treatments respectively. During 1998-2004 at Gramond the mean leached P was 4.9, 5.7, 11.4 and 11.2 kg P ha^{-1} for the N1P0, NOP0, N1P1 and NOP1 treatments respectively.

The Ban values are shown in Fig.3 for both experimental fields. As a consequence of P offtake behaviour, Ban values did not vary significantly between sites. There were significant ($P < 0.001$, $\text{SE} = 1.64$) variations between treatments for each site. The mean Ban value at Ercé during 1999-2004 amounted to -28.7, -22.5, +4.4 and +16.8 kg P ha^{-1} for the N1P0, NOP0, N1P1 and NOP1 treatments, respectively. At Gramond ($P < 0.001$, $\text{SE} = 2.82$ kg P ha^{-1}) except for NOP1 treatment ($\text{SE} = 3.25$ kg P ha^{-1}), the mean Ban value for 1998-2004 amounted to -40.8, -33.5, -4.6 and +5.3 kg P ha^{-1} for the N1P0, NOP0, N1P1 and NOP1 treatments respectively.

Figure 3 Bilan annuel de P pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond (N0P0□; N0P1△; N1P0◇; N1P1○). Symbole: valeur moyenne et intervalle de confiance par traitements

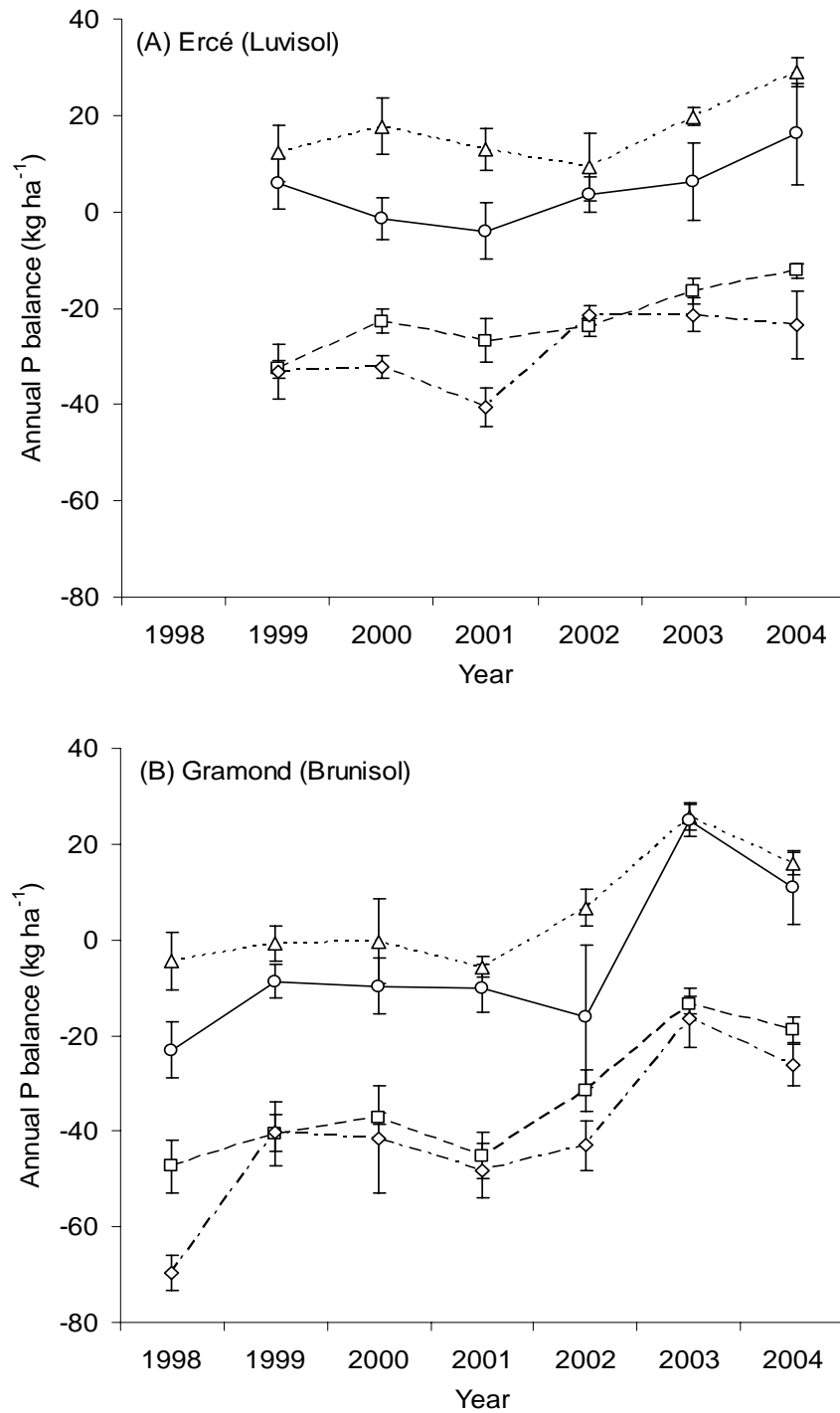


Figure 4 Bilan cumulé de P pour les 4 traitements NP des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond (N0P0□; N0P1△; N1P0◇; N1P1○). Symbole: valeur moyenne et intervalle de confiance par traitements.

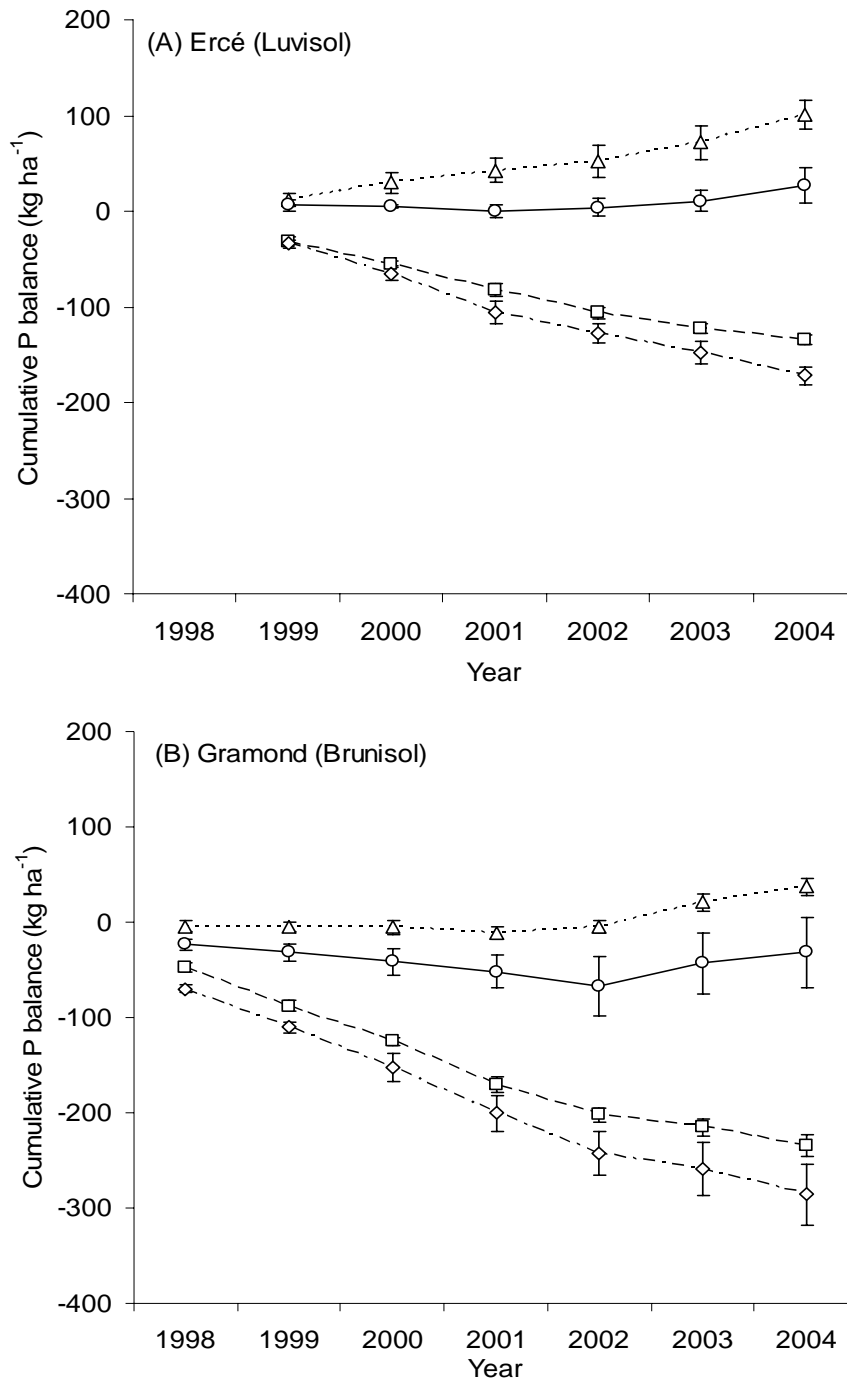
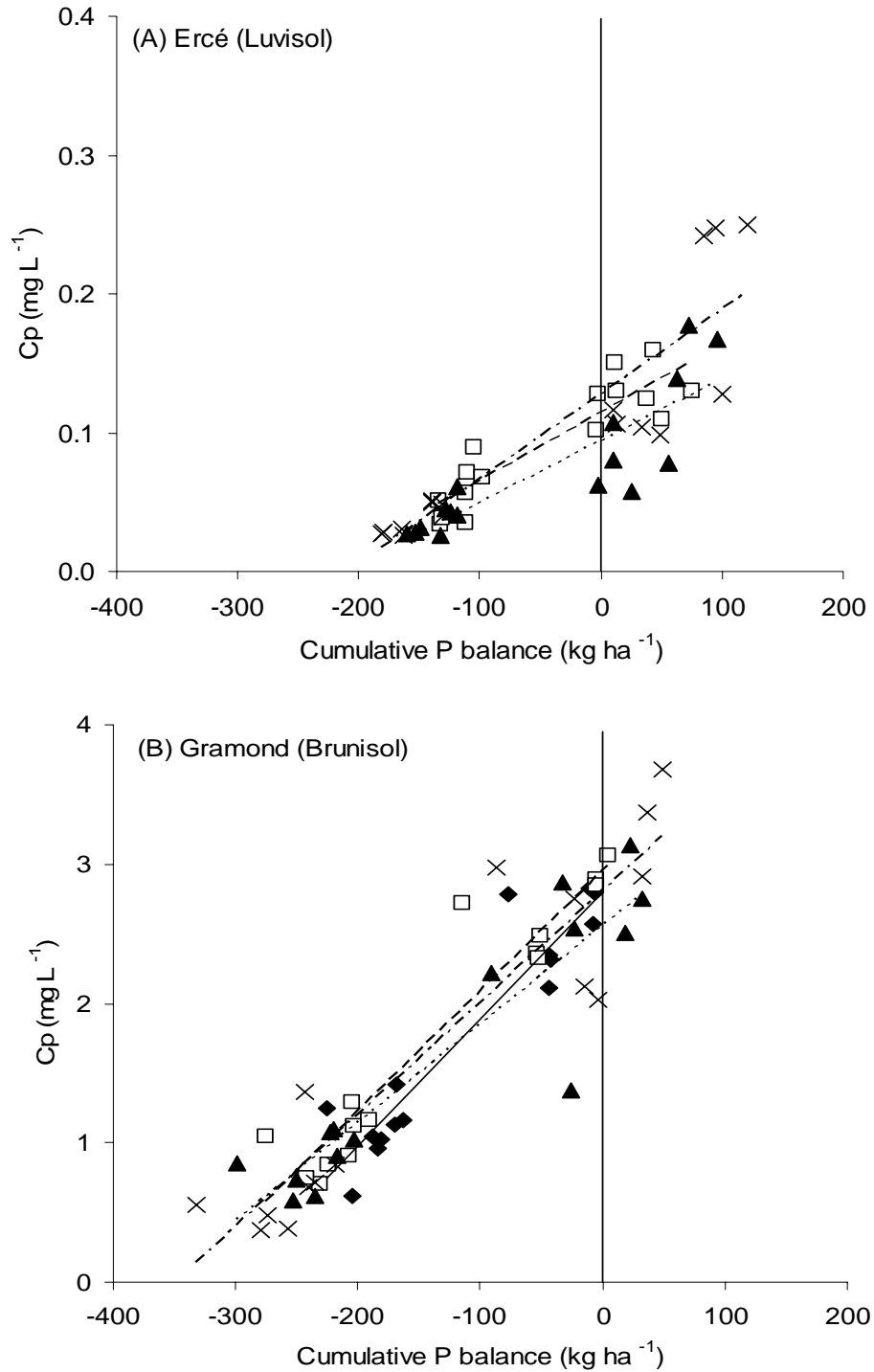


Figure 5 Relation entre la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (C_p , mg P L^{-1}) et le bilan cumulé de P pour les différentes années (2001 \blacklozenge ; 2002 \square ; 2003 \blacktriangle ; 2004 \times) de suivi des deux dispositifs expérimentaux (A) d'Ercé et (B) de Gramond. Symbole: valeur pour une parcelle; Lignes: régressions linéaires; chaque ligne correspond à une année



The change in Bcum values with year of experimentation are depicted in Fig.4 for the Ercé and Gramond sites. The mean Bcum values at Ercé in 2004, after 6 years of experimentation, were -172.0 , -134.9 , 26.6 and 100.6 kg P ha⁻¹ in the N1P0, N0P0, N1P1 and N0P1 treatments respectively ($P < 0.0001$, SE=6.7).

The mean Bcum values at Gramond in 2004, after 7 years of experimentation, were -285.6 , -2340.3 , -31.9 and 37.0 kg P ha⁻¹ for the N1P0, N0P0, N1P1 and N0P1 treatments respectively ($P < 0.001$ with SE=12.4 for all treatments except 13.8 for the N0P1 treatment).

3.4 Evolution of P ion concentration with cumulative P balance (Bcum)

For both sites and years, we established the relationships between the P concentration in filtered solution (Cp) and the cumulative P balance (Bcum) for the Ercé and Gramond experiments (Fig. 5). We found a linear relationship between these two variables; the coefficients of the regressions are presented in Table 4. The linear regressions are significantly different between the two soils; the y-axis intercept and the slope for grouped data are 0.115 mg P L⁻¹ and 0.54×10^{-3} (mg P L⁻¹) (kg P ha⁻¹) for the Ercé soil and 2.75 mg P L⁻¹ and 7.98×10^{-3} (mg P L⁻¹) (kg P ha⁻¹) for the Gramond soil respectively.

3.5 Gross amount of P ions transferred at the soil/solution interface

The gross amount (Pr) of P ions transferred between solid and liquid phases of soil suspension (1g: 10 ml) was determined using ³²PO₄-labelling and dilution principle as a function of time and Cp. It allows us to compare both soils over a range of Cp values and for the same periods of reaction between P ions in solution and the soil solid phase. The experimental Pr values are presented in Fig. 6 for the Ercé and Gramond soils. The Cp values, obtained after applying a given P rate, did not vary significantly during the isotopic dilution for all soil × P rate treatments. Although levels of Cp varied greatly between soils and rates of added P, all suspensions are in a steady state, meaning that the flux of P ions from solution to soil equals the opposite one, from soil solid phase to solution.

The Cp value ranged between 0.08 to 1.1 mg P L⁻¹ after applying 0 to 200 mg P kg⁻¹ and equilibrating for 40 h in Ercé soil suspension; meanwhile the Cp range is wider [1.6 and 9 mg P L⁻¹] for the Gramond soil although the range of applied P is smaller: 100 mg P kg⁻¹.

For a given soil, the gross amount (Pr) of P ions transferred between soil and solution depends greatly on the P ion concentration in solution (Cp) and time. However, the representation of Pr vs Cp and t on the same axis for both soils emphasizes the large difference in these dynamics. Thus, although the range of Cp is of a different order of magnitude between the Ercé and Gramond soils, the Pr values varied between 6 and 149 mg P kg⁻¹ in the Ercé soil for the time interval of isotopic dilution of 4 - 400 minutes. By contrast, for the same period, the Pr values in the Gramond soil varied from 21 to 134 mg P kg⁻¹.

The v, w and p parameter estimates and associated statistics are presented in Table 5. The calculation of the F ratio (Eq. (6)) indicated that the v, w, p parameters differed significantly ($P < 0.0001$) between soils.

Figure 6 Valeurs expérimentales (symboles) et calculées (lignes) de la quantité brute des ions phosphate (Pr) transférés entre les phases liquide et solide du sol en suspension en fonction de la concentration des ions P en solution (C_p , mg P L^{-1}) et du temps (min) pour (A) le sol d'Ercé et (B) celui de Gramond. Symboles: apports de P au laboratoire ($\mu\text{g P g}^{-1}$); pour Ercé: 0 \diamond ; 20 \square ; 50 \triangle ; 100 \blacksquare ; 200 \circ ; pour Gramond: 0 \diamond ; 10 \square ; 20 \triangle ; 50 \blacksquare ; 100 \circ . Les valeurs de Pr ont été calculées avec la fonction cinétique de Freundlich pour les 3 périodes de dilution isotopique: 4, 40 and 400 minutes.

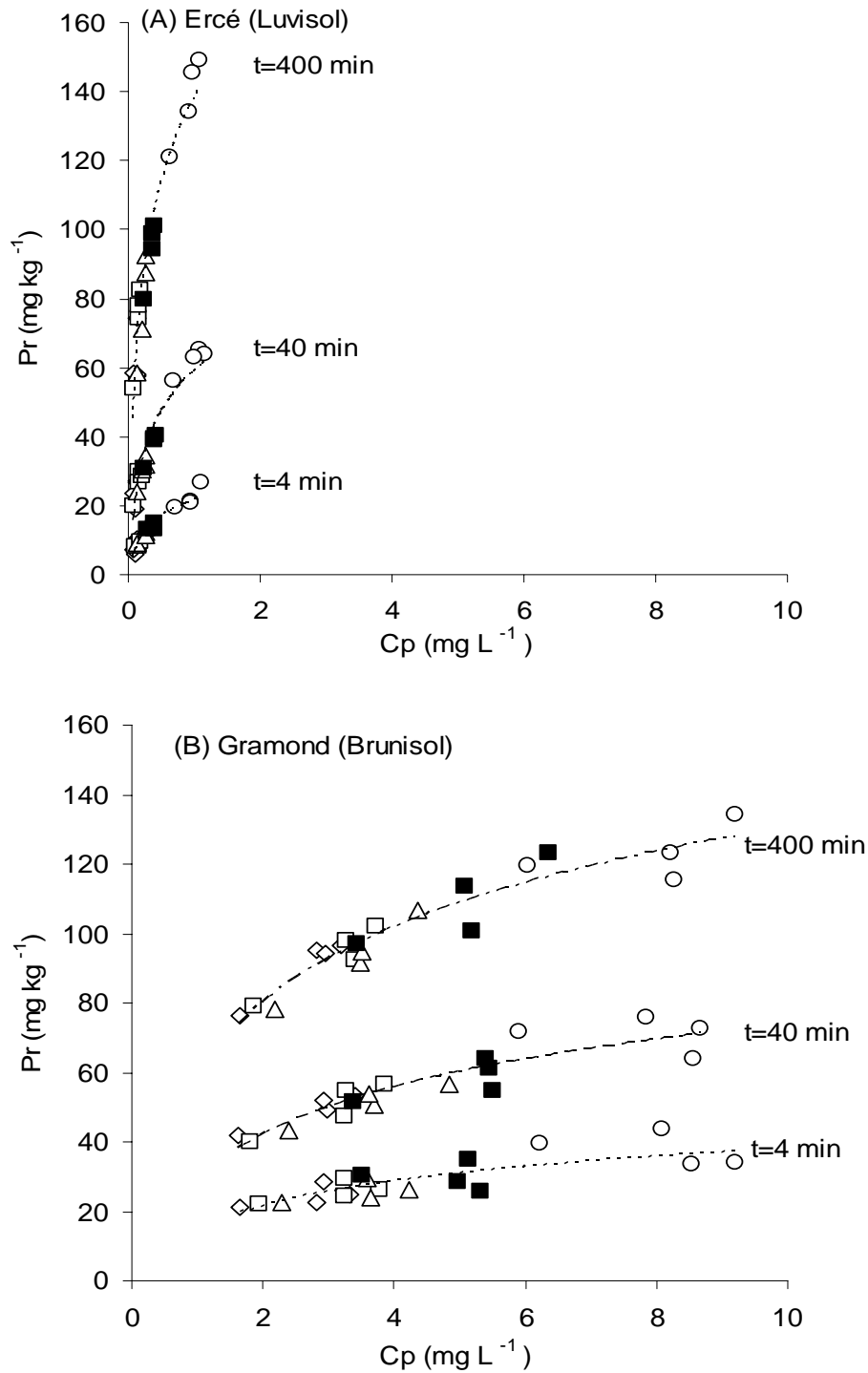


Tableau 4 Coefficients de la régression linéaire pour chaque site (Ercé et Gramond) et chaque année d'expérimentation décrivant l'évolution de la concentration des ions phosphates dans la solution du sol (C_p , mg P L^{-1}) en fonction du bilan cumulé de P (kg P ha^{-1}).

Table 4

Coefficients of the linear regression between soil solution P (C_p , mg P L^{-1}) and the cumulative P balance (Ban) related to site and year.

Grassland field trial	Year of sampling	Intercept (mg P L^{-1})	Slope [($\mu\text{g P L}^{-1}$) (kg P ha^{-1}) ⁻¹]	Obs. ^b	R ² ^c	P ^d
Ercé (Luvisol)	2002	0.119 (0.005) ^a	0.51 (0.06)	16	0.83	<0.001
	2003	0.096 (0.007)	0.45 (0.07)	16	0.74	<0.001
	2004	0.127 (0.010)	0.61 (0.08)	16	0.78	<0.001
	grouped	0.115 (0.005)	0.54 (0.05)	48	0.75	<0.001
Gramond (Brunisol)	2001	2.79 (0.13)	9.09 (0.93)	15	0.88	<0.001
	2002	2.95 (0.13)	8.62 (0.77)	15	0.91	<0.001
	2003	2.56 (0.16)	7.09 (0.86)	15	0.84	<0.001
	2004	2.80 (0.17)	8.05 (0.88)	15	0.87	<0.001
	grouped	2.75 (0.07)	7.98 (0.43)	60	0.85	<0.001

^a the number in parenthesis is the standard error of the parameter.

^b Obs. is the number of experimental observations. For Gramond trial, one plot was not considered (NOP1, block 4) in the statistical analysis.

^c R² is the proportion of variation within the experimental observations accounted for by the linear regression.

^d P level of statistical significance

3.6 Evaluation of P transfer properties at the soil/solution interface from Freundlich kinetic equation

The parameter estimates of the equation presented in Table 5 for both soils are used to analyze the differences in the diffusive supply of P ions between the Ercé and Gramond soils.

Tableau 5 Paramètres (v, w, p) de la fonction cinétique de Freundlich ($Pr = vCp^w t^p$)

Table 5

The v, w and p parameter estimates of the Freundlich kinetic equation ($Pr = vCp^w t^p$).

	v^a	w^b	p^c	R^2 (obs.) ^d	P
Ercé (luvisol)	13.07 (0.58) ^e	0.397 (0.009)	0.403 (0.007)	0.991 (60)	<0.0001
Gramond (Brunisol)	13.03 (0.53)	0.317 (0.017)	0.269 (0.006)	0.983 (60)	<0.0001

The equation ($Pr = vCp^w t^p$) describes the dynamic of the gross transfer ($Pr, \text{mg P kg}^{-1}$) of P ion at the soil-to-solution interface as a function of elapsed time of isotopic dilution (t, min) and soil solution P ($Cp, \text{mg P L}^{-1}$).

^a The v parameter is the gross amount of diffusive soil P after 1 minute when Cp is 1 mg P L^{-1} .

^b The w parameter describes the less than proportional increase of Pr with Cp

^c The p parameter describes the less than proportional increase of Pr with t

^d R^2 is the proportion of variation accounted for by the model. (obs.) is the number of experimental observations.

^e the standard error of the estimate.

P is the level of statistical significance

In order to compare the soils and reveal these differences we calculated the Pr values and other derived variables such as the net amount (ΔPr) of phosphate ions that can diffuse at the soil/solution interface or the soil P buffering capacity (PBC), considering different scenarios which combine different initial Cp values (Cp_i) and periods of transfer. Thus, we have considered the initial Cp values, *i.e.* the value of Cp corresponding to the nil B_{cum} value over the years of the experiment (Table 4) which are 0.115 and 2.75 mg P L^{-1} for Ercé and Gramond experiments, respectively. We also examined different orders of magnitude for the elapsed time for the transfer. All values are presented in Table 6. At the same Cp values, the Pr , ΔPr and PBC values were increasingly greater in the Ercé soil with time than in the Gramond soil. However, when we consider the different Cp_i associated with the two grassland experiments (Cp_i value is about 20 times greater in Gramond soil than in Ercé soil), the corresponding calculated Pr , and ΔPr values are initially greater in the Gramond soil during the first days of transfer. Thereafter, Pr and ΔPr values are more or less comparable after 1 week for both soils. Beyond this period, Pr and ΔPr values became increasingly greater in the Ercé soil. The PBC values at the Cp_i value, which represents the ability of the soil solid phase to buffer the initial soil solution P concentration, is always greater and increasingly so in the Ercé soil for all durations of transfer. For example, PBC ($Cp_i, 1 \text{ month}$) value for Ercé soil is 35 times greater than that of Gramond soil (Table 6).

Tableau 6 Valeurs calculées à l'aide de la fonction cinétique de Freundlich de la quantité (Pr) d'ions phosphates diffusibles ainsi que de sa variation (ΔPr) et du pouvoir tampon du sol vis-à-vis des ions phosphates (PBC) pour différents ordres de grandeur de durée de transfert

	Cpi	Pr ^a				ΔPr ^b				PBC ^c			
		1min	1 day	1 week	1 month	1min	1 day	1 week	1 month	1min	1 day	1 week	1 month
Ercé (luvisol)	0.115	5.5	104	227	409	3.9	74	162	291	19.1	358	785	1411
Gramond (Brunisol)	2.75	18	127	214	317	15.5	110	185	274	2.1	15	25	37
Ratio ^d	0.04	0.3	0.8	1.1	1.3	0.3	0.7	0.9	1.1	9	24	32	39
Ercé (luvisol)	0.115	5.5	104	227	409	3.9	74	162	291	19.1	358	785	1411
Gramond (Brunisol)	0.115	6.6	46	78	116	4.1	29	49	73	18.1	128	216	320
Ratio	1.0	0.8	2.2	2.9	3.5	1.0	2.5	3.3	4.0	1.1	2.8	3.6	4.4
Ercé (luvisol)	2.75	20	366	802	1441	17.9	336	736	1324	2.8	53	116	208
Gramond (Brunisol)	2.75	18	127	214	317	15.5	110	185	274	2.1	15	25	37
Ratio	1.0	1.1	2.9	3.7	4.5	1.2	3.1	4.0	4.8	1.4	3.6	4.7	5.7

^a All gross amounts of diffusive soil P (Pr, mg P kg⁻¹ soil) were calculated from the Freundlich kinetic equation (Table 3) considering the two levels of soil solution P (Cpi, mg P L⁻¹) when P balance is nil and different timescales of diffusion.

^b ΔPr (mg P kg⁻¹ soil) values correspond to the net amount of diffusive P between the above Pr values and those calculated with the threshold Cp value of P influx by roots, i.e. 0.005 mg P L⁻¹ (Barber, 1984).

^c P buffering capacity (PBC, L solution kg⁻¹ soil) is the first derivative of Pr to Cp: $\text{PBC} = v w C_p^{(w-1)} t^p$.

^d Ratio is Ercé value divided by Gramond one.

The parameterization of the Freundlich kinetic equation (Table 5) for both soils allows us to calculate the new (final) C_p value (C_{p_f}) when 1 kg P ha^{-1} is removed from the pool, including both P ions in solution and diffusive soil P. The calculation is based on the mass conservation law which gives:

$$Pw_i + Pr_i = B + Pw_f + Pr_f \quad (7)$$

where Pw_i and Pw_f are the initial and final amounts of P ions in soil solution, with $Pw_i = C_{p_i}(V/M)$ and $Pw_f = C_{p_f}(V/M)$ in which the volume-to-mass ratio (V/M) is 10; Pr_i and Pr_f , are the initial and final diffusive P supply at C_{p_i} and C_{p_f} , respectively, with $Pr_i = vC_{p_i}^w t^p$ and $Pr_f = vC_{p_f}^p$; and B is 1 kg P ha^{-1} expressed in mg P kg^{-1} using the bulk density of the 0-5 cm soil layer. It gives an amount of 482.5 and 517.5 Mg ha^{-1} for the 0-5 cm layer for the Ercé and Gramond soils, respectively. Hence 1 kg P ha^{-1} corresponds to $2.07 \text{ mg P kg}^{-1}$ for the Ercé soil and $1.93 \text{ mg P kg}^{-1}$ for the Gramond soil. Eq. (7) is solved for C_{p_f} by iteration assuming different periods of diffusion: 1 minute, 1 day, 1 week and 1 month. The calculated C_{p_f} value and the associated change in C_p ($C_{p_i} - C_{p_f}$) value are presented in Table 7. As expected, C_{p_f} values increased for both soils when increasing amounts of diffusive P are assumed to buffer the soil solution P. We observe that calculations correctly predicted the contrasting behaviour between soils that is observed in field conditions (Fig. 5).

Tableau 7 Valeurs simulées de la concentration des ions phosphates dans la solution (C_{p_f}) par modélisation

Table 7

Simulated values of the P ions concentration in solution (C_{p_f}) by modeling.

Soil	C_{p_i} (mg P L^{-1})	P balance ^a (mg P kg^{-1})	Period of diffusion	C_{p_f} ^b (mg P L^{-1})	$C_{p_f} - C_{p_i}$ ($\mu\text{g P L}^{-1}$)
Ercé (Luvisol)	0.115	2.07	1 minute	0.035	62
	0.115	2.07	1 day	0.109	5.5
	0.115	2.07	1 week	0.112	2.6
	0.115	2.07	1 month	0.113	1.5
	0.115	2.07	1 year	0.115	0.53
Gramond (Brunisol)	2.77	1.93	1 minute	1.94	159
	2.77	1.93	1 day	2.64	78
	2.77	1.93	1 week	2.69	55
	2.77	1.93	1 month	2.72	41
	2.77	1.93	1 year	2.74	24

^a 1 kg P ha^{-1} corresponded to $2.07 \text{ mg P kg}^{-1}$ for the Ercé soil and $1.93 \text{ mg P kg}^{-1}$ for the Gramond soil.

^b the model is a mass balance conservation equation. It equals the variation in dissolved plus diffusive soil P with the P balance value of -1 kg P ha^{-1} considering different periods of diffusion and soil solution P concentration corresponding to the nil P balance (C_{p_i}).

4. Discussion

4.1 Variation in C_p in grassland field conditions

Analysis of P balance data for both sites emphasises the potential contribution of leaching to P losses under grassland. The significant difference observed for B_{cum} between Ercé and Gramond sites, originates essentially from P losses through leaching (Table 2). Our data confirm that this process is most likely to occur where P concentration in soil solution is maximum as at Gramond (Toor *et al.*, 2005). This component is scarcely considered in the calculation of P balance. Usually, the P balance is calculated as the difference between the applied P minus the P exported in plant materials. So, a general result observed in long term field experiments is that the P balance is positive as long as the applied P is greater than the exported P (Boniface and Trocmé, 1988; Morel, 2002; Gallet *et al.*, 2003). For the grassland experiment at the Gramond location, the P balance, calculated accounting for the P leached, is negative even when the applied P is greater than P exported. This result shows that a satisfactory determination of the annual and cumulative P balance should include the leached P.

The linear relationship which exists between C_p and B_{cum} in Ercé and Gramond (Fig. 5) is in accordance with observations frequently reported in the literature (Morel, 2002; Ekholm *et al.*, 2005). However, we observe that although the range of B_{cum} values is similar for both soils, the variation in C_p per kg of cumulative P balance (Fig. 5; Table 4) differed greatly between soils: this variation is 15-fold greater at Gramond than at Ercé.

4.2 Calculation of C_p change from batch experiments

The results obtained in the batch study showed that the experimental P_r values fitted very closely to the Freundlich equation and confirm the ability of this function to accurately integrate both time and C_p effects on the gross transfer of P ions at the solid-to-solution interface of soils. This is in accordance with several studies done on fertilized and cultivated soils under continuous annual crops (Morel *et al.*, 2000), fluvial sediments (Némery *et al.*, 2004) and materials used to treat waste waters in constructed subsurface flow wetlands (Kvarnström *et al.*, 2004). The Freundlich kinetic equation also closely fitted to the net amount of P transferred in sorption-desorption experiments (Barrow, 1989; Torrent, 1997; Chardon, 1998; Schneider *et al.*, 2003).

The characteristics of the diffusive P supply derived from the Freundlich kinetic (Table 6) showed that the Ercé soil had a greater ability to supply P, especially when it is analyzed for the same conditions of time and C_p . The greater reactivity of the Ercé soil for P ions is mainly attributed to the iron and aluminium oxides (Table 1), which are two of the basic soil constituents that can react with P ions in solution (Koopmans, 2004; Hooda *et al.*, 2001). The Al and Fe molar content of oxalate extracts showed that the Ercé soil contains about 8 and 2.5 times more Al and Fe oxides respectively than that of Gramond. This is also a partial explanation of the difference in C_p value at the start of the experiments. For a similar positive P balance applied to fields during decades before starting the experiment, the increase in C_p is

greater in the Gramond soil than in the Ercé soil. The distribution of P ions between liquid and solid phases is strongly in favour of the solid phase for the Ercé soil. Gross and net amounts of diffusive P supply as well as PBC values calculated for similar C_p values stress the differences between the two soils (Table 6). However, when C_p level is accounted for, the diffusive soil P supply after a few days is comparable in the Ercé and Gramond soils (Table 4).

By contrast, the P extracted by the Olsen method (Table 1) indicated a greater amount for the Gramond soil. This comparison highlights the difference in the information derived from a chemical extraction and the proposed approach, as often reported (Fardeau *et al.*, 1988). It might result in different strategies for fertility management (Hedley *et al.*, 1995) or grassland restoration (Walker *et al.*, 2004) if we consider either the P extracted by chemical reagent or the dynamics of the P ions between the solid and liquid phases of soil coupled to the determination of the soil solution P. One should consider this mechanistic evaluation of the soil P bioavailability instead of a result which is operationally defined and that cannot be validated.

4.3 Comparison of the changes in C_p observed in grassland fields and calculated from batch studies

The central objective of this study was to analyse the C_p changes (ΔC_p) observed under continuous cultivation and fertilization in the two grassland field experiments (the slope of Table 4) in relation to the C_p changes ($C_{p_i} - C_{p_f}$) calculated from the batch experiment (Table 7) aimed at determining both the amount of P ions in solution and the associated diffusive soil P supply. Our intent was not to compare the two values, but rather to use the simulation model derived from batch studies as a tool to evaluate its ability to mimic different behaviour in relation to soil P characteristics. The C_{p_f} value was calculated considering i) a mass conservation law equation (Eq. (7)), ii) an annual P balance of 1 kg P ha⁻¹ for different timescales (1 day, 1 week, 1 month and 1 year). It was then used to elucidate to what extent the characteristics of the diffusive soil P can affect the ($C_{p_i} - C_{p_f}$) value. As expected, the calculated C_{p_f} values increase for both soils when increasing amounts of diffusive P are assumed to equilibrate the soil solution P (Table 7). It is found that the corresponding changes in C_p ($C_{p_i} - C_{p_f}$) decreased with increasingly periods of time. Considering a period of one year, we can compare the ($C_{p_i} - C_{p_f}$) values in Table 7 to the ΔC_p values in Table 4.

The first information is that the simulation runs predicted correctly that the change in C_p would be greater in the Gramond soil. The ($C_{p_i} - C_{p_f}$) and ΔC_p values ranked the two soils similarly although they have very different behaviour. This result is rather encouraging and promising for modelling purposes, especially when we compare both values for the Ercé experiment: the ($C_{p_i} - C_{p_f}$) and ΔC_p values are not significantly different, 0.53 against 0.54 (± 0.046) $\mu\text{g P L}^{-1}$, respectively.

However, we have to moderate this conclusion if the results obtained for the Gramond experiment are considered. In that case, the calculated ($C_{p_i} - C_{p_f}$) value for a period of 1 year is about 3 times greater than the observed ΔC_p value, 24 against 8.0 (± 0.4) $\mu\text{g P L}^{-1}$, respectively.

At present it is not possible to clearly rule on the cause of this difference. Further work and analysis are necessary, especially on the 5–10 cm soil layer, to get a better understanding.

One probable reason for the mismatch of observed and calculated changes in C_p is that the loss of P from the upper layer to deeper ones through preferential pathways which can be considerable in grassland soils (Brookes *et al.*, 1997). This loss of P is greater in the Gramond experiment due to the P load of colloids and fine particles. This annual flux would lower the slope of the linear relation describing C_p vs. B_{cum} , especially for the Gramond experiment.

Another possible explanation for the mismatch between field and batch studies might be an inaccurate evaluation of the P balance. We assumed in the C_p vs. B_{cum} relationships (Fig. 5) that all the P offtake came from the 0–5 cm layer of soil. This assumption is questionable and leads to overestimate the current calculation. It is evident that the upper soil layer of grassland had the largest amounts of plant-available soil P due to both recycling of plant residues and fertilizer application. This results in a very variable vertical distribution of plant-available P down the soil profile (Jobbágy and Jackson, 2001). Also, the upper soil layer had greater root densities than deeper layers. As a consequence, the 0–5 cm layer of soil is the main source of P for plants. However there is no doubt that grassland swards acquire part of their P from deeper layers, especially because the upper layer is often dry. Currently, knowledge of the relative contribution of different soil layers to grass nutrition is weak and so we cannot improve our calculation of P balance.

Other assumptions made may also be queried. The plant-available soil P was assumed to be governed only by the diffusion of P ions at the solid-to-solution interface of soil; several other mechanisms (Hinsinger, 1998) such as mineralization of P, the excretion of protons and organic compounds that can dissolve P minerals, can also occur in the vicinity of roots (Hinsinger, 1998). They can help replenish the soil solution and participate in P uptake, which would necessitate accounting for them in the assessment of plant-available soil P. However, the amount of their contribution to plant nutrition is still unknown, so additional corrections are not yet possible.

5. Conclusions

Results of field experiments as well as a batch study show that the two grassland soils display very different abilities as regards both their short- and long-term phosphorus supply. The data confirm that the Freundlich kinetic equation is able to accurately account for both time and C_p effects on the dynamics of the gross transfer of P ions at the soil/solution interface. Its parameterization allows us to calculate the P supply capacities for C_p and t values representative of the functioning of the soil-plant system. Using a mass balance equation, we calculate the change in C_p corresponding to the output of 1 kilogramme of P per year. This value did not differ significantly from the observed change in C_p in the field experiment on the Luvisol. Nevertheless, a difference was observed for the Brunisol between the changes in C_p determined from field or batch studies which was difficult to explain. Among several assumptions, it is likely that the loss of P from the 0–5 cm layer by preferential flow of P is an important one. Also, we have to make progress in the calculation of the annual P balance.

Finally, this study showed that the proposed approach is a promising tool to predict the long-term dynamics of P in grassland soils and to simulate different agronomic scenarios. Such a model developed in the laboratory can help to evaluate the long-term P resilience, which is an obstacle to the restoration of grasslands for nature conservation areas, in a less time-consuming manner than long-term field experiments.

Acknowledgements

This work was supported by French Ministry of Foreign Affairs (MAE) through the Brancuși project (08575XE) and by the European Commission through the VISTA project (EVK2-CT-2002-00168).

References

- Abbot, L. K., Murphy, D. V., 2003. What is soil biological fertility? In: Abbot, L. K., Murphy, D.V. (Eds.), *Soil biological fertility. A key to sustainable land use in agriculture*. Kluwer, Dordrecht, pp. 1-15.
- Aerts, R., Chapin, F. S., 2000. The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns. *Adv. Ecol. Res.* 30, 2-67.
- Afnor, 1994. *Qualité des sols*, vol. 1, Recueil de normes. Afnor, La Défense. Paris.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith M., 1998. Crop evapotranspiration, Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Paper 56 *Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Rome*.
- Barber, S.A., 1984. *Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach*. Wiley, New-York.
- Barrow, N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29, 447-462.
- Barrow, N.J., 1979. The description of desorption of phosphate from soil. *J. Soil Sci.* 30, 259-270.
- Barrow, N.J 1989. Suitability of sorption-desorption models to stimulate partitioning and movement of ions in soil. In: Bar-Yosef, B., Barrow, N.J., Goldshmid J., (Eds.), *Inorganic contaminants in the vadose zone*. Springer Verlag, Berlin, pp. 18-32.
- Boniface, R., Trocmé, S., 1988. Enseignements fournis par des essais de longue durée sur la fumure phosphatée et potassique. Essais sur la fumure phosphatée. In: I.N.R.A (Ed.), *Phosphore et potassium dans les relations sol-plante: conséquences sur la fertilisation*. I.N.R.A., Paris, pp. 279-401.

Brookes, P.C., Heckrath, G., De Smet, J., Hofman, G., Vanderdeelen, J., 1997. Losses of phosphorus in drainage water. In: Tunney, H., Carton, O.T., Brookes, P.C., Johnston, A.E., (Eds.), Phosphorus loss from soil to water. Cab International, Wallingford, pp. 253-271.

Brown, D., 1954. Methods of surveying and managing vegetation. Bull. Commonwealth Bureau of Pastures and Crops. Farmham Royal, 42, pp. 233.

Chardon, W.J., Blaauw, D., 1998. Kinetic Freundlich equation applied to soils with high residual phosphorus content. Soil Sci. 169, 30-35.

Critchley, C.N.R., Chambers, B.J., Fowbert, J.A., Bhogal, A., Rose, S.C., Sanderson, R.A., 2002. Plant species richness, functional type and soil properties of grasslands and allied vegetations in English Environmentally Sensitive Areas. Grass Forage Sci. 57, 82-92.

Ehlert, P., Morel, C., Fotyma, M., Destain, J.P., 2003. Potential role of phosphate buffering capacity of soils in fertilizer management strategies fitted to environmental goals. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166, 409-415.

Ekholm, P., Turtola, E., Grönroos, J., Seuri, P., Ylivainio, K., 2005. Phosphorus loss from different farming systems estimated from soil surface phosphorus balance. Agric. Ecosystems Environ. 11, 266-278.

Fardeau, J.C., Jappé, J., 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes: extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. C.R. Acad. Sci., Paris. 280, série D, 1861-1864.

Fardeau, J.C., 1981. Cinétiques de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols. Thèse de Doctorat d'Etat. Université Pierre et Marie Curie. Paris 6.

Fardeau, J.C., Morel, C., Boniface, R., 1988. Phosphore assimilable des sols. Quelle méthode choisir en analyse de routine. Agronomie 8, 577-584.

Frossard, E., Fardeau, J.C., Brossard, M., Morel, J.L., 1994. Soil isotopically exchangeable phosphorus: a comparison between E and L values. Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 846-851.

Gallet, A., Flisch, R., Ryser, J.-P., Frossard, E., Sinaj, S. 2003. Effect of phosphate fertilization on crop yield and soil phosphorus status. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166:568-578.

Gourley, C. J. P., Melland, A. R., Peverill, K. I., Strickland, P., Awty, I., Scott, J. M., 2005. Fertiliser response and soil test calibrations for grazed pastures in Australia. In: Proceedings of the XXth International Grassland Congress, Dublin, pp. 861.

Hamon, R.E., Bertrand I., McLaughlin, M.J., 2002. Use and abuse of isotopic exchange data in soil chemistry. *Aust. J. Soil Res.* 40, 1371-1381.

Haygarth, P.M., Chapman, P.J., Jarvis, S.C., Smith, R.V., 1998. Phosphorus budgets for two contrasting farming systems in the UK. *Soil Use Manage.* 14, 160-167.

Haygarth, P.M. and Jarvis, S.C., 1999. Transfer of phosphorus from agricultural soils. *Adv. Agron.* 66, 195-249.

Headley, M.J., Mortvedt, J.J., Bolan N.S., Syers J.K., 1995. Phosphorus fertility management in agroecosystems. In: Tiessen, H. (Ed.), *Phosphorus in the global environment*. Wiley, Chichester, pp. 59-92.

Hinsinger, P., 1998. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.* 74, 64-97.

Hooda, P. S., Truesdale, V.W., Edwards, A. C., Withers, P.J.A., Aitken, M. N., Miller, A., Rendell, A. R., 2001. Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications. *Adv. Environ. Res.* 5, 13-21.

Jobbágy, E.G., Jackson R.B., 2001. The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* 53, 51-77.

Koopmans, G. F., 2004. Characterization, desorption, and mining of phosphorus in noncalcareous sandy soils. Doctoral thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 168 pp.

Kvarnström, E., Morel, C., Krogstad, T., 2004. Plant-availability of phosphorus in filter substrates derived from small-scale wastewater treatment systems. *Ecol. Eng.* 22, 1-15.

Marriot, C.A., Fothergill, M., Jeangros, B., Scotton, M., Louault, F., 2004. Long term impacts of extensification of grassland management on biodiversity and productivity in upland areas. *Eur. J. Agron.* 24, 447-462.

McCrea, A. R., Trueman, I.C., Fullen, M.A., 2004. Factors relating to soil fertility and species diversity in both semi-natural and created meadows in the West Midlands of England. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 335-348.

McKeague, J.A., Day, J.H., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46, 13-22.

Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Miner.* 5, 317-327.

Morel, C., 2001. The effects of soil solution P and time on the transfer of phosphate ions in soil from the IMPHOS European Network. In : Johnston., A. E., Ehlert, P.A.I., Kueke, M.,

Amar, B., Jaggard, K.W., Morel, C. (Eds.), The effect of phosphate fertilizer management strategies on soil phosphorus status and crop yields in some European countries. Actes Editions, Rabat Maroc.

Morel, C., 2002. Caractérisation de la phytodisponibilité du Phosphore du sol par la modélisation du transfert des ions phosphates entre le sol et la solution. Mémoire d'HDR, INPL Nancy, 80 pp.

Morel, C., Tiessen, H., Moir, J.O., Stewart, J.W.B., 1994. Phosphorus transformations and availability under cropping and fertilization assessed by isotopic exchange. Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 1439-1445.

Morel, C., Tunney, H., Plénet, D., Pellerin, S., 2000. Transfer of phosphate ion between soil and solution. Perspectives in soil testing. J. Environ. Qual. 29, 50-59.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 27, 31-36.

Némery, J., Garnier, J., Morel, C., 2004. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs diffuse sources, dissolved vs particulate forms. Biogeochemistry 72, 35-66.

Olde Venterink H., van der Vliet R.E., Wassen, M.J., 2001. Nutrient limitation along a productivity gradient in wet meadows. Plant Soil 234, 171-179.

Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S., Dean, L.A., 1954. Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. Circ. USDA. 939, 1-19.

Orsini, L., Rémy, J.C., 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. Bull. AFES. 4, 269-279.

Philipp, A., Huguenin-Elie, O., Sinaj, S., Flisch, R., Gago, R., Stutz, C., Kessler, W., 2004. Long-term relationships between phosphorus fertilisation, soil phosphorus status and the productivity of a permanent meadow. In: Land use systems in grassland dominated regions. Proceedings of the 20th General Meeting of the European Grassland Federation (EGF), Luzern. Grassland Science in Europe. 9, 681-683.

SAS Institute, 1995. SAS/STAT, Version 6.11. SAS Institute Inc., Cary, NC.

Saxton, K.E., Rawls, W.J., Romberger, J.S., Papendick, R. I., 1986. Estimating generalized soil water characteristics from texture. *Trans. Am. Soc. Agri. Eng.* 50(4):1031-1035.

Schneider A., Morel, C., 2000. Relationship between the isotopically exchangeable and resin-extractable phosphate of deficient to heavily fertilized soil. *Eur. J. Soil Sci.* 51, 709-715.

Schneider, A., Mollier, A., Morel, C., 2003. Modeling the kinetics of the solution phosphate concentration during sorption and desorption experiments. *Soil Sci.* 168, 627-636.

Toor, G.S., Condrón, B.J., Cade-Menun, B.J., Di, H.J., Cameron, K.C., 2005. Preferential phosphorus leaching from an irrigated grassland soil. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 155-167.

Torrent, J., 1997. Interactions between phosphate and iron oxide. *Adv. Geoecol.* 30, 321-344.

Tunney, H., Breeuwsma, A., Withers, P.J.A., Ehlert P., 1997. Phosphorus fertilizer strategies: present and future. In: Tunney, H., Carton, O.T., Books, P.C., Johnston, A.E. (Eds.), *Phosphorus Loss from Soil to Water*. CAB International, pp. 177-203.

van Veldhoven, P.P., Mannaerts, G.P., 1987. Inorganic and organic phosphate measurements in the nanomolar range. *Anal. Biochem.* 161, 45-48.

Walker, K.J., Stevens, P.A., Stevens, D.P., Owen, J., Manchester, S.J., and Pywell, R.F, 2004. The restoration of species-rich lowland grassland on land formerly managed for intensive agriculture in the UK. *Biological Conservation* 119, 1-18.

Chapitre 3 Variabilité de la dynamique du P diffusible du sol en fonction du type de sol et des régimes de fertilisation NP

Dans le chapitre précédent, la dynamique des ions phosphates diffusibles dans un type donné de sol a été considérée comme invariante avec les régimes de fertilisation NP, conformément à ce qui a déjà été observé dans des sols de grande culture, cultivés de longue date (Morel *et al.*, 1994). L'objectif de ce chapitre est de revenir sur cette hypothèse de travail et de tester la robustesse du paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich, qui avait été établi dans le chapitre précédent sur le traitement N_0P_1 , en fonction du régime de fertilisation. Le chapitre 1 de la partie 5 nous a montré que pour ce faire il fallait impérativement analyser tous les échantillons, de manière individuelle, et éviter de «fabriquer» un échantillon moyen par traitement à partir du mélange homogène de la même masse de sol des échantillons prélevés dans chacun des 4 blocs. Les différents objectifs sont donc:

- i) de **déterminer le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich** décrivant la dynamique des ions phosphates diffusibles pour chaque échantillon de terre (couche 0–5 cm) prélevé dans chacune des 16 parcelles (4 traitements NP \times 4 blocs) de chacun des deux dispositifs expérimentaux d'Ercé et de Gramond;
- ii) de réaliser la **comparaison statistique** deux à deux des différents paramétrages correspondants aux quatre traitements NP de chaque dispositif;
- iii) d'analyser et de **quantifier les écarts de comportement** entre les deux types de sol et surtout entre les 4 traitements NP. Pour ce faire, nous avons utilisé les différentes fonctions cinétiques de Freundlich pour simuler les quantités brutes d'ions phosphates diffusibles en considérant différents scénarii dans les échelles de temps et de concentration des ions phosphates dans la solution.
- iv) d'**identifier** enfin, la ou les **propriétés physico-chimiques** susceptibles d'expliquer les différences de dynamique des ions phosphates diffusibles entre les traitements NP.

Les observations expérimentales de la concentration des ions phosphates dans la solution ont été obtenues suivant le protocole présenté dans la partie 3 paragraphe V.

I Evolution de la concentration des ions phosphates durant le suivi de la dilution isotopique

Les valeurs de la concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution du sol (filtrée à 0,2 μm) en suspension (1 g sol pour 10 ml eau distillée) sont présentées pour les échantillons prélevés dans les dispositifs d'Ercé et de Gramond (Figure 5.3.1 et Figure 5.3.2). Les différentes valeurs de C_p ont été obtenues par des apports croissants signalés dans la légende de ces deux figures. Les valeurs de C_p sont représentées après 40 h de mise en suspension. Le temps initial, $t=0$, correspond à l'introduction de la radioactivité. Le dosage des ions phosphates dans la solution a été réalisé après 3 durées de dilution isotopique, 4, 40 et 400 min.

Pour l'ensemble des situations, il n'y a pas de variation significative de C_p au cours du suivi de la dilution isotopique et les suspensions de sol peuvent donc être considérées comme étant dans un état stationnaire. La quantité ($Q_w=10 \cdot C_p$) d'ions phosphates dans la solution reste donc constante et la variation de la quantité d'ions phosphates dans la solution est nulle pendant les 400 minutes que dure le suivi de la dilution isotopique. **L'hypothèse évoquée précédemment lors de l'utilisation du traçage isotopique concernant le maintien de l'état stationnaire est donc vérifiée.** La quantité brute d'ions phosphate (dont certains sont marqués par le phosphore 32 radioactif) transférés de la solution vers la phase solide du sol est égale au transfert brut inverse d'ions phosphate de la phase solide du sol vers la solution.

Figure 5.3.1 Concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution de sol en fonction de la durée de dilution isotopique (4, 40, 400 min) pour les différents apports de phosphore dans les sols des traitements N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif d'Ercé. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement

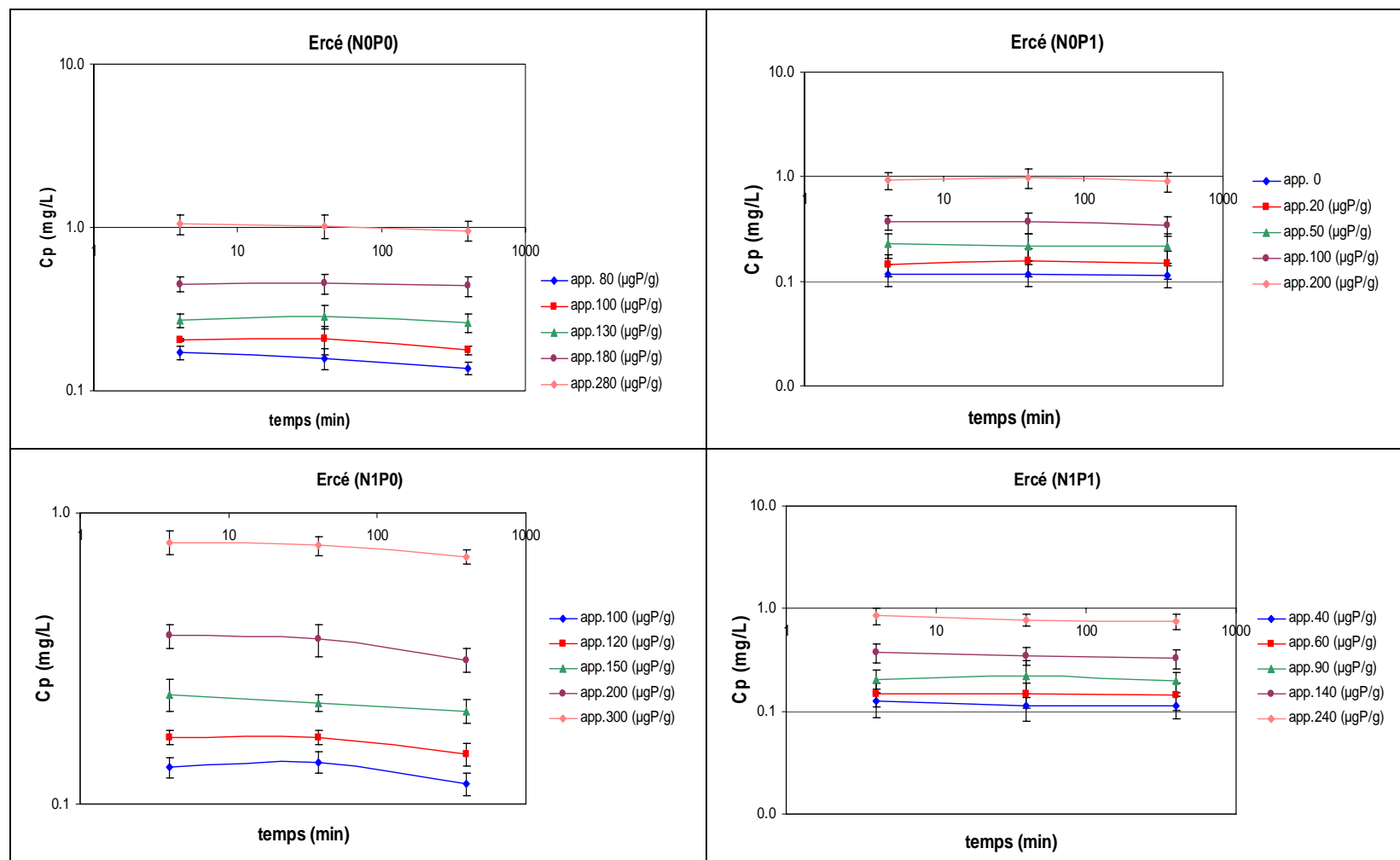
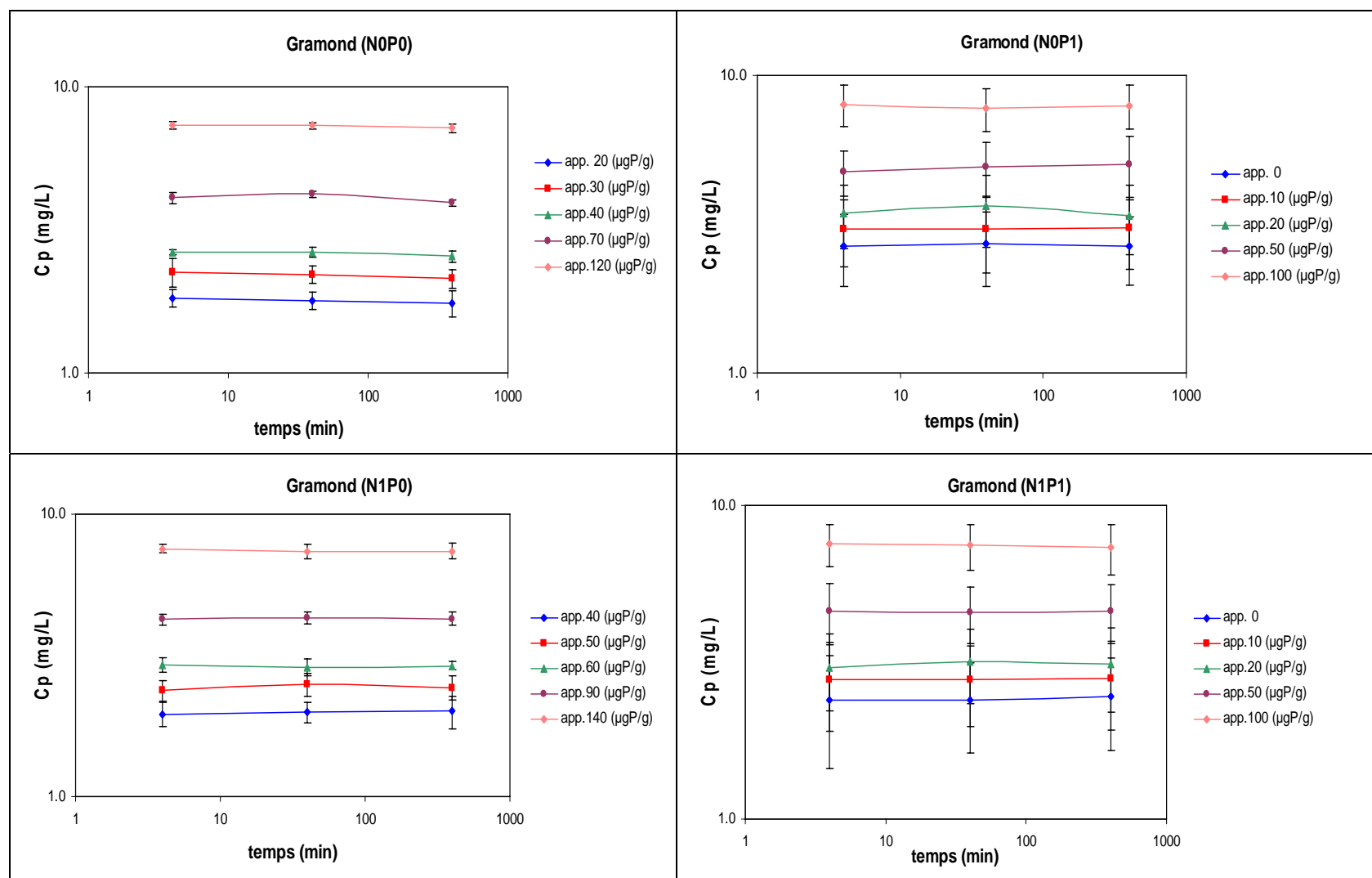


Figure 5.3.2 Concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution de sol en fonction de la durée de dilution isotopique (4, 40, 400 min) pour les différents apports de phosphore dans les sols des traitements N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif de Grammond. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement



II Transfert net: variation de la quantité d'ions phosphates transférés à l'interface solide–solution lors d'expériences de sorption–désorption

La variation, après 40 h de sorption ou de désorption, de la quantité (Psd) d'ions phosphates transférés à l'interface solide–solution du sol en suspension est représentée en fonction de la concentration des ions phosphate en solution (Figure 5.3.3 et Figure 5.3.4). La Figure 5.3.3 présente les 16 échantillons (4 traitements et 4 blocs) prélevés dans le dispositif d'Ercé. La Figure 5.3.4 présente les 16 échantillons prélevés dans le dispositif de Gramond. Les différentes valeurs de C_p correspondent aux apports présentés dans la Figure 5.3.1 et la Figure 5.3.2.

Les valeurs expérimentales de ces courbes de sorption–désorption sont conformes à ce qui est généralement observé pour les ions phosphates (Schneider *et al.*, 2003) mais aussi pour les ions potassiques (Hinsinger *et al.*, 2005 a). Ce type de relation est souvent désigné par relation Q/I (Quantité vs Intensité) dans les publications. Le terme «intensité» est généralement estimé par la concentration des ions phosphates dans la solution alors que pour les ions potassiques il s'agit du rapport entre l'activité ionique des ions potassiques à la racine carrée de la force ionique de calcium (Hinsinger, 2005 b).

La forme de chacune des courbes de sorption–désorption est identique pour tous les sols et en accord avec de nombreux résultats publiés. Elle est de type croissante asymptotique. La valeur de Psd augmente moins que proportionnellement à l'augmentation de C_p . Cette adsorption non spécifique, due à des liaisons électrostatiques faibles, est caractérisée par une affinité décroissante expliquée par des phénomènes de répulsion. Lorsque la courbe de sorption–désorption est complète (voir par exemple Gramond N_0P_1 et N_1P_1), elle coupe l'axe des x pour une valeur de C_p pour laquelle la sorption est égale à la désorption (la valeur de Psd est nulle). Cette valeur correspond à la concentration d'équilibre des ions phosphates (C_{peq}) de l'échantillon de sol pour les conditions opératoires de l'étude. En phase de désorption, la valeur de C_p est inférieure à C_{peq} et des ions phosphates quittent la phase solide pour rejoindre la solution ($Psd < 0$). Au contraire, lorsque C_p est supérieure à C_{peq} , des ions phosphates passent de la solution vers la phase solide du sol ($Psd > 0$).

Pour le sol d'Ercé, les valeurs de Psd sont comprises entre environ -10 et $300 \text{ mg P kg}^{-1} \text{ sol}$ pour une gamme explorée de C_p allant de 0.1 mg P L^{-1} à un peu plus de 1 mg P L^{-1} . Pour ce sol, une désorption est observée uniquement pour le traitement N_0P_1 (apport 0). L'ensemble des autres points expérimentaux se positionne sur une phase de sorption.

Pour le sol de Gramond, les valeurs de Psd sont comprises entre -40 et $+60 \text{ mg P kg}^{-1}$ pour une gamme de valeurs de C_p allant de 1.0 à $9 \text{ mg P g}^{-1} \text{ sol}$.

En regroupant les 2×16 courbes de sorption–désorption, on met en évidence que la position d'une courbe est fonction du type de sol puis du statut phosphaté de l'échantillon. Toutes les courbes de sorption–désorption sont situées sur la gauche pour le sol d'Ercé, c'est-à-dire pour des valeurs C_{peq} en moyenne plus de 10 fois inférieures à celles observées pour les sols de Gramond (Figure 5.3.5). Mais pour un type de sol donné, toutes les courbes sont ordonnées par la valeur de la concentration d'équilibre avec des curvilinéarités de plus en plus accentuées lorsque C_{peq} baisse. Pour les deux sols, le classement de C_{peq} est en moyenne le

suivant: $N_1P_0 < N_0P_0 < N_1P_1 < N_0P_1$ ce qui est en accord et en cohérence avec le classement établi à partir des valeurs de bilan cumulé de phosphore (Figure 4.3.4).

L'écart de positionnement des deux sols (Figure 5.3.5), qui regroupe la Figure 5.3.3 et la Figure 5.3.4, souligne que la capacité moyenne de sorption du sol d'Ercé est très supérieure à celle du sol de Gramond. Deux hypothèses complémentaires et non exclusives peuvent expliquer cette différence.

La première est que la teneur en certains constituants (argile, carbonate de calcium, matière organique, oxyhydroxides de fer et d'aluminium), susceptibles de réagir avec les ions phosphates en solution, est plus élevée dans le sol d'Ercé que dans le sol de Gramond. Le Tableau 5.3.1 et le Tableau 5.3.2 présentent respectivement les principales caractéristiques physico-chimiques des 16 échantillons de sols prélevés en 2004 dans les dispositifs d'Ercé et de Gramond. Les valeurs moyennes par traitement et par sol ont été calculées et regroupées dans le Tableau 5.3.3. Le sol d'Ercé a une teneur en particules fines (argile et limon), et tout particulièrement en limon, plus élevée que le sol de Gramond. L'extraction à l'oxalate d'ammonium, qui caractérise la fraction réactive des oxyhydroxides de fer et d'aluminium (Singh and Gilkes, 1991; McDowell and Condron, 2000; Dubus and Becquer, 2001; Nwoke *et al.*, 2003; Börling *et al.*, 2004), suggère une réactivité plus élevée du sol d'Ercé vis-à-vis des ions phosphates que celle du sol de Gramond. La surface spécifique du sol d'Ercé est plus grande que celle du sol de Gramond avec une densité de sites réactionnels potentiellement plus élevée.

La seconde hypothèse concerne le bilan de phosphore de chacune des deux grandes parcelles agricoles qui ont servi à l'implantation et la mise route des deux expérimentations. Il est en effet possible d'imaginer que des valeurs de bilans de P extrêmement différenciés conduisent dans un sol donné à des statuts phosphatés très contrastés ce qui se traduit par des niveaux de saturation en P plus ou moins marqués, c'est-à-dire des niveaux de C_{peq} éloignés. Les propriétaires, MM. Carrère et Estival, nous ont indiqué que les deux parcelles ont reçu régulièrement des fertilisations conséquentes avec cependant une différence de nature des apports puisque la parcelle d'Ercé a reçu essentiellement des engrais de ferme et celle de Gramond, principalement des scories, une forme minérale d'engrais phosphates.

Figure 5.3.3 Quantités (Psd) d'ions phosphates sorbés ou désorbés après 40 h de mise en suspension en fonction de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (Cp) pour les 16 échantillons de sols prélevés dans la couche (0-5 cm) des différentes parcelles de l'essai d'Ercé comprenant 4 traitements (N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 , N_1P_1) et 4 blocs (I, II, III, IV).

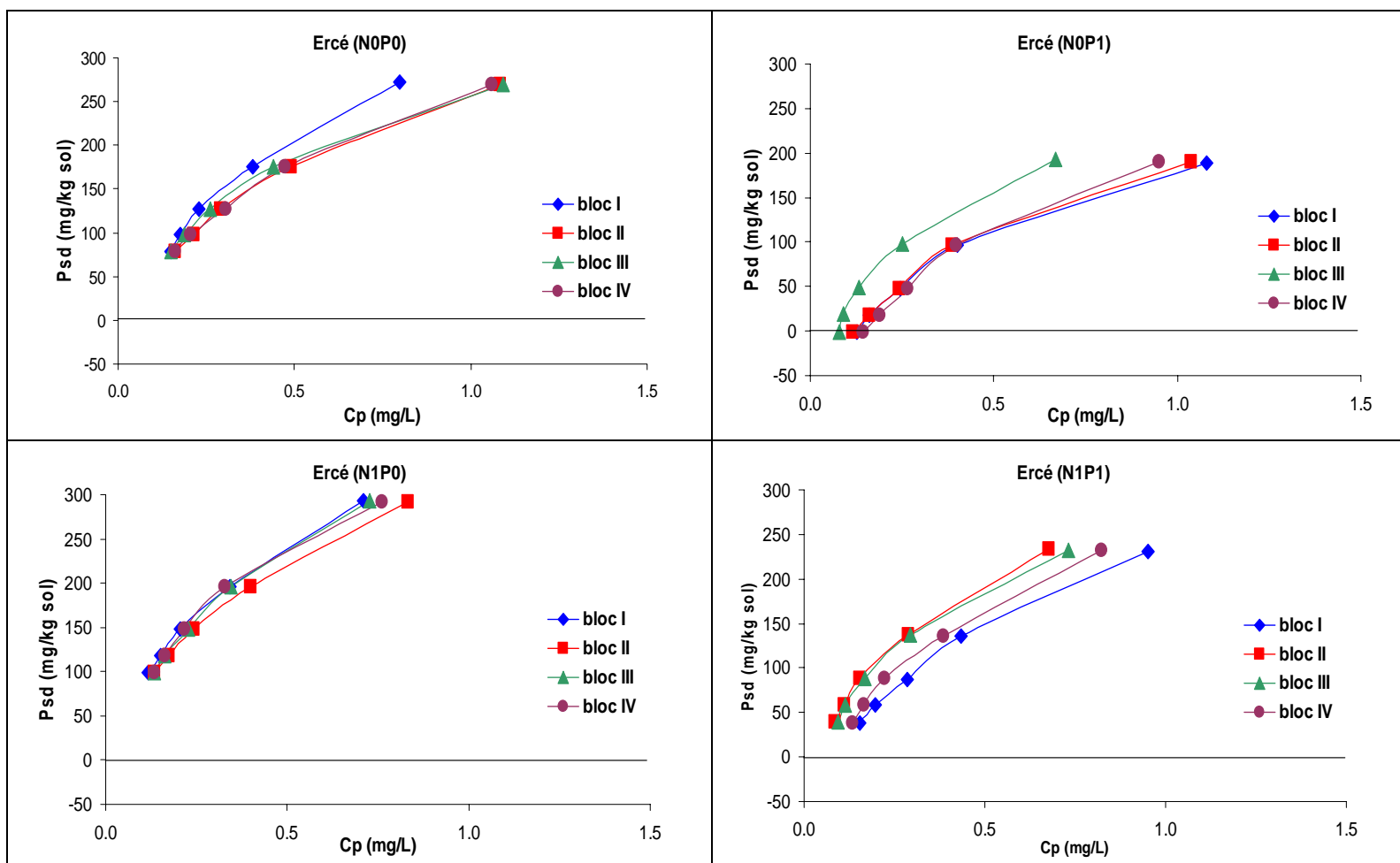


Figure 5.3.4 Quantités (Psd) d'ions phosphates sorbés ou désorbés après 40 h de mise en suspension en fonction de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (Cp) pour les 16 échantillons de sols prélevés de la couche (0-5cm) des différentes parcelles de l'essai de Gramond comprenant 4 traitements (N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 , N_1P_1) et 4 blocs (I, II, III, IV)

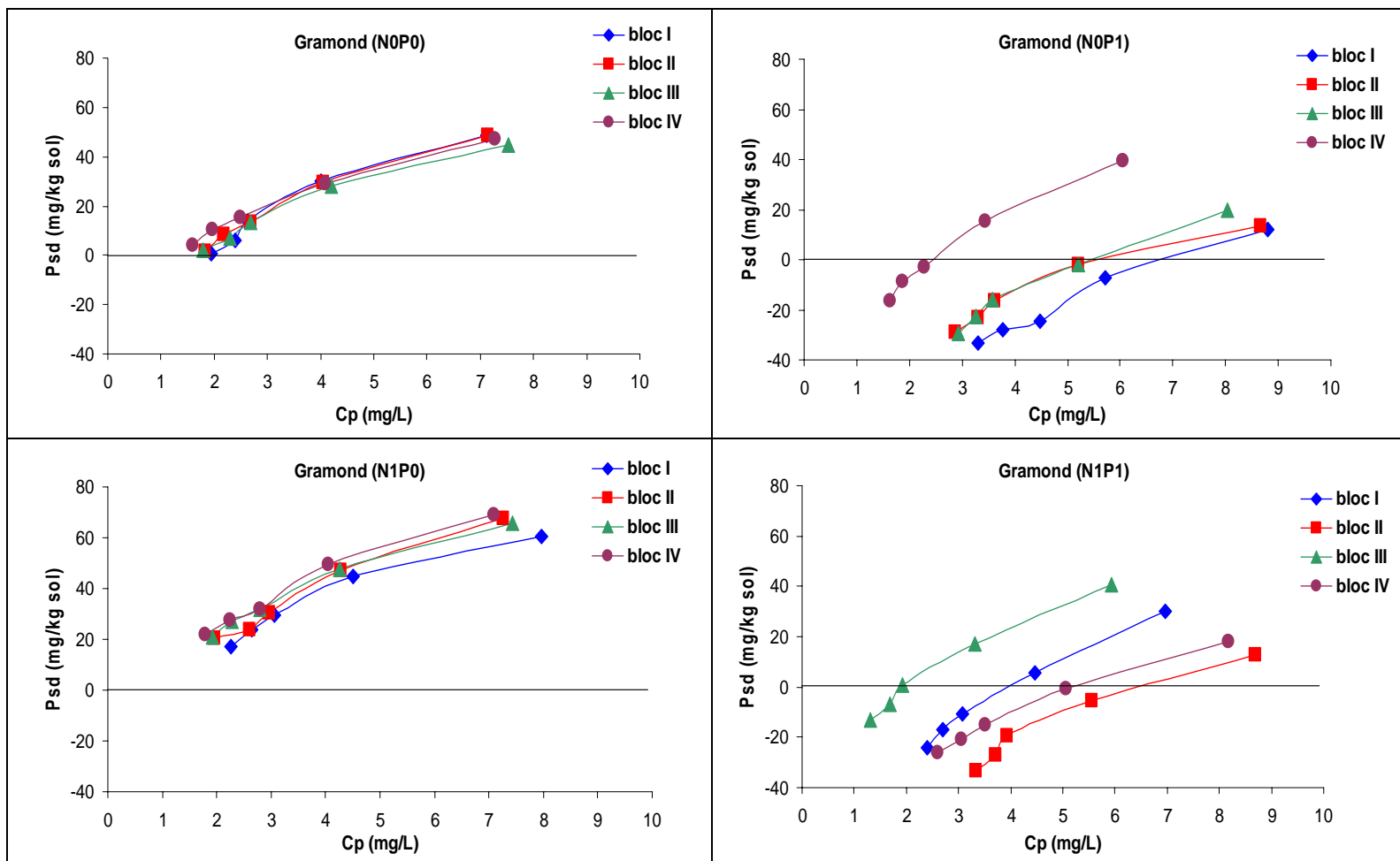


Tableau 5.3.1 Principales caractéristiques physico-chimiques des 16 échantillons de sol prélevés en décembre 2004 dans le dispositif d'Ercé. Limon (F+G) désigne la somme des fractions limoneuses fine et grossière. Sable (F+G) désigne la somme des fractions sableuses fine et grossière

Traitement	Bloc	Argile	Limon(F+G)	Sable(F+G)	C	N	pH	Al Tamm	Fe Tamm	Al MJ	Fe MJ
		g kg ⁻¹						mM			
N ₀ P ₀	I	234	490	276	50	4.8	6.0	0.39	0.14	0.31	0.42
N ₀ P ₀	II	254	510	236	59	5.2	5.9	0.39	0.14	0.29	0.44
N ₀ P ₀	III	254	512	234	57	5.0	6.0	0.41	0.15	0.29	0.44
N ₀ P ₀	IV	254	499	247	56	5.0	6.0	0.41	0.14	0.29	0.42
N ₀ P ₁	I	250	511	239	53	4.8	6.0	0.40	0.15	0.30	0.47
N ₀ P ₁	II	243	513	244	55	4.9	5.9	0.40	0.15	0.29	0.44
N ₀ P ₁	III	242	515	243	55	4.9	5.9	0.40	0.14	0.29	0.42
N ₀ P ₁	IV	242	520	238	56	5.0	5.8	0.40	0.14	0.29	0.41
N ₁ P ₀	I	256	500	244	54	4.9	5.3	0.43	0.15	0.31	0.43
N ₁ P ₀	II	236	522	242	55	4.9	5.5	0.42	0.15	0.29	0.43
N ₁ P ₀	III	242	510	248	57	5.1	5.3	0.42	0.15	0.29	0.41
N ₁ P ₀	IV	240	517	243	56	5.1	5.3	0.42	0.15	0.29	0.41
N ₁ P ₁	I	245	513	242	56	5.1	5.2	0.43	0.16	0.31	0.46
N ₁ P ₁	II	224	524	252	59	5.3	5.4	0.43	0.15	0.31	0.43
N ₁ P ₁	III	233	512	255	54	4.9	5.2	0.42	0.14	0.29	0.40
N ₁ P ₁	IV	243	515	242	60	5.4	5.2	0.42	0.14	0.29	0.42

Tableau 5.3.2 Principales caractéristiques physico-chimiques des 16 échantillons de sol prélevés en décembre 2004 dans le dispositif de Gramond. Limon (F+G) désigne la somme des fractions limoneuses fine et grossière. Sable (F+G) désigne la somme des fractions sableuses fine et grossière

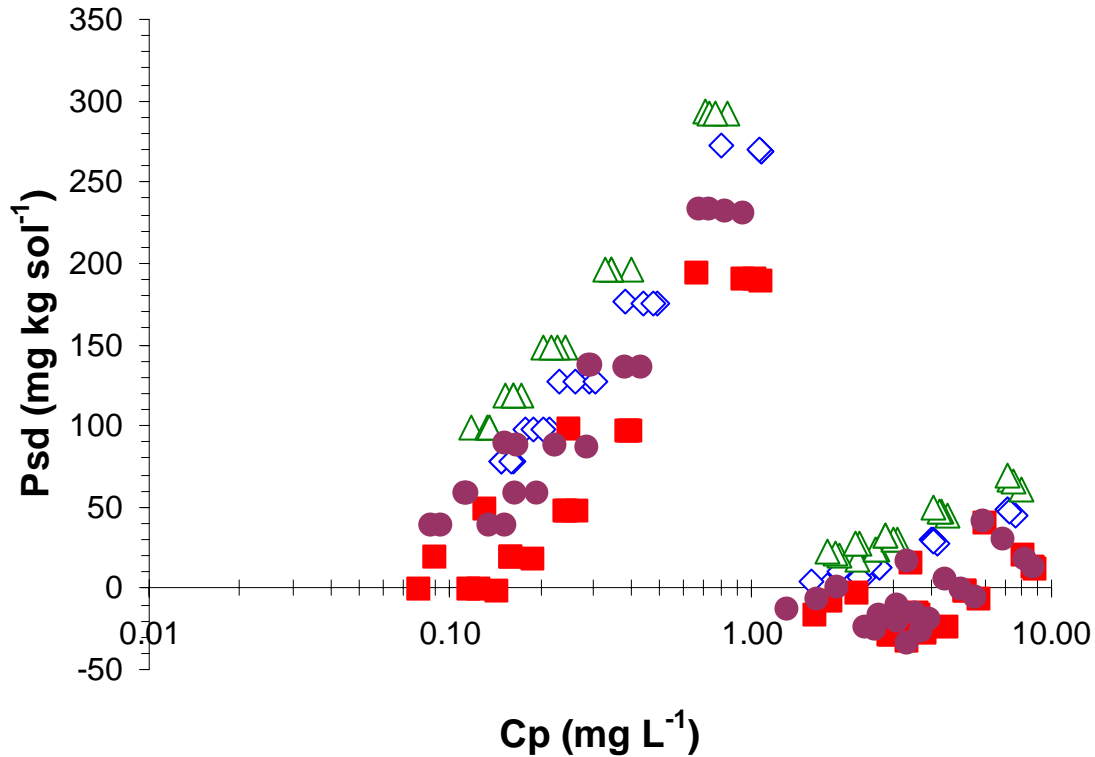
Traitement		Argile	Limon(F+G)	Sable(F+G)	C	N	pH	Al tamm	Fe Tamm	Al MJ	Fe MJ
		g kg ⁻¹						mM			
N ₀ P ₀	I	219	235	546	35.5	2.94	7.67	0.052	0.061	0.060	0.128
N ₀ P ₀	II	235	242	523	37.3	3.2	7.58	0.049	0.062	0.060	0.137
N ₀ P ₀	III	228	218	554	35.1	2.91	7.69	0.049	0.059	0.056	0.132
N ₀ P ₀	IV	230	223	547	37.3	3.15	7.63	0.051	0.061	0.060	0.128
N ₀ P ₁	I	229	241	530	39.3	3.26	7.5	0.053	0.064	0.060	0.129
N ₀ P ₁	II	221	237	542	37.3	3.18	7.42	0.054	0.068	0.064	0.141
N ₀ P ₁	III	230	238	532	40.7	3.29	7.58	0.054	0.059	0.063	0.124
N ₀ P ₁	IV	223	229	548	35.6	3.07	7.16	0.048	0.068	0.056	0.136
N ₁ P ₀	I	222	215	563	37.9	3.24	7.33	0.048	0.057	0.057	0.124
N ₁ P ₀	II	218	233	549	36.2	3.01	7.55	0.050	0.060	0.057	0.126
N ₁ P ₀	III	233	232	535	36.7	3.1	7.49	0.053	0.059	0.060	0.130
N ₁ P ₀	IV	219	221	560	37.4	3.19	7.49	0.054	0.060	0.056	0.131
N ₁ P ₁	I	209	213	578	35.4	2.96	7.38	0.054	0.056	0.054	0.125
N ₁ P ₁	II	222	231	547	37	3.13	7.4	0.056	0.059	0.058	0.124
N ₁ P ₁	III	237	232	531	38.4	3.29	7.28	0.053	0.061	0.057	0.132
N ₁ P ₁	IV	233	240	527	41.1	3.4	7.28	0.054	0.058	0.057	0.128

Biodisponibilité du P de sols sous prairies. Chapitre 3: Effet du sol et de la fertilisation NP

Tableau 5.3.3 Moyenne et écart type par traitement des principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons de terre prélevés en décembre 2004 dans les deux dispositifs d'Ercé et de Gramond. Limon (F+G) désigne la somme des fractions limoneuses fine et grossière. Sable (F+G) désigne la somme des fractions sableuses fine et grossière

Site	Traitement		Argile	Limon(F+G)	Sable(F+G)	C	N	pH	Al Tamm	Fe Tamm	Al MJ	FeMJ
			g kg ⁻¹					mM				
Ercé	N ₀ P ₀	Moyenne	249	503	248	55.6	5.0	6.0	0.40	0.15	0.29	0.43
Ercé	N ₀ P ₀	Ecart-type	10	10	19	3.7	0.2	0.0	0.01	0.00	0.01	0.01
Ercé	N ₀ P ₁	Moyenne	244	515	241	54.5	4.9	5.9	0.40	0.15	0.29	0.43
Ercé	N ₀ P ₁	Ecart-type	4	4	3	1.2	0.1	0.1	0.00	0.01	0.00	0.02
Ercé	N ₁ P ₀	Moyenne	244	512	244	55.7	5.0	5.3	0.42	0.15	0.30	0.42
Ercé	N ₁ P ₀	Ecart-type	9	10	3	1.2	0.1	0.1	0.01	0.00	0.01	0.01
Ercé	N ₁ P ₁	Moyenne	236	516	248	57.2	5.1	5.3	0.42	0.15	0.30	0.43
Ercé	N ₁ P ₁	Ecart-type	10	5	7	2.9	0.2	0.1	0.01	0.01	0.01	0.03
Ercé	Moyenne générale		243	511	245	56	5.0	5.6	0.411	0.147	0.296	0.428
Ercé	Ecart type		8.9	8.8	9.8	2.4	0.2	0.3	0.003	0.005	0.009	0.018
Gramond	N ₀ P ₀	Moyenne	228	230	543	36.3	3.1	7.6	0.050	0.061	0.059	0.131
Gramond	N ₀ P ₀	Ecart-type	7	11	13	1.2	0.1	0.0	0.002	0.001	0.002	0.004
Gramond	N ₀ P ₁	Moyenne	226	236	538	38.2	3.2	7.4	0.052	0.065	0.061	0.132
Gramond	N ₀ P ₁	Ecart-type	4	5	8	2.2	0.1	0.2	0.003	0.004	0.004	0.007
Gramond	N ₁ P ₀	Moyenne	223	225	552	37.1	3.1	7.5	0.051	0.059	0.058	0.128
Gramond	N ₁ P ₀	Ecart-type	7	9	13	0.8	0.1	0.1	0.003	0.001	0.002	0.003
Gramond	N ₁ P ₁	Moyenne	225	229	546	38.0	3.2	7.3	0.054	0.058	0.057	0.127
Gramond	N ₁ P ₁	Ecart-type	13	11	23	2.4	0.2	0.1	0.001	0.002	0.002	0.003
Gramond	Moyenne générale		226	230	545	37.4	3.1	7.5	0.052	0.061	0.059	0.130
Gramond	Ecart type		7.6	9.3	14.7	1.8	0.1	0.2	0.003	0.003	0.003	0.005

Figure 5.3.5 Quantités (Psd) d'ions phosphates sorbés ou désorbés après 40 h de mise en suspension en fonction de la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (C_p) pour tous les échantillons de terre des essais d'Ercée (valeurs expérimentales situées à gauche) et de Gramond (valeurs expérimentales situées à droite). Les symboles correspondent aux traitements ■ N_0P_0 ; △ N_0P_1 ; ◇ N_1P_0 ; ● N_1P_1 . Pour chaque traitement, il y a 4 symboles correspondant aux 4 blocs. L'axe des x est dans une échelle log



Malgré le grand intérêt que les courbes de sorption–désorption ont suscité et suscitent toujours, elles présentent l'inconvénient majeur de ne pouvoir donner qu'une description partielle de la dynamique du transfert. Une relation de ce type est établie pour une seule valeur d'équilibre de concentration. Certains auteurs ont intégré l'effet du temps dans la courbe de sorption–désorption (Schneider *et al.*, 2003), mais les valeurs expérimentales obtenues ne le sont que pour un seul état d'équilibre. Or, cette valeur d'équilibre dépend largement de la durée de mise en culture ainsi que du passé de fertilisation. Pour obtenir une description mathématique aussi complète et générale que possible de la dynamique des ions phosphates diffusibles à l'aide de courbes de sorption–désorption, il est nécessaire d'intégrer la variable $C_{p,eq}$. Cela suppose de disposer d'une gamme suffisamment large de différents états d'équilibre de C_p pour un même échantillon de terre. Dans la pratique, cette situation est peu envisageable puisque cela suppose de modifier $C_{p,eq}$ par l'ajout de P (sorption) pendant une période suffisamment longue pour que lors de la réalisation des cinétiques de dilution isotopique, les différents niveaux de $C_{p,eq}$ reste invariants. Outre le caractère fastidieux et long de la méthode proposée qui la rend techniquement peu envisageable, il est aussi peu probable pour des raisons théoriques que cette dernière hypothèse soit vérifiée compte tenu de la vitesse et de la durée des réactions lentes des ions phosphates vis-à-vis de la phase solide du sol qui peuvent se prolonger pendant des semaines et des mois sans jamais atteindre l'équilibre. Le couplage d'une première phase de sorption avec la technique de traçage isotopique et d'analyse par dilution isotopique des ions phosphates dans la solution de sol en

suspension à l'état stationnaire permet de lever cette limite. Pour différents états stationnaires, supposés simuler différents états d'équilibres, cette technique permet en effet de déterminer la quantité brute d'ions phosphates qui passe entre les phases solide et liquide du sol au cours du temps.

III Quantité brute d'ions phosphates transférés à l'interface solide–solution: couplage d'expériences de sorption–désorption avec du traçage isotopique des ions phosphates

III.1 Cinétique de dilution des ions phosphates radioactifs marqués au phosphore 32

La cinétique de dilution isotopique (r/R , rapport de la quantité d'ions $^{32}\text{PO}_4$ restant en solution à celle introduite initialement) des ions phosphates marqués dans la solution de sol est présentée pour les différents traitements de chacun des dispositifs expérimentaux d'Ercé et de Gramond (Figure 5.3.6 et Figure 5.3.7). Chaque point de cinétique est la valeur moyenne des 4 blocs. Ces valeurs ont été obtenues en introduisant la radioactivité après 40 h de mise en suspension avec des apports croissants de phosphore. Les mêmes solutions de sol (filtrées à $0,2 \mu\text{m}$) ont également été analysées pour Cp (Figure 5.3.1 et Figure 5.3.2).

Quelle que soit la situation (sol×traitement NP×apport), après l'introduction de radioactivité R, le rapport r/R , indicateur de la dilution isotopique, diminue avec le temps. Cette diminution traduit un échange homoionique entre des ions phosphates marqués et des ions phosphates non marqués qui se fait alors même que la solution est dans un état stationnaire. Dans toutes les situations analysées, la dilution isotopique est décrite par la fonction puissance du temps proposée par Fardeau (1981; 1993; 1996), souvent reprise et confirmée par nombre d'auteurs (Frossard *et al.*, 1995) et dont l'intérêt et la validité ont été généralisés à d'autres éléments (Frossard and Sinaj, 1997):

$$r/R = m(t + m^{1/n})^{-n} + r_{eq}/R$$

où m et n sont des paramètres obtenus par régression. Dans la majorité des situations, la valeur r_{eq}/R n'est pas mesurable compte tenu des réactions lentes qui perdurent souvent au-delà de l'année. Elle est généralement estimée en faisant l'hypothèse que la totalité du phosphore minéral est susceptible de participer à l'échange isotopique puisque dans les conditions opératoires, l'emploi de biocide permet de bloquer toute activité microbiologique de dégradation de la matière organique et donc de minéralisation du phosphore organique. Seul du phosphore minéral est donc susceptible de participer à l'équilibre solide–solution.

Figure 5.3.6 Cinétique (4', 40', 400') de dilution isotopique (r/R) des ions phosphates marqués au phosphore 32 et introduits dans la solution de sol pour les différents apports de phosphore réalisés dans les sols des traitements N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif d'Ercé. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement

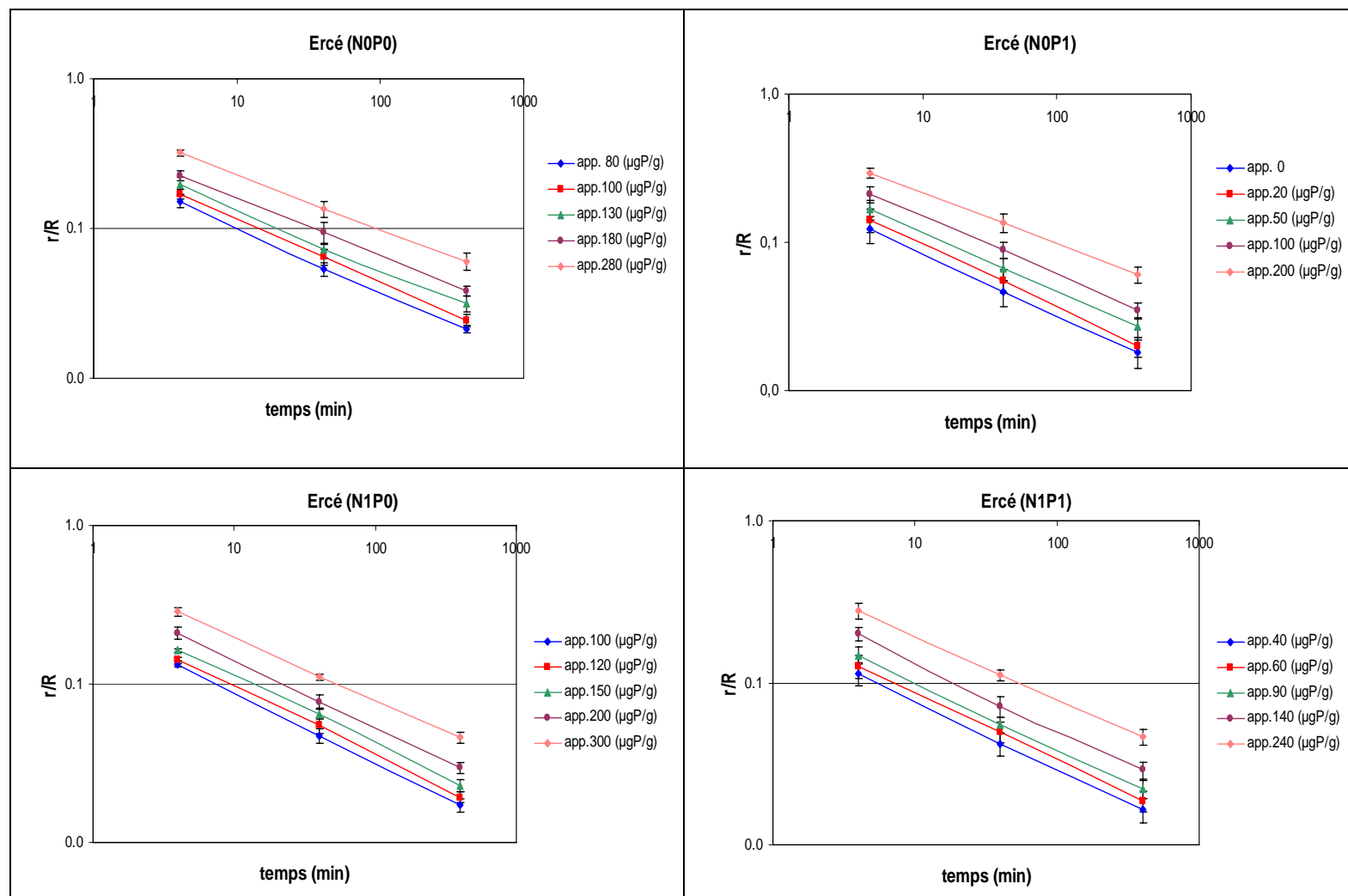
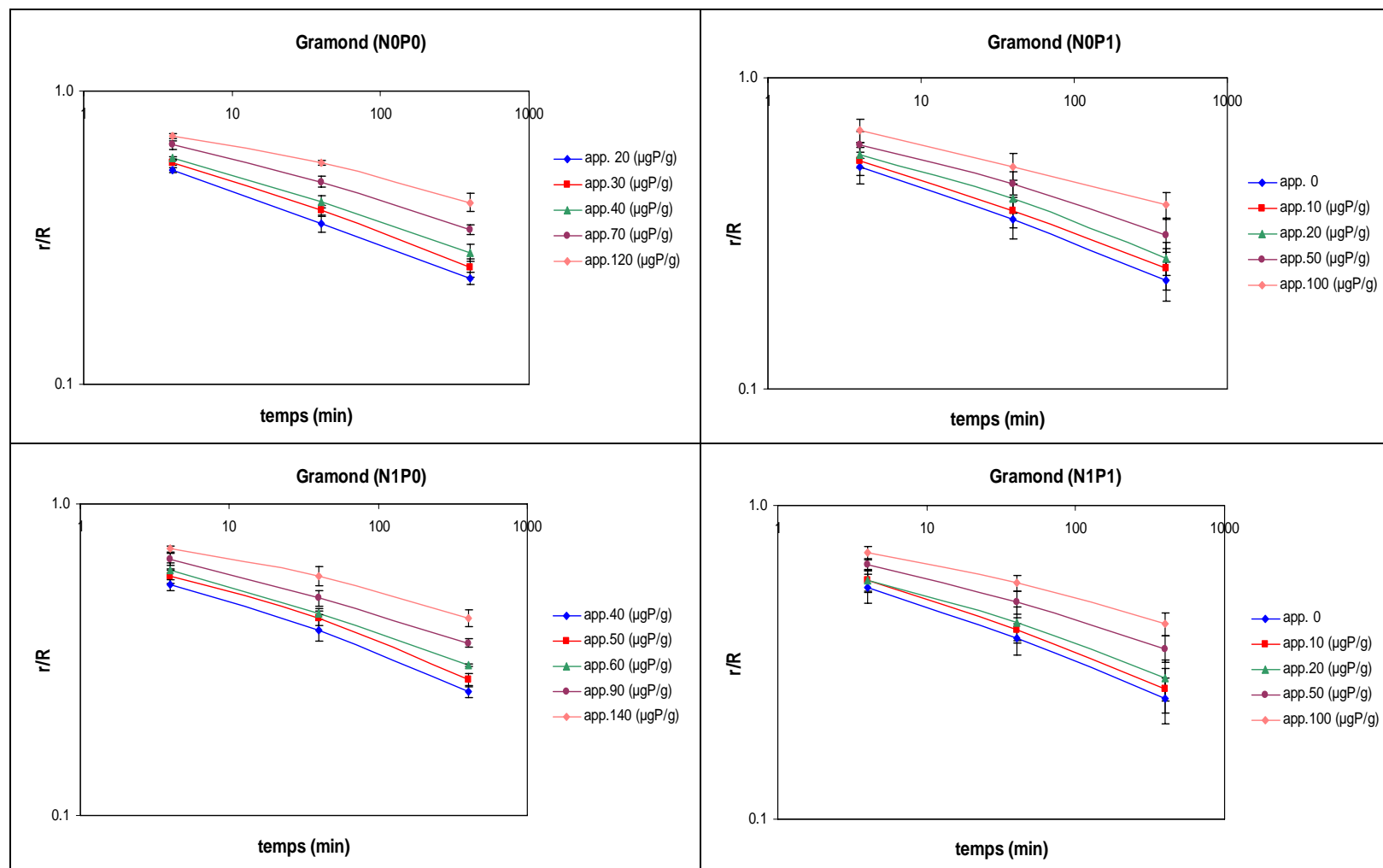


Figure 5.3.7 Cinétique (4', 40', 400') de dilution isotopique (r/R) des ions phosphates marqués au phosphore 32 introduits à $t=0$ dans la solution de sol pour les différents apports de phosphore réalisés dans les sols des traitements N_0P_0 , N_0P_1 , N_1P_0 et N_1P_1 du dispositif de Gramond. La représentation est faite dans une double échelle log-log. Chaque symbole correspond à la moyenne de 4 valeurs correspondant aux 4 blocs de chaque traitement



Les estimations des paramètres m et n (non présentées ici) varient conformément à tout ce qui a été publié sur le sujet. La valeur du paramètre $-m$ augmente avec C_p alors que le paramètre $-n$ (la pente de la cinétique dans la représentation log-log) diminue (Figure 5.3.6 et Figure 5.3.7).

III.2 Quantité brute d'ions phosphates (Pr) diffusibles en fonction de la durée et de la concentration dans la solution de sol: valeurs expérimentales et modélisées

Les valeurs expérimentales de la quantité brute (Pr) d'ions phosphate diffusibles, c'est-à-dire transférés à l'interface solide-solution par un gradient de concentration, ont été calculées au moyen de l'équation suivante, obtenue par l'application du principe de dilution isotopique:

$$Pr = Q_w / (r/R) - Q_w$$

Où Q_w est la quantité d'ions phosphates dans la solution égale à la concentration multipliée par le volume de solution par unité de masse de sol.

On présente les 8 jeux de données obtenus sur les échantillons de sol prélevés en février 2004 pour les quatre régimes de fertilisation NP dans les deux dispositifs d'Ercé et de Gramond respectivement (Figure 5.3.8 et Figure 5.3.9). Pour chaque traitement, il y a 60 observations qui correspondent à (4 blocs) × (5 apports) × (3 durées de dilution isotopique (4', 40', 400')). La dynamique de Pr vs C_p et t est de forme identique pour tous les échantillons de terre et en accord avec d'autres résultats obtenus pour d'autres types de sols aux propriétés très différentes (Morel, 2002; Rabeharisoa, 2004) et également pour d'autres matériaux comme des sédiments de fleuves (Némery *et al.*, 2004) ou des matériaux utilisés pour déphosphater les eaux usées d'origine domestique (Kvarnström *et al.*, 2004). La valeur de Pr croît de manière continue mais de façon moins que proportionnelle avec la variable «temps (t)» et également avec la variable «concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution».

La description numérique des valeurs expérimentales de la quantité brute transférée en fonction de t et de C_p est obtenue en utilisant la fonction cinétique de Freundlich suivante:

$$Pr = v C_p^w t^p \text{ avec } Pr \leq P \text{ minéral.}$$

Les paramètres de cette description sont présentés dans le Tableau 5.3.4 et soulignent le caractère hautement explicatif de la variabilité expérimentale par cette fonction. Ces résultats sont en concordance avec plusieurs études faites dans les sols cultivés (Morel *et al.*, 2000) ou dans les sédiments fluviaux (Némery *et al.*, 2004) confirmant ainsi le caractère universel de modélisation.

Figure 5.3.8 Quantité brute d'ions phosphate transférés à l'interface solide-solution de sol en suspension en fonction de la durée (4', 40', 400') et de la concentration (C_p) des ions phosphates en solution pour les échantillons prélevés dans le dispositif d'Ercé. Symboles: apport permettant d'obtenir une gamme de valeurs de C_p . Pour chaque symbole il y a quatre observations correspondant aux 4 blocs. Lignes superposées: valeurs calculées au moyen des fonctions cinétique de Freundlich présentées dans le tableau 5.3.4

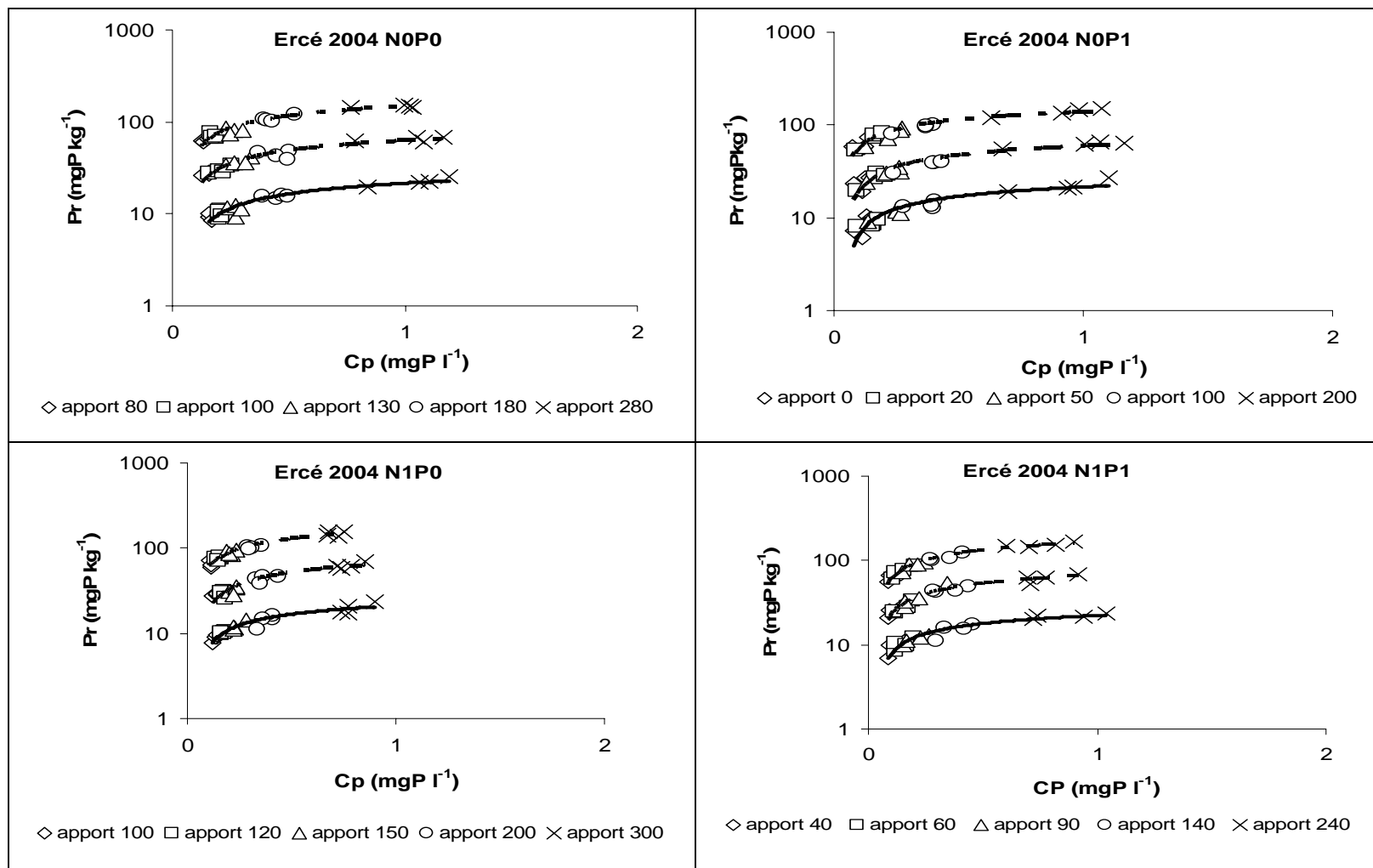


Figure 5.3.9 Quantité brute d'ions phosphate transférés à l'interface solide-solution de sol en suspension en fonction de la durée (4', 40', 400') et de la concentration (C_p) des ions phosphates en solution pour les échantillons prélevés dans le dispositif de Gramond. Symboles: apport permettant d'obtenir une gamme de valeurs de C_p . Pour chaque symbole il y a quatre observations correspondant aux 4 blocs. Lignes superposées: valeurs calculées au moyen des fonctions cinétique de Freundlich présentées dans le tableau 5.3.4.

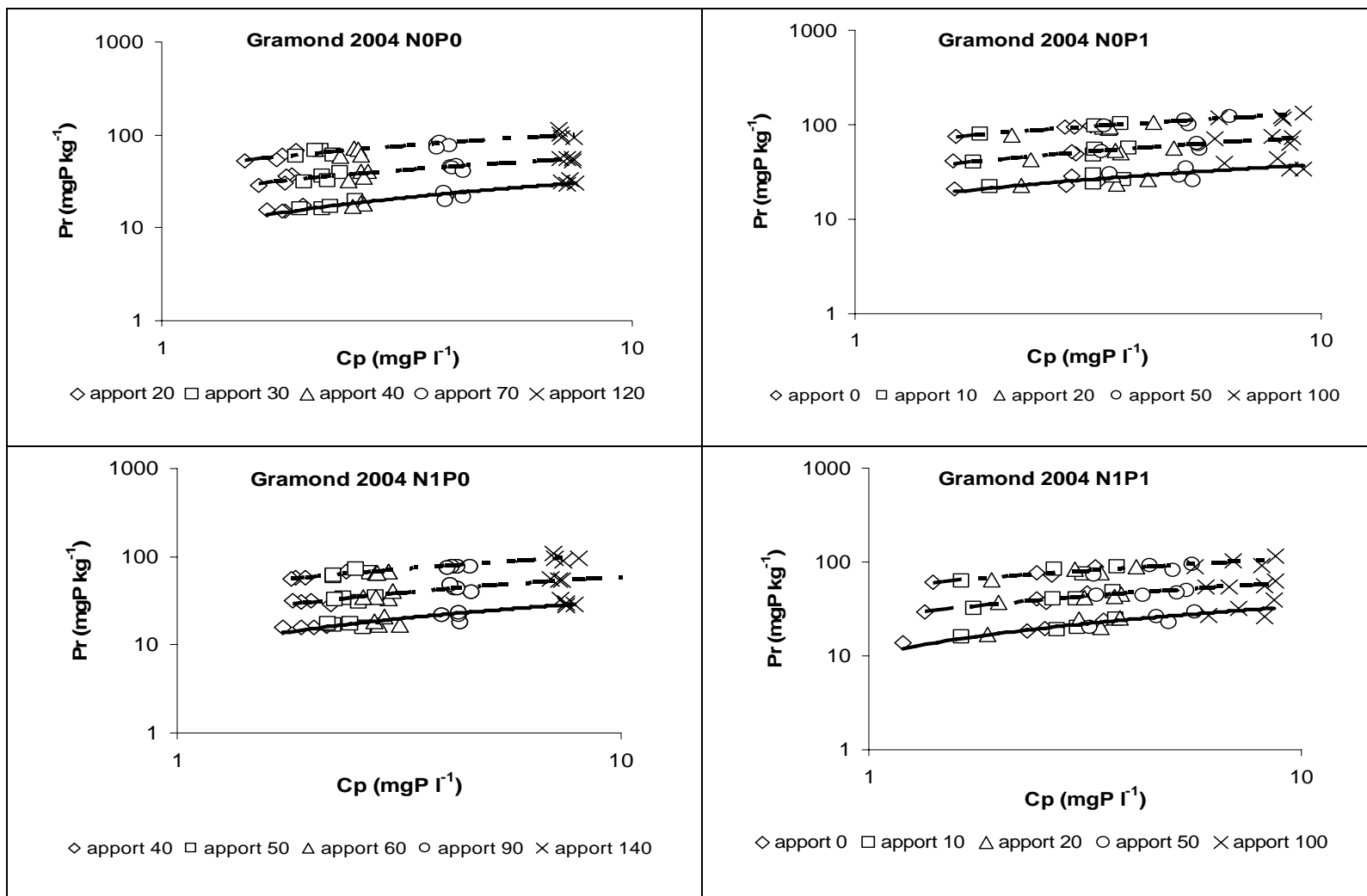


Tableau 5.3.4 Estimation des paramètres (v , w , p) de la cinétique de Freundlich décrivant le transfert brut (Pr) des ions P en fonction de (C_p) et de la durée (t) pour chaque traitement de chaque dispositif expérimental, Ercé ou Gramond, ainsi que pour chaque site (regroupement des 4 traitements). Le chiffre entre parenthèse est l'écart-type du paramètre

Site	Traitement (Obs.)	v	w	p	R^2
Ercé	N ₀ P ₀ (60)	14.02 (0.66)	0.441 (0.012)	0.398 (0.008)	0.989
Ercé	N ₀ P ₁ (60)	13.07 (0.58)	0.397 (0.010)	0.403 (0.008)	0.991
Ercé	N ₁ P ₀ (60)	13.76 (0.67)	0.435 (0.012)	0.422 (0.008)	0.990
Ercé	N ₁ P ₁ (60)	14.62 (0.63)	0.436 (0.010)	0.415 (0.007)	0.992
Ercé	Tous les traitements regroupés (240)	13.70 (0.46)	0.413 (0.008)	0.409 (0.005)	0.972
Gramond	N ₀ P ₀ (60)	9.27 (0.46)	0.390 (0.020)	0.269 (0.008)	0.972
Gramond	N ₀ P ₁ (60)	13.03 (0.53)	0.317 (0.017)	0.268 (0.006)	0.983
Gramond	N ₁ P ₀ (60)	8.64 (0.38)	0.388 (0.018)	0.274 (0.007)	0.980
Gramond	N ₁ P ₁ (60)	10.81 (0.50)	0.315 (0.019)	0.271 (0.007)	0.977
Gramond	Tous les traitements regroupés (240)	10.01 (0.42)	0.381 (0.017)	0.271 (0.006)	0.930

IV Analyse de la variabilité de la dynamique des ions phosphates diffusibles

Deux approches ont été mises en œuvre pour analyser la variabilité de la dynamique des ions phosphates entre traitements. La première est une analyse statistique deux à deux des différences de paramétrage entre les traitements. La seconde est une analyse quantitative de ces différences.

Tableau 5.3.5 Comparaison deux à deux du paramétrage (v , w , p) de la fonction cinétique de Freundlich entre les différents régimes de fertilisation NP pour le dispositif expérimental d'Ercé

Fertilisation NP	nombre obs.	rSSq	tSSq	F ratio	Prob > F
N ₀ P ₀	60	973.6	238683		<0.0001
N ₀ P ₁	60	697.2	206742		<0.0001
N ₀ P ₀ + N ₀ P ₁	120	1812.1	445425		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₀ et N ₀ P ₁				1.5	NS (P=0.21)
N ₀ P ₀	60	973.6	238683		<0.0001
N ₁ P ₀	60	924.9	240432		<0.0001
N ₀ P ₀ + N ₁ P ₀	120	3603.7	479114		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₀ et N ₁ P ₀				18.8	S (P<0.0001)
N ₀ P ₀	60	973.6	238683		<0.0001
N ₁ P ₁	60	759.6	253697		<0.0001
N ₀ P ₀ + N ₁ P ₁	120	4154.4	492380		< 0.0001
Comparaison N ₀ P ₀ et N ₁ P ₁				53.0	S (P<0.0001)
N ₀ P ₁	60	697.2	206742		<0.0001
N ₁ P ₀	60	924.9	240432		<0.0001
N ₀ P ₁ + N ₁ P ₀	120	3399.1	447173		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₁ et N ₁ P ₀				19.7	S (P<0,0001)
N ₀ P ₁	60	697.2	206742		<0.0001
N ₁ P ₁	60	759.6	253697		<0.0001
N ₀ P ₁ + N ₁ P ₁	120	4000.2	460439		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₁ et N ₁ P ₁				66.3	S (P<0.0001)
N ₁ P ₀	60	924.9	240432		<0.0001
N ₁ P ₁	60	759.6	253697		<0.0001
N ₁ P ₀ + N ₁ P ₁	120	1748.2	494129		<0.0001
Comparaison N ₁ P ₀ et N ₁ P ₁				1.45	NS (P=0.23)

Tableau 5.3.6 Comparaison deux à deux du paramétrage (v , w , p) de la fonction cinétique de Freundlich entre les différents régimes de fertilisation NP pour le dispositif expérimental de Gramond

Fertilisation NP	nombre obs.	rSSq	tSSq	F ratio	Prob > F
N ₀ P ₀	60	987.9	156735		<0.0001
N ₀ P ₁	60	1051.5	291903		<0.0001
N ₀ P ₀ + N ₀ P ₁	120	7672	448637		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₀ et N ₀ P ₁				49.7	S (P<0,001)
N ₀ P ₀	60	987.9	156735		<0.0001
N ₁ P ₀	60	670.5	151483		<0.0001
N ₀ P ₀ + N ₁ P ₀	120	1820.6	308217		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₀ et N ₁ P ₀				1.7	NS (P=0.17)
N ₀ P ₀	60	987.9	156735		<0.0001
N ₁ P ₁	60	964.1	195001		<0.0001
N ₀ P ₀ + N ₁ P ₁	120	2367.6	351736		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₀ et N ₁ P ₁				3.8	S (P=0.012)
N ₀ P ₁	60	1051.5	291903		<0.0001
N ₁ P ₀	60	670.5	151483		<0.0001
N ₀ P ₁ + N ₁ P ₀	120	9654.7	443385		<0.0001
Comparaison N ₀ P ₁ et N ₁ P ₀				82.9	S (P<0,001)
N ₀ P ₁	60	1051.5	291903		<0.0001
N ₁ P ₁	60	964.1	195001		<0.0001
N ₀ P ₁ + N ₁ P ₁	120	5683.8	486904		<0.0001
Comparaison				32.8	S (P<0.001)
N ₁ P ₀	60	670.5	151483		<0.0001
N ₁ P ₁	60	964.1	195001		<0.0001
N ₁ P ₀ + N ₁ P ₁	120	2624.9	346484		<0.0001
Comparaison N ₁ P ₀ et N ₁ P ₁				10.9	S (P<0.001)

IV.1 Comparaison statistique deux à deux entre les différents traitements de chaque dispositif

La comparaison statistique deux à deux des différents régimes de fertilisation NP est présentée dans les Tableau 5.3.5 et Tableau 5.3.6 pour les dispositifs d'Ercé et de Gramond.

Pour le dispositif d'Ercé, on observe un effet significatif de la fertilisation azotée mais pas d'effet de la fertilisation phosphatée: le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich est unique pour les régimes de fertilisations N_0P_0 et N_0P_1 ; il en est de même pour les régimes de fertilisation N_1P_0 et N_1P_1 . Par contre, le paramétrage de $(N_0P_0+N_0P_1)$ diffère significativement du paramétrage de $(N_1P_0+N_1P_1)$.

Pour le dispositif de Gramond, le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich diffère significativement entre les différents traitements à l'exception du couple $N_1P_1=N_0P_1$.

IV.2 Analyse quantitative des écarts dans la dynamique des ions phosphates diffusibles en fonction des traitements NP

La paramétrisation de la cinétique de Freundlich pour chaque traitement peut être utilisée pour analyser les différences de réapprovisionnement de la solution en ions phosphates diffusibles (Tableau 5.3.4).

Pour analyser ces écarts, la quantité brute des ions phosphates diffusibles a été calculée à l'aide des fonctions cinétiques «moyenne» par sol (traitements regroupés (260 obs.)); (Tableau 5.3.4) en considérant une gamme de valeurs de concentration, comprise entre $[0.05, 10 \text{ mg P L}^{-1}]$ c'est-à-dire représentative de celle rencontrée dans les sols sous prairies et croisées avec plusieurs ordres de grandeur de durée du transfert: 1, 10, 100, 1000, 10000 et 100000 min. Le critère $\Delta Pr\%$ utilisé est un indicateur du comportement du traitement par rapport au comportement moyen calculé avec la relation suivante :

$$\Delta Pr\% = Pr((\text{moyen} - \text{traitement})100/\text{moyen})$$

dans laquelle on désigne le paramétrage établi en regroupant les quatre traitements.

Des valeurs négatives de $\Delta Pr\%$ indiquent que l'intensité de la dynamique de Pr est supérieure dans le traitement par rapport à la dynamique moyenne. Des valeurs positives de Pr signalent au contraire que l'intensité de la dynamique de Pr est inférieure dans le traitement par rapport à la dynamique moyenne.

Figure 5.3.10 Quantité brute (Pr) d'ions phosphates diffusibles dans les sols d'Ercé et de Gramond et variation relative, en fonction des variables «temps» (1, 10, 100, 1000, 10000, 100000 min) et «concentration des ions phosphates dans la solution (Cp)»

La variation relative est égale à la différence entre la valeur de Pr pour le sol d'Ercé et celle pour le sol de Gramond, exprimée en pourcentage de celle de Gramond

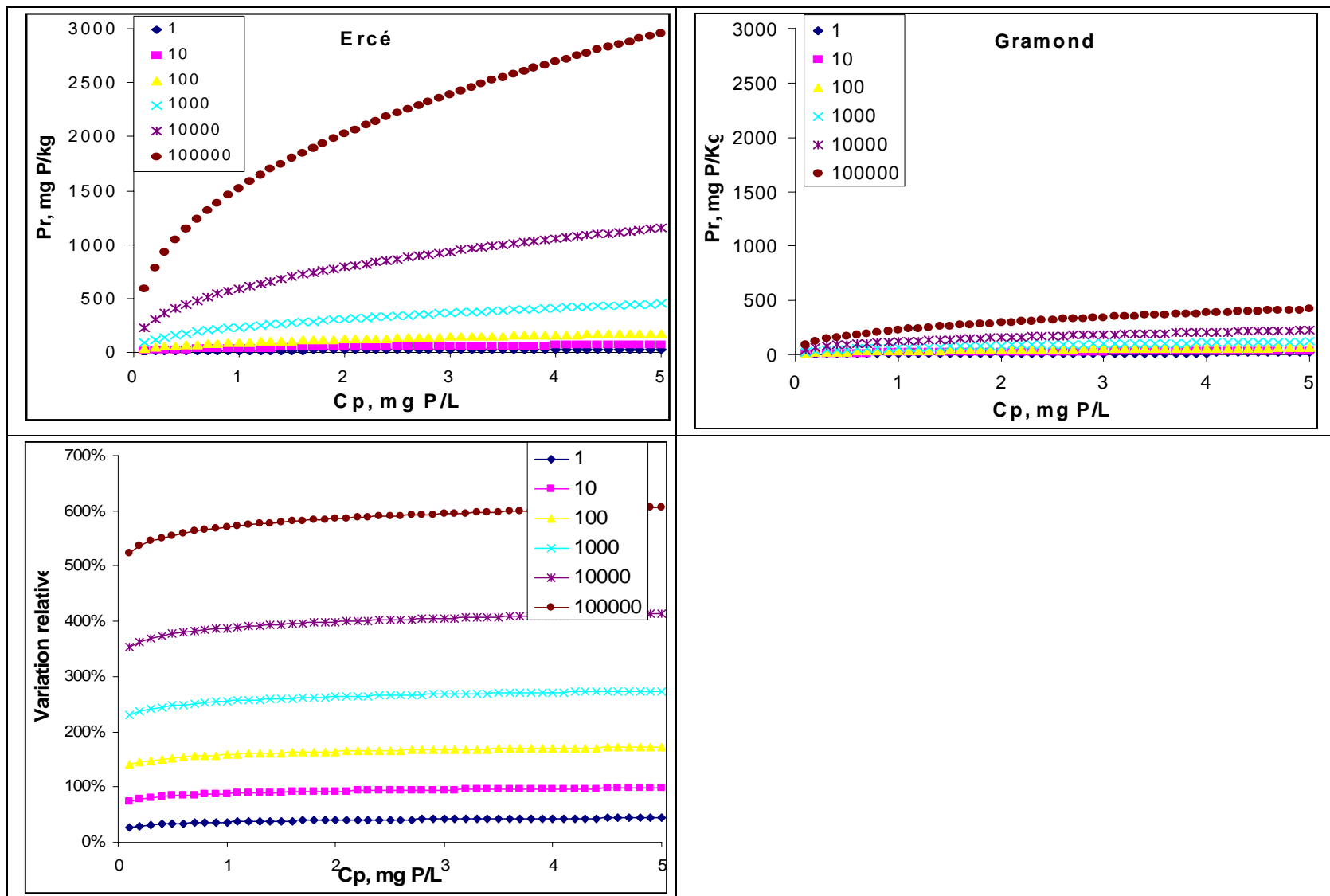


Figure 5.3.11 Variation relative, exprimée en pourcentage, entre la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement NP par rapport à la quantité modélisée par la fonction cinétique «moyenne» (tableau 5.3.4) moins la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement donné NP en fonction des deux variables «temps» (1, 10, 100, 1000, 10000, 100000 min) et «concentration des ions phosphates dans la solution» (Cp) pour le sol d'Ercé

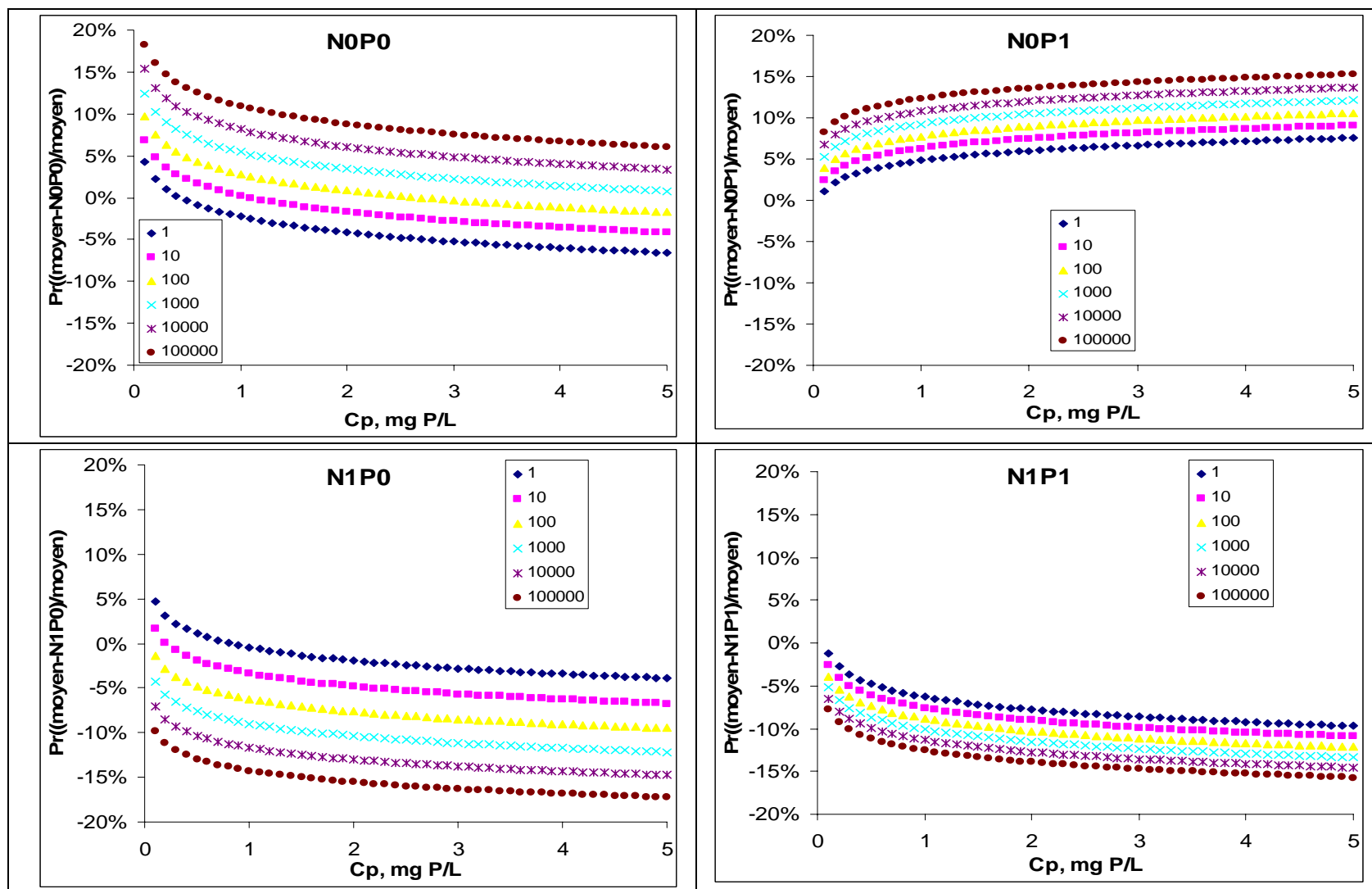
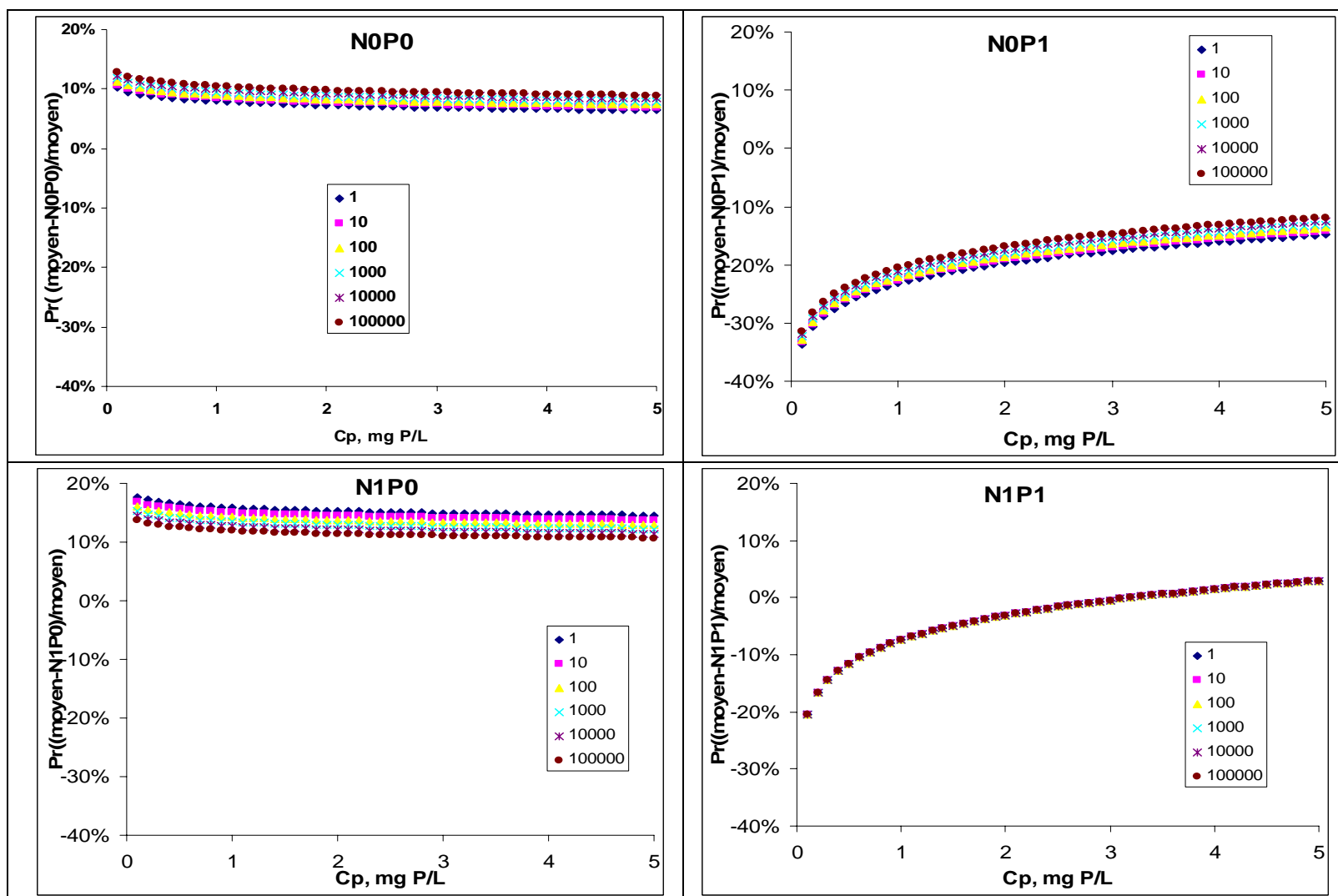


Figure 5.3.12 Variation relative, exprimée en pourcentage, la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement NP par rapport à la quantité modélisée par la fonction cinétique «moyenne» (Tableau 5.3.4) moins la quantité modélisée des ions phosphates diffusibles dans un traitement donné NP en fonction des variables «temps» (1, 10, 100, 1000, 10000, 100000 min) et «concentration des ions phosphates dans la solution» (C_p) pour le sol de Gramond



IV.2.1 Effet «sol»

Les valeurs modélisées de Pr sont présentées dans la Figure 5.3.10 pour les deux sols d'Ercé et de Gramond (regroupement de toutes les données). A partir de celles-ci, un indicateur des écarts a été calculé par la variation relative, différence entre la valeur de Pr dans le sol d'Ercé et celle du sol de Gramond, exprimée en pourcentage de celle de Gramond (Figure 5.3.10).

Les écarts entre les deux sols varient peu avec Cp puisque le paramètre w est presque le même dans les sols d'Ercé et de Gramond.

Par contre, le paramètre p diffère notablement entre les deux sols. Il vaut 0.409 dans le sol d'Ercé contre 0.271 pour Gramond (Tableau 5.3.4). Par conséquent, chaque fois que le temps s'accroît d'un facteur 10, l'augmentation de Pr est de 2.6 ($10^{0.409}$) à Ercé et de 1.9 ($10^{0.271}$) à Gramond. L'effet du temps est beaucoup plus accentué dans le sol d'Ercé que dans celui de Gramond. Quantitativement, les valeurs de la variation relative de Pr sont comprises entre 20-30% après 1 min à presque 600% après 100000 min (environ 3 mois).

IV.2.1 Effet «traitement NP»

Les valeurs modélisées de Pr ont été calculées pour chaque traitement puis utilisées pour calculer les valeurs ΔPr de la variation entre le comportement moyen du sol (regroupement de toutes les données) moins celui du traitement, exprimée en pourcentage de ce comportement moyen. La valeur de $\Delta Pr\%$ pour les différents traitements est présentée dans la Figure 5.3.11 pour Ercé et Figure 5.3.12 pour Gramond considérant la même gamme de concentration et d'échelles de temps que précédemment (Figure 5.3.10).

Pour le sol d'Ercé, les valeurs de $\Delta Pr\%$ sont tendanciellement positives pour les traitements sans azote (N_0P_0 et N_0P_1) et tendanciellement négatives pour les traitements avec azote (N_1P_0 et N_1P_1). Par rapport au comportement moyen, défini comme le regroupement des 4 traitements, l'absence de fertilisation azotée est à l'origine d'une valeur de Pr plus élevée alors que la fertilisation a un effet inverse. La variable Cp affecte la valeur de $\Delta Pr\%$ de l'ordre de quelques pourcents pour la gamme explorée. L'effet de la variable t testé sur plusieurs ordres de grandeur est plus accentué et peut atteindre plus ou moins 15% après 100000 min.

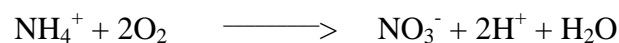
Pour le dispositif de Gramond, les écarts de comportement du traitement, par rapport à l'ensemble des traitements regroupés, sont peu dépendants de la variable temps: les faisceaux de courbes sont proches et même quasiment superposés pour le traitement N_1P_1 . Cela est dû à des valeurs très voisines du paramètre p pour les quatre traitements (Tableau 5.3.4). C'est également le cas si l'on considère la variable Cp: la valeur de $\Delta Pr\%$ ne varie que de quelques pourcents entre les faibles et les hautes valeurs de Cp. Par contre le positionnement du faisceau de courbes dans la Figure 5.3.12 varie suivant les traitements: de l'ordre de +15% pour N_1P_0 , +10% pour N_0P_0 , -5% pour N_1P_1 et -20% pour N_0P_1 .

V Relation entre la dynamique des ions phosphates diffusibles et les modifications de propriétés physico-chimiques du sol

Le transfert des ions phosphates à l'interface solide-solution peut être contrôlé par plusieurs types de réactions physico-chimiques en relation avec les constituants du sol: des liaisons électrostatiques qui varient avec la charge électrique de la phase solide et celle des ions phosphates dans la solution; des liaisons plus énergétiques engagées dans la formation de complexes avec des oxihydroxides de fer et d'aluminium et également dans la formation de précipités.

L'objet de ce paragraphe est d'analyser et d'étudier les relations entre une propriété fonctionnelle, la dynamique des ions phosphates diffusibles, et les propriétés physico-chimiques du sol. Les valeurs de la moyenne et de son écart type de quelques propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 5.3.3 pour les sols des quatre traitements des deux sites d'étude. Il s'agit de la granulométrie, des teneurs du sol en carbone et azote total, du pH et des teneurs en fer et aluminium extraits par une solution d'oxalate d'ammonium et par une solution contenant du citrate, de la dithionite et du carbonate de sodium. La solution d'oxalate d'ammonium extrait essentiellement le fer et l'aluminium de coprecipités frais et supposés très réactifs (LAS, 2006) alors que le mélange citrate-dithionite-bicarbonate extrait essentiellement le fer contenu dans les oxihydroxides.

Pour le sol d'Ercé, à l'exception du pH, les propriétés ne diffèrent pas significativement entre les traitements. Les valeurs de pH sont significativement différentes entre les traitements sans azote (pH=6.0 pour N₀P₀; pH=5.9 pour et N₀P₁) de celles des traitements avec fertilisation azotée (pH=5.3 pour N₁P₀ et N₁P₁). L'écart de pH est expliqué par l'effet acidifiant de la réaction de nitrification qui transforme l'ammonium en nitrate avec libération de protons:



L'acide orthophosphorique est un polyacide avec trois couples acido-basiques:



Par conséquent, suivant le pH du sol, les espèces d'ions orthophosphates peuvent être plus ou moins représentées voire absentes. Par exemple, dans le sol de Gramond dont le pH est d'environ 7.2, c'est-à-dire une valeur identique à la deuxième constante de dissociation acido-basique ($\text{pK}_{a2}=7.2$), les seules espèces ioniques présentes sont les ions orthophosphates divalents (H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}) et monovalents (H_2PO_4^-) qui sont en proportion équivalente.

Dans le sol d'Ercé, le décalage d'acidité entre les traitements recevant des apports d'ammonitrate et ceux n'en recevant pas entraînent une spéciation différente des espèces ioniques. A un pH de 5.3 la forme monovalente est plus prédominante qu'à un pH de 6.0. Le

rapport $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ est égal à H^+/K_{a2} . L'application numérique indique que la concentration de la forme monovalente est $10^{1.9}$ soit 79 fois plus élevée pour les traitements recevant de l'ammonitrate et $10^{1.2}$ soit 15 fois élevée pour les traitements ne recevant pas d'azote. Par conséquent pour une même densité de charge à la surface des constituants du sol, la phase solide pourra réagir avec plus d'ions phosphates dans les sols fertilisés aux niveaux N_1P_0 et N_1P_1 que dans ceux des traitements N_0P_0 et N_0P_1 . Cette modification chimique explique l'analyse quantitative qui montre que, par rapport à la dynamique moyenne de Pr vs (Cp, t), les valeurs de $\Delta\text{Pr}\%$ sont inférieures dans les 2 traitements N_0 et supérieures dans les deux traitements N_1 (Figure 5.3.11).

Pour le sol de Gramond, il n'y a pas de différence notable entre les propriétés physico-chimiques (Tableau 5.3.3), y compris sur le pH, dans les échantillons de terre des quatre traitements NP. Cependant, nous avons vu que les dynamiques de Pr vs (Cp, t) sont généralement significativement différentes (Figure 5.3.10). On peut néanmoins remarquer que le classement du paramètre ν , $\text{N}_1\text{P}_0 < \text{N}_0\text{P}_0 < \text{N}_1\text{P}_1 < \text{N}_0\text{P}_1$, est identique à celui de la teneur en (Fe+Al) extrait à l'oxalate d'ammonium (Tableau 5.3.7) ce qui est en accord avec les résultats publiés et conforme à la connaissance du fonctionnement du système: l'intensité des réactions de surface augmente avec le nombre de sites réactionnels.

Tableau 5.3.7 Paramètre ν de la fonction cinétique de Freundlich et teneur en (Al+Fe) extrait à l'oxalate d'ammonium pour le dispositif de Gramond

Gramond	Paramètre ν (Tableau 5.3.6)	Fe+Al extrait à l'oxalate d'ammonium
	mg P kg ⁻¹ après 1 minute	mM
Traitement N_1P_0	8.6	0.110
Traitement N_0P_0	9.3	0.111
Traitement N_1P_1	10.8	0.112
Traitement N_0P_1	13.0	0.117

V Conclusions

L'analyse de la variabilité de la dynamique des ions phosphates diffusibles permet de faire les conclusions suivantes:

- ✓ Pour tous les échantillons de terre étudiés, le formalisme mathématique qui rend compte très précisément de la variabilité expérimentale des valeurs de Pr en fonction de Cp et de t est la fonction cinétique de Freundlich ($\text{Pr} = \nu \text{Cp}^w t^p$, avec $\text{Pr} < \text{Pminéral}$).

- ✓ Le paramétrage de cette fonction indique que les valeurs de Pr sont supérieures (jusqu'à 6 fois pour la gamme explorée des valeurs de C_p et de t) dans le sol d'Ercé par rapport à celui de Gramond en relation avec des teneurs en particules fines (argile et limon) et en oxihydroxides de fer et d'aluminium plus élevées.
- ✓ Pour le sol d'Ercé, la fertilisation azotée sous forme d'ammonitrate est à l'origine d'une diminution de la valeur du pH (acidification due à la nitrification) qui affecte la dynamique des ions phosphates diffusibles en modifiant la spéciation des espèces. La fertilisation phosphatée ne modifie pas significativement le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich.
- ✓ Pour le sol de Gramond, la variabilité des valeurs modélisées de Pr autour d'une dynamique moyenne est comprise entre -25% et $+15\%$ pour les quatre traitements. Cette variabilité semble avoir pour origine une petite hétérogénéité de la teneur en oxihydroxides de fer et d'aluminium qui affecte la valeur du paramètre ν .

PARTIE 6 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objet d'améliorer la connaissance du fonctionnement trophique des prairies naturelles, en considérant prioritairement le cycle du phosphore, en relation avec celui de l'azote. Une première étape a permis de quantifier les principaux flux de P qui participent au recyclage de P dans l'écosystème prairial: flux d'entrée (fertilisation) et de sorties (récoltes, pertes par drainage), teneurs et stocks de P dans le sol, en mettant l'accent sur la fraction biodisponible et d'évaluer comment les pratiques culturales modifient ces différents flux avec le temps. Dans un deuxième temps, les effets cumulatifs des pratiques qui se traduisent par des évolutions importantes de la biodisponibilité du P sont analysés à l'aide d'indicateurs basés sur l'analyse de plante et l'analyse de sol. L'objectif à terme est d'évaluer la pertinence de ces deux approches pour apprécier la biodisponibilité du P dans l'écosystème prairial.

Ces investigations ont été faites dans deux dispositifs expérimentaux relativement anciens comprenant 2 niveaux croisés de fertilisation azotée (0 et différentes doses de N selon l'année) et phosphatée (0 et 50 kg P ha⁻¹ an⁻¹). Ces quatre traitements sont désignés par N₀P₀, N₀P₁, N₁P₀, N₁P₁. L'un a été implanté sur un Luvisol limoneux en 1999 dans la commune d'Ercé (Pyrénées Ariégeoises; altitude 660 m; 1200 mm de précipitation en moyenne; 12.7° C de température moyenne annuelle), et le second sur un Brunisol sablo-limoneux en 1998 dans la commune de Gramond (Ségala Aveyronnais; 607 m d'altitude; 960 mm de précipitations et 11° C de température, moyennes annuelles). Tous les ans les récoltes successives ont été pesées et analysées pour leur teneur en phosphore et en azote. Des échantillons de terre de la couche 0–5 cm de sol ont été prélevés régulièrement. La biodisponibilité du P a été quantifiée comme l'ensemble des ions phosphates présents dans la solution et ceux diffusibles (mobilisables par un simple gradient de concentration) présents sur la phase solide. Cette évaluation a été effectuée au cours d'expériences de laboratoire de quelques heures, sur des suspensions de sol (1g:10ml), couplant des réactions de sorption avec du traçage et de la dilution isotopique des ions phosphates. Elles ont été conçues pour déterminer à la fois i) la concentration (C_p) des ions phosphates dans la solution; ii) la cinétique (t) de transfert à l'interface solide–solution de la quantité brute d'ions phosphates diffusibles (Pr) associée à C_p; et iii) la dynamique (Pr vs (C_p, t)) qui régule le réapprovisionnement de la solution par les ions phosphates diffusibles.

Quantification des flux annuels de phosphore dans les prairies naturelles

Les comportements observés en terme de réponse à N et à P sont semblables pour les deux dispositifs. La biomasse produite est élevée: en moyenne annuelle 11.4 t MS ha⁻¹ à Ercé et 10.7 t MS ha⁻¹ à Gramond, mais peut varier largement suivant les années en relation avec le bilan hydrique. La réponse à l'azote est systématique et significative; en moyenne le rendement est de 8.8 t MS ha⁻¹ pour N₀P₀, 9.9 t MS ha⁻¹ pour N₀P₁, 12.0 t MS ha⁻¹ pour N₁P₀ et 13.4 t MS ha⁻¹ pour N₁P₁. La réponse à la fertilisation phosphatée n'est pas systématique et reste faible quand elle existe même après toutes les années d'impasse.

La sortie annuelle de P dans les récoltes est conséquente et identique dans les deux sites d'expérimentation: moyenne générale de 34.2 kg P ha⁻¹. L'effet des fertilisations croisées NP est marqué: 25.2 kg P ha⁻¹ pour N₀P₀; 34.7 kg P ha⁻¹ pour N₀P₁; 32.0 kg P ha⁻¹ pour N₁P₀; 45.0 kg P ha⁻¹ pour N₁P₁. Dans le dispositif de Gramond, le niveau de fertilisation de 50 kg P ha⁻¹ équilibre tout juste l'exportation de P dans la biomasse récoltée après épandage de la fertilisation azotée. Les exportations de P sont d'autant plus élevées que les entrées de N dans le système sont élevées. Ce résultat confirme l'efficacité de l'azote pour le déstockage de P lorsqu'on souhaite restaurer les prairies naturelles. Les flux d'azote provenant de la minéralisation de la matière organique sont importants sur les deux sites, en particulier à Ercé où on observe un effet 'perturbateur' lié aux modifications du cycle biologique induites par les changements de pratique à la mise en route de l'essai (apports de fertilisants minéraux et augmentation du nombre de coupes). Sur les deux sites on observe une réponse des légumineuses à N, qui augmente les flux de N mesurés pour les traitements N₀.

La quantité de P dissous, sortie de la couche de 0–5 cm par la lame d'eau drainée, a été estimée en considérant la concentration des ions phosphates dans la solution de sol (dosée à partir d'une suspension de sol) ce qui suppose que cette valeur soit représentative de celle de la solution de sol *in situ*. Le P drainé au-delà de la couche 0–5 cm est en moyenne annuelle de 0.6 kg P ha⁻¹ à Ercé et de 8.2 kg P ha⁻¹ à Gramond. L'écart est essentiellement du à des niveaux de C_p très différenciés : de l'ordre de 0.1 mg P L⁻¹ à Ercé alors qu'il est de 2 mg P L⁻¹ à Gramond.

Bilan annuel et cumulé de phosphore à l'échelle de la parcelle

La moyenne du bilan annuel est négative, elle est de -8.7 kg P ha⁻¹ à Ercé et de -18.5 kg P ha⁻¹ à Gramond. L'écart entre les deux sites est principalement expliqué par le P drainé. Le bilan cumulé de P diffère entre les deux sites et, pour un site donné, varie significativement entre les quatre traitements NP. En moyenne sur les deux sites, le bilan annuel est de -28.5 kg P ha⁻¹ pour N₀P₀, +10.0 kg P ha⁻¹ pour N₀P₁, -29.9 kg P ha⁻¹ pour N₁P₀, et -0.9 kg P ha⁻¹ pour N₁P₁.

A l'issue des 6 années d'expérimentation à Ercé, le bilan cumulé de P varie entre -174 (pour N₁P₀) et +90 kg P ha⁻¹ (pour N₀P₁). A l'issue des 7 années d'expérimentation à Gramond, il est compris entre -285 (pour N₁P₀) et +35 kg P ha⁻¹ (pour N₀P₁).

Indice de nutrition azotée et phosphatée de la prairie

L'analyse de l'effet de P à l'aide des indices de nutrition met en évidence un effet direct sur la croissance et un effet indirect, *via* une augmentation du niveau de nutrition azotée estimé par l'INN. On retrouve sur les deux sites une interaction N*P, malgré des niveaux de nutrition P peu limitant qui confirme l'intérêt 'starter' des apports frais de P sur la croissance racinaire. L'analyse de l'évolution année après année des indices de nutrition avec le **régime hydrique** permet de préciser quels sont les effets respectifs sur la croissance du niveau d'épuisement des réserves du sol en nutriments et du stress hydrique. On observe ainsi qu'il n'y a pas de relation significative entre l'évolution pluriannuelle de l'INP et le bilan cumulé de P aussi bien pour le dispositif expérimental d'Ercé que celui de Gramond.

Evaluation et modélisation de la biodisponibilité du phosphore

Pour tous les échantillons de terre, les valeurs expérimentales de Pr (mg P kg⁻¹), quantité brute d'ions phosphates diffusibles, varient en fonction de Cp (mg P L⁻¹), concentration des ions phosphates dans la solution, et du temps (t, min). La fonction cinétique de Freundlich ($Pr = vCp^w t^p$, avec $Pr \leq P_{\text{minéral}}$) est un formalisme mathématique qui rend compte de plus ou moins 99% de la variabilité expérimentale de la dynamique de Pr *vs* (Cp, t). Il a été validé pour l'ensemble des échantillons de terre analysés ce qui confirme tout l'intérêt de cette équation, déjà validée pour d'autres types d'échantillons de sols, de sédiments fluviaux et divers autres matériaux (Morel, 2002, Némery *et al.*, 2004; Kvarnström *et al.*, 2004). Le paramétrage (v , w , p) est établi lors d'expériences de laboratoire de courtes durées et permet de simuler la valeur de Pr pour des gammes de Cp et de t plus larges. Le paramétrage de cette dynamique varie en fonction des propriétés du sol: le flux de diffusion est plus élevé dans le Luvisol que dans le Brunisol en relation avec une teneur en oxyhydroxides de fer et d'aluminium supérieure dans le Luvisol. Mais, l'écart dans la valeur de Pr dépend largement des valeurs de Cp et de t puisqu'il est compris entre 0.1 et 6 pour les gammes explorées de Cp (de 0.05 à 2 mg P L⁻¹) et du temps (de 1 à 1000000 min). Ainsi en considérant le couple de valeurs (1 mg P L⁻¹, 1 semaine) comme exemple, la valeur de Pr est de 593 mg P kg⁻¹ pour le Luvisol d'Ercé et de 122 mg P kg⁻¹ pour le Brunisol de Gramond. L'effet des pratiques agricoles même s'il modifie significativement le paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich, ne change que modérément la dynamique des ions P diffusibles.

Vitesse d'évolution de la biodisponibilité

La biodisponibilité du P a été évaluée comme l'ensemble des ions P dissous et diffusibles. La relation entre les deux indicateurs est considérée comme stable avec la durée d'expérimentation en accord avec des résultats établis dans le contexte des sols cultivés de longue date sous grande culture (Morel *et al.*, 1994; Morel *et al.*, 2004). Par conséquent, l'évolution de la biodisponibilité du P dépend directement de celle de Cp.

La relation décrivant l'évolution de C_p avec le bilan cumulé de P, qu'il soit négatif ou positif, est une droite dont la pente (variation de C_p par unité de bilan) est fonction du sol (Stroia *et al.*, 2007): 0.54×10^{-3} (mg P L⁻¹) (kg P ha⁻¹) pour le sol d'Ercé et 7.98×10^{-3} (mg P L⁻¹) (kg P ha⁻¹) pour le sol de Gramond. Cette pente reste stable pour les différentes années d'expérimentation.

Il est possible de simuler ces valeurs à partir des expériences précédentes de laboratoire qui conduisent à paramétrer la dynamique des ions P diffusibles. Il suffit de considérer une équation de conservation de la masse de P dans laquelle la variation de la quantité de P biodisponible en 1 an est égale au bilan de phosphore. Si la valeur initiale de la concentration est connue, la seule inconnue dans cette équation de conservation est la concentration finale. Ce calcul permet d'obtenir les valeurs suivantes de variation de C_p par unité de bilan de phosphore: 0.53×10^{-3} (mg P L⁻¹) (kg P ha⁻¹) pour le sol d'Ercé et 24.0×10^{-3} (mg P L⁻¹) (kg P ha⁻¹) pour le sol de Gramond. La confrontation entre les valeurs observées au champ et celles simulées montre que, malgré les hypothèses faites pour calculer ces simulations, les ordres de grandeur sont reproduits pour les deux sols: à Ercé les deux valeurs sont identiques alors que pour Gramond la valeur simulée est 3 fois plus élevée. Ce type de modélisation constitue donc une approche prometteuse puisqu'elle permet de disposer d'un outil de pilotage capable de prévoir les évolutions à long terme du P biodisponible = (ions P dissous + diffusibles). Cet indicateur traduit les évolutions observées du statut phosphaté des sols sous prairie naturelle: il augmente lorsque le bilan de P est positif, reste stable si le bilan est équilibré et baisse en situations de déficit. Les quantités de P extrait par la méthode Olsen sont étroitement et significativement corrélées aux évolutions de C_p (Stroia *et al.*, 2004) selon une relation qui dépend du sol.

Perspectives

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, deux points particuliers méritent d'être approfondis en priorité; il s'agit de l'évaluation de la biodisponibilité du phosphore et l'utilisation des indicateurs plante et sol en association pour le diagnostic.

En ce qui concerne le premier point n'avons pu dans le cadre de ce travail pousser plus loin l'analyse des écarts entre observations expérimentales et simulations numériques. La construction du modèle est basée sur les hypothèses suivantes qui ne sont pas toutes vérifiées dans le cadre de cette étude:

- La totalité du P exporté dans les produits récoltés a pour origine la couche 0–5cm.
- La biodisponibilité du P du sol est évaluée comme l'ensemble des ions P dissous et diffusibles. Ce faisant, nous considérons que le seul mécanisme rhizosphérique qui conditionne et contribue à la nutrition phosphatée des prairies naturelles est la diffusion des ions phosphates à l'interface solide–solution. Les autres processus qui peuvent contribuer au réapprovisionnement de la solution de sol en ions phosphates

comme la minéralisation de P organique ou le déplacement de réactions chimiques (dissolution/précipitation et réaction redox) sont négligés.

- Le dosage des ions phosphates dans la solution d'une suspension de sol filtrée n'est pas biaisé par la présence de P colloïdal dans la solution ni par la mise en suspension.

La stabilité du paramétrage de la fonction cinétique de Freundlich en cours d'expérimentation. Cette hypothèse a effectivement été vérifiée dans le contexte des sols, cultivés sous grande culture et fertilisés par différents régimes de fertilisation phosphatée. Le travail d'analyse mené dans cette étude, sur la variabilité de la dynamique des ions P diffusibles confirme les observations faites pour P dans les systèmes de grande culture et pondère pour N ce qui a été observé sous grande culture: la fertilisation azotée ammoniacale (sans chaulage) contribue à acidifier les sols et à modifier la spéciation du P dissous et donc de la dynamique de diffusion. La première hypothèse sur laquelle subsistent un certain nombre d'incertitudes, est celle de l'évaluation de la part du P prélevé de la couche 0–5 cm et du calcul du bilan annuel de P à cette échelle. Pour lever les incertitudes actuelles, il faudrait connaître le coefficient d'interception du P biodisponible de la couche 0–5 cm ainsi que l'évolution de la biodisponibilité du P le long du profil de sol explorée par les racines. Cela requiert de quantifier la distribution des racines sur la profondeur du sol afin d'estimer ainsi la proportion de racines dans les différentes couches de sol. Une deuxième difficulté portait aussi sur l'évaluation de la concentration des ions phosphates dans la solution à l'implantation des essais. Faute de disposer d'échantillons de sol prélevés avant la mise en place des traitements, il est toujours délicat de l'estimer *a posteriori*.

Enfin, le travail réalisé jusqu'à présent n'a pas complètement traité la question du diagnostic et de l'articulation entre les différents indicateurs de la fertilité phosphatée des prairies naturelles, certains étant basés sur une analyse de plante et d'autres basés sur une analyse de sol.

Ce travail a néanmoins permis de mettre en évidence que les indicateurs de biodisponibilité du P basés sur l'analyse du sol sont plus sensibles aux variations de bilan de phosphore que les indices de nutrition phosphatée. Cependant, pour un sol donné, lorsqu'on met en relation un indicateur plante (INP) et un indicateur sol, la concentration du P dans la solution du sol (C_p) qui est un composant du P biodisponible, on observe une relation étroite entre l'indicateur plante (INP) et l'indicateur sol (C_p) (Jouany *et al.*, 2002); cependant, pour une gamme de variation de l'indice de nutrition INP donnée, la variation de l'indicateur sol est très étroite lorsque le pouvoir tampon est élevé (sol d'Ercé) et elle est beaucoup plus large lorsque le pouvoir tampon est faible (sol de Gramond); la valeur optimale de C_p est d'autant plus faible que le pouvoir tampon est élevé. La même chose se passe avec la fraction P Olsen, cette fraction étant en relation avec la concentration de P dans la solution (Stroia *et al.*, 2004). Ainsi, quel que soit l'indicateur sol (C_p , P Olsen) considéré, il n'existe pas de relation unique avec les indices de nutrition; les indicateurs basés sur l'analyse de sol qui sont utilisés ne sont pas suffisamment précis pour rendre compte de la quantité de P disponible pour le couvert

prairial. Le pouvoir tampon du sol doit être pris en compte pour déterminer les quantités de P biodisponible.

On propose donc de vérifier, s'il existe une courbe de réponse unique entre l'indice de nutrition, INP et un indicateur de P biodisponible ($P_{\text{dissout}} (C_p) + P_{\text{diffusible}} (P_r)$) qui prenne en compte le pouvoir tampon; pour cela on sera amené à déterminer quelle est la durée de diffusion (t) qui minimise la variabilité de cette relation.

Enfin, pour élaborer un diagnostic il faut aussi disposer de références agronomiques permettant de prévoir le niveau de rendement par rapport à la valeur d'un indicateur. Les deux dispositifs expérimentaux d'Ercé et de Gramond devraient permettre à terme d'apporter ce type d'information lorsque la perte de rendement due à une impasse de fertilisation phosphatée sera plus marquée. Entre temps, ce dernier point pourra être abordé dans le cadre d'une collaboration initiée avec les collègues des Universités de Prague et de Bonn qui disposent de dispositifs de très longue durée semblable aux nôtres.

Références bibliographiques

- Aerts, R. and Chapin, F.S., 2000. The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns. *Advances in Ecological Research*, **30**, 1 – 67.
- Afnor, 1999. Qualité des sols, vol.1, Recueil normes. Afnor, La Défense. Paris
- AFES 1995. *Référentiel Pédologique 1995*. (D. Baize et M.C. Girard, coord.). INRA, Paris, 332 p.
- Aguilar, R. and Heil, R.D., 1988. Soil organic carbon, nitrogen and phosphorus quantities in northern Great Plains rangeland. *Soil Science Society of America Journal*, **52**, 1076 – 1081.
- Allen, R.G., 1987. A Penman for all seasons. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, **112** (4), 348 – 368.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith M., 1998. Crop evapotranspiration, Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Paper 56 *Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Rome*.
- Aydin, I. and Uzun, F., 2005. Nitrogen and phosphorus fertilization of rangeland affects yield, forage quality and botanical composition. *European Journal of Agronomy*, **23**, 8 – 14.
- Bailey, J.S., Beattie, J.A.M., Kilpatrick, D.J., 1997 a. The diagnosis and recommendation system (DRIS) for diagnosing the nutrient status of grasslands swards: I Model establishment. *Plant and Soil*, **197**, 127 – 135.
- Bailey, J.S., Cushnahan, A., Beattie, J.A.M., 1997 b. The diagnosis and recommendation system (DRIS) for diagnosing the nutrient status of grasslands swards: II Model calibration and validation. *Plant and Soil*, **197**, 137 – 147.
- Bailey, J.S., Dills, R.A., Foy, R.H., Patterson, D., 2000. The diagnosis and recommendation system (DRIS) for diagnosing the nutrient status of grasslands swards: III Practical applications. *Plant and Soil*, **222**, 255 – 262.
- Baize, D., 2000. Guide des analyses en pédologie, 2^{ème} éd. INRA, Paris.
- Barber, S.A., 1984. Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach. A Wiley – Interscience publication. New – York
- Bardgett, R.D, Streeter, T., Bol, R., 2003. Soil microbes compete effectively with plant for organic nitrogen inputs to temperate grasslands. *Ecology*, **84**, 1277 – 1287.

- Bardgett, R.D., 2005. Integrating below-ground ecology into sustainable grassland management. In: Jarvis, S.C., Murray, P.J., Roker, J.A. Optimisation of nutrient cycling and soil quality for sustainable grasslands. *Proceeding of a satellite workshop of the XXth International Grassland Congress, July 2005, Oxford, England*, pp 45 – 52..
- Barrow, N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil. Sci.*, **29**, 447 – 462.
- Barrow, N.J., 1979. The description of desorption of phosphate from soil. *J. Soil. Sci.*, **30**, 259 – 270.
- Beauchemin, S, Simard, R.R, Cluis, D., 1996. Phosphorus sorption – desorption kinetics of soil under contrasting land use. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 1317 – 1325.
- Beckett, P.H.T., and White, R.E., 1964. Studies on the potential of soils. Part III: The pool of labile inorganic phosphate. *Plant Soil*, **21** (3), 253 – 282.
- Bélangier, G. and Gastral, F., 1999. Nitrogen utilization by forage grasses. *Canadian Journal of Plant Science*, **80**, 11 – 20.
- Bélangier, G. and Richards, J.E., 2001. Relationship between P and N concentrations in timothy. *Canadian Journal of Plant Science*, **79**.
- Bennett, L.T. and Adams, M.A., 2001. Response of a perennial grassland to nitrogen and phosphorus additions in sub-tropical, semi-arid Australia. *Journal of Arid Environment*, **48**, 289 – 308.
- Bergman, W., 1992. Nutritional disorders of plants: development, visual and analytical diagnosis. *Gustav Fisher Verlag Jena-Stuttgart.-New York*, pp. 740.
- Blair, J.M., Parmelle, R.W., Allen, M.F., McCartney, D.A., Stinner, B.R., 1997. Changes in soil N pools in response to earthworm population manipulations in agroecosystems with different N sources. *Soil Biology and Biochemistry*, **29**, 361 – 367.
- Blake, L., Johnston, A.E., Poulton, P.R., Goulding, K.W.T., 2003. Changes in soil phosphorus fractions following positive and negative phosphorus balances for long periods. *Plant and Soil*, **254**, 245 – 261.
- Bolan, N.S., 1991. A critical review on the role of mycorrhizal fungi in the uptake of phosphorus by plants. *Plant and Soil*, **134**, 189 – 207.
- Boniface, R., et Trocmé, S., 1988. Enseignements fournis par des essais de longue durée sur la fumure phosphatée et potassique. Essais sur la fumure phosphatée. In: Phosphore et potassium dans les relations sol – plante: conséquences sur la fertilisation. *INRA Editions, Paris*, pp. 279 – 402.
- Bonnier, G., 1990. La grande flore en couleurs de Gaston Bonnier. Vol. III et IV, *Ed. Belin, Paris*.

- Börling, K., Barberis E., Otabbong, E., 2004. Impact of long-term phosphorus fertilisation on accumulation, sorption and release of phosphorus in five Swedish soil profiles. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* **69**, 11 – 21.
- Boulain, J., 1995 (a). Quatre siècle de fertilisation (première partie). *Etude et Gestion des Sols*, 2, 3 pp: 201 – 208.
- Boulain, J., 1995 (b). Quatre siècle de fertilisation (seconde partie). *Etude et Gestion des Sols*, 2, 4 pp: 219 – 226.
- Bowman, W.D., 1994. Accumulation and use of nitrogen and phosphorus following fertilization in tow alpine tundra communities. *Oikos*, 70, 261 – 270.
- Brooks, P.C., Powlson, D.S., Jenkinson, D.S., 1984. Phosphorus in the soil microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry*, **16**, 169 – 175.
- Bühler S., Oberson, A., Sinaj, S., Friesen, D.K., Frossard, E., 2003. Isotope methods for assessing plant available phosphorus in acid tropical soils. *European Journal of Soil Science*, **54**, 605 – 616.
- Busch, J., Mendelssohn, I.A., Lorenzen, B., Brix, H., Miao, S.L., 2004. Growth responses of the Everglades wet prairie species *Eleocharis cellulosa* and *Rhynchospora tracyi* to water level and phosphate availability. *Aquatic Botany*, **78**, 37 – 54.
- Bussnik, D.W., 1994. Relationship between ammonia volatilisation and nitrogen fertilizer application rate, intake and excretion of herbage nitrogen by cattle on grazed swards. *Fertilizer Research*, **38**, 111 – 121.
- Calvet, R., 1988. Analyse du concept de biodisponibilité d'une substance dans le sol. *Sci Sol*, **26**, 183 – 202.
- Chardon, W.J. and Blaauw, D., 1998. Kinetics Ferundlich equation applied to soils with a high residual phosphorus content. *Soil Science*, **163**, 30 – 35.
- Charlot, M. and Brun, A. 1998. Physiology of organic nitrogen acquisition by ectomycorrhizal fungi and ectomycorrhizas. *FEMS Microbiological Review*, **22**, 21 – 44.
- Chen, W., McCaughey, W.P., Grant, C.A., Bailey, L.D., 2001. Pasture type and fertilization effects on soil and nutrient redistribution. *Canadian Journal of Soil Science*, **81**, 395 – 404.
- Clark, F.E. and Woodmanasse, R.G., 1992. Nutrient cycling. In: Coupland, R.G. (ed.) *Natural Grasslands: Introduction and Western Hemisphere*, Elsevier, Amsterdam, pp. 137 – 146.
- Cruz, P. et G. Lamire, 1986. Analyse de relations de compétition dans une association de luzerne (*Medicago sativa* L.) et de dactyle (*Dactylis glomerata* L) Effets sur la nutrition azotée des deux espèces. *Agronomie*, **6**, 735 – 742.
- Cruz, P. and H. Sinoquet, 1994. Competition for light and nitrogen during a regrowth cycle in a tropical forrage mixture. *Field Crop Res.*, **36**, 21 – 30.

- Curz, P., Jouany, C., Theau, J.P., Petibon, P., Lecloux, E., Duru, M., 2006. Le diagnostic de la disponibilité en azote du milieu sous prairie naturelle contenant des légumineuses. *Fourrages*, **187**, in press.
- Curtin, D. and Smillie, G.W., 1986. Effects of liming on soil chemical characteristics and grass growth in laboratory and long-term field-amended soils II. Growth of Italian Ryegrass and bent grass. *Plant and soil*, **95**, 23 – 31.
- Daget, Ph., et Poissonet, J., 1971. Une méthode d'analyse phytologique des prairies. Critères d'application. *Annales agronomiques 19/1*, **22** (1), 5 – 41.
- Daly, K., Jeffery D., Tunney, H., 2001. The effect of soil type on phosphorus sorption capacity and desorption dynamics in Irish grassland soils. *Soil Use and Management*, **17**, 12 – 20.
- Daugeliene, N. and Skuodiene, R., 2004. Comparison of white clover / grass quality of permanent and temporary grasslands in Western Lithuania. *Grassland Science in Europe*, **9**, 912 – 914.
- Di, H.J., Cameron K.C., McLaren, R.G., 2000. Isotopic dilution to determine the gross transformation rates of nitrogen, phosphorus, and sulphur in soil: a review of theory, methodologies, and limitations. *Aust. J. Soil Res.*, **38**, 213 – 230.
- Di Pietro F. et Balent, G., 1997. Dynamique des pratiques pastorales et des paysages: une approche pluri – échelles appliquées aux Pyrénées Ariégeoises, *Agronomie*, **17**, (3), 139–156
- Dubus, I.G., and T., Becquer, 2001. Phosphorus sorption in oxide – rich Ferralsols of New Caledonia. *Aust. J. Soil Res.*, **39**, 403 – 414.
- Dumas, J.B.A., 1831. Procédés de l'analyse organique. *Ann. Chim. Physiol.*, **247**, 198 – 213.
- Duru, M., 1992 a. Diagnostic de la nutrition minérale de prairies permanentes au printemps. I. Etablissement de références. *Agronomie*, **12**, 219 – 233.
- Duru, M., 1992 b. Diagnostic de la nutrition minérale de prairies permanentes au printemps. II. Etablissement de références. *Agronomie*, **12**, 345 – 357.
- Duru, M., Colomb, B., Cransac, Y., Fardeau, J.C., Julien, J.L., Rozière, M., 1993. Pédoclimat, fertilisation et croissance des prairies au printemps. I – Variabilité de la nutrition minérale. *Fourrages*, **133**, 23 – 41.
- Duru, M., et Clavière, I., 1996. Effets des niveaux de nutrition en phosphore et en azote et de la composition botanique de communautés prairiales sur l'accumulation de biomasse au printemps. *Agronomie*, **16**, 217 – 229.
- Duru, M. and Ducroq, H., 1997 . A nitrogen and phosphorus herbage nutrient index as a tool for assessing the effect of N and P supply on the dry matter yield of permanent pastures. *Nutrient Cycling in Agroecosystemes*, **47**, 59 – 69.

- Duru, M., G. Lemaire P. Cruz, 1997. Grasslands. Diagnostic procedures for crop N management. Les Colloques, n° 82 Ed. INRA, Paris, 130 – 144.
- Duru, M., and Thélier- Huché L., 1997. N and P-K status of herbage: use for diagnosis of grasslands. INRA (Eds.). *Diagnostic procedure for crops N management and decision marketing*, Paris (Les Colloques n° 82) pp. 125 – 138.
- Duru, M., Curz, P., Jouany, C., Theau, J.P., 2000. Intérêt pour le conseil, du diagnostique de nutrition azotée de prairies de graminées par analyse de plante. *Fourrages*, **164**, 381 – 395.
- Dyer, B., 1894. Détermination des matières minérales assimilables par les plantes. *Annales Agronomiques*, 291 – 298.
- Eghball, B., Binford, G.D., Blatensperger, D.D., 1996. Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 1339 – 1343.
- Eklom, P., Turtola, E., Grönroos, J., Seuri, P., Ylivainio, K., 2005. Phosphorus loss from different farming systems estimated from soil surface phosphorus balance. *Agric. Ecosystems Environ.*, **11**, 266 – 278.
- Fabre, B. et Kockmann, F., 2006. Les effets du chaulage sur les prairies permanentes ou de longue durée. Synthèse bibliographique. Article pour revue *Fourrage* **185**, Mars 2006.
- Fardeau, J.C. et Jappe, J., 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes: extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t. 282 D**, 1137 – 1140.
- Fardeau, J.C., 1981. Cinétique de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols. Thèse de Doctorat d'Etat. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Fardeau, J.C., Morel, C., Jappé, J., 1985. Cinétique d'échange des ions phosphate dans les systèmes sol – solution. Vérification expérimentale de l'équation théorique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, t 300, Série III **8**, 371 – 376.
- Fardeau, J.C., Morel, C., Boniface, R., 1988. Pourquoi choisir la méthode Olsen pour estimer le phosphore «assimilable» des sols ? *Agronomie*, **8** (7), 577 – 584.
- Fardeau, J.C. et Jappé, J., 1988. Valeurs caractéristiques des cinétiques de dilution isotopique des ions phosphate dans les systèmes sol – solution. p. 79 – 99. In: *Phosphore et potassium dans les relations sol – plante: conséquences sur la fertilisation*. INRA Edition, Paris.
- Fardeau, J.C., Morel, C., Boniface, R., 1991. Cinétiques de transfert des ions de P du sol vers la solution de sol: paramètres caractéristiques. *Agronomie*, **11**, 787 – 797.
- Fardeau, J.C., 1993. Le phosphore assimilable des sols: sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*, **13**, 317 – 331.
- Fardeau, J.C. et Conesa, A.P., 1994. Le Phosphore, chap. XXVI, pp. 557-568 in Bonneau, M. et Souchier, B., *Pédologie*, 2, *Constituants et propriétés du sol*, Masson, Paris.

- Fardeau, J.C., 1996. Dynamics of phosphate in soil. An isotopic outlook. *Fertilisation Research*, **45**, 91 – 100.
- Fardeau, J.C. et Colomb, B., 2001. Fertilisations phosphatée et potassique raisonnées: Quels défis face aux besoins des filières et aux enjeux territoriaux. In: Thervent, G. et Joubert, A. (ed.) *Les nouveaux défis de la fertilisation raisonnée*. 5èmes rencontre de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre, pp. 83 – 97.
- Fatyga, J., 2004. Importance of grassland in the economy of the Sudeten Region. *Grassland Science in Europe*, **9**, 76 – 78.
- Frame, J. and Newblould, D.P., 1986. Agronomy of white clover. *Advances in Agronomy*, **40**, 1 – 88.
- Farruggia, A., Decau, M.L., Vertés, F., Delaby, L., 1997. En prairie, la balance azotée à l'échelle de la parcelle. *Fourrages*, **151**, 281 – 296.
- Farruggia, A., Théliier-Huché, L., Violleau, S., Lebrun, J.M., Besnard, A., 2000. L'analyse d'herbe pour piloter la fertilisation phosphatée et potassique des prairies. Exemples d'application de la méthode. *Fourrages*, **164**, 447 – 459.
- Fontaine, S., Mariotti, A., Abbadie, L., 2003. The priming effect of organic matter: a question of microbial competition? *Soil Biology and Biochemistry*, **35**, 837 – 843.
- Freese, D., Lookman, R., Merckx, R., van Riemsdijk, W.H., 1995. New method for assessment of long-term phosphate desorption from soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 1295 – 1300.
- Frossard, E., Fardeau, J.C., Ognalaga, M., Morel, J.L., 1992. Influences of agricultural practices, soil properties and parent material on the phosphate buffering capacity of cultivated soils developed in temperate climates. *European Journal of Agronomy*, **1** (1), 45 – 50.
- Frossard, E., Fardeau, J.C., Brossard, M., Morel, J.L., 1994. Soil isotopically exchangeable phosphorus: a comparison between E and L values. *Soil Science Society of American Journal*, **58**, 846 – 851.
- Frossard, E., Brossard, M., Hedley, M.J., Metherell, A., 1995. Reaction controlling the cycling of P in soil. In: Tiessen, H. *Edn. Phosphorus in the Global Environment*. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 107 – 138.
- Frossard, E. and Sinaj, S., 1997. The isotope exchange kinetics technique: a method to describe the availability of inorganic nutrients. *Isot. Environ. Health Stud.*, **33**, 61 – 77.
- Gachon, L., 1969. Les méthodes d'appréciation de la fertilité phosphorique des sols. *Bulletin AFES*, **4**, 17 – 31.

- Gallet, A., Flinch, R., Ryser, J.P., Frossard, E., Sinaj, S., 2003. Effect of phosphate fertilization on crop yield and soil phosphorus status. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **166**, 568 – 578.
- Gill, K., Jarvis, S.C., Hatch, D.J., 1995. Mineralization of nitrogen in long-term pasture soils: effects of management. *Plant and Soil*, **172**, 153 – 162.
- Goh, K.M. and Bruce, G.E., 2005. Comparison of biomass production and biological nitrogen fixation of multi-species pasture (mixed herb leys) with perennial ryegrass-white clover pasture with and without irrigation in Canterbury, New Zealand. *Agriculture Ecosystems and Environment*, **110**, 230 – 240.
- Gökkuş, A., Koç, A., Serin, Y., Comakli, B., Tan, M., Kantar, F., 1999. Hay yield nitrogen harvest in smooth brome grass mixtures with alfalfa and red clover in relation to nitrogen application. *European Journal of Agronomy*, **10** 145 – 151.
- Gonzales-Dugo, V., Durand, J.L., Gastal, F., Picon – Cochard; C., 2005. Short term response of the nitrogen nutrition status of tall fescue and Italian ryegrass swards under water deficit. *Australian Journal of Agricultural Research*, **56**, 1269 – 1276.
- Greene, L.W., Pinchak, W.E., Heitschmidt, R.K., 1987. Seasonal dynamics of mineral in forages at the Texas Experimental Ranch. *Journal of Range Management*, **40**, 502 – 506.
- Gressel, N. and McColl, J.G., 1997. Phosphorus mineralization and organic matter decomposition. A critical review. In: Cadisch, G. and Giller; K.E. (eds) *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. CAB International, Wallingford, pp. 297 – 309.
- Griffin, T., Giberson, E., Wiedenhoef, M., 2002. Yield response of long-term mixed grassland swards and nutrient cycling under different nutrient sources and management regimes. *Grass and Forage Science*, **57**, 268 – 278.
- Guevara, J.C., Stasi, C.R., Estevez, O.R., Le Houérou, H.N., 2000. N and P fertilization on rangeland production in Midwest Argentina. *Journal of Range Management*, **53**, 410 – 414.
- Guiraud, G. et Fardeau J.C., 1977. Dosage par la méthode Kjeldahl des nitrates contenus dans les sols et les végétaux. *Ann. Agron.*, Paris, **28**, 329 – 333.
- Güsewell, S., Koerselman, W., Verhoeven, J.T.A., 2003. Biomass N:P ratios as indicators of nutrient limitation for plant population in wetlands. *Ecology Applied*, **13**, 372 – 384.
- Güsewell, S., 2005. Responses of wetland graminoids to the relative supply of nitrogen and phosphorus. *Plant Ecology*, **176**, 35 – 55.
- Hao, X., Cho, C.M., Racz, G.J., Chang, C., 2002. Chemical retardation of phosphate diffusion in an acid soil as affected by liming. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **64**, 213 – 224.
- Haynes, R.J. and Ludecke, T.E., 1981. Effect of lime and phosphorus applications on concentrations of available nutrients and on P, Al, and Mn uptake by two pasture legumes in an acid soil. *Plant and soil*, **62**, 117 – 128.

- Haynes, R.J. 1982. Effect of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and soil*, **68**, 289 – 308.
- Hébert, J., 1994. L'azote. In: Bonneau et Souchier – *Constituants et propriétés du sol*, Masson, Paris, 547 – 555.
- Hedde, R.G., 1967. Long – term effects of fertilizers on herbage production. I. Yields and botanical composition. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, **69**, 425 – 431.
- Hinsinger, P., 1998. How do plant roots acquire mineral nutrient? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Advances in Agronomy*, **74**, 64 – 97.
- Hinsinger, P., Gobran, G.R., Gregory, P.J., Wenzel, W.W., 2005 a. Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytologist*, **168**, 293 – 303.
- Hinsinger, P., Schneider, A., Dufey, J.Y., 2005 b. Le sol: ressource en nutriments et biodisponibilité. In: Giard, M.C., Walter, C., Rémy, J.C, Borthelin, J., Morel, J.C. (eds). *Sols et Environnement. Sciences Supérieures Dunad*, Paris pp. 285 – 305.
- Hodge, A., Stewart, J., Robinson, D., Griffiths, B.S., Fitter, A.H., 1998. Root proliferation, soil fauna and plant nitrogen capture from nutrient-rich patches in soil. *New Phytologist*, **139**, 479 – 494.
- Hodge, A., Stewart, J., Robinson, D., Griffiths, B.S., Fitter, A.H., 1999. Plant soil fauna and microbial responses to N-rich organic patches of contrasting temporal availability. *Soil Biology and Biochemistry*, **31**, 1517 – 1530.
- Holford, I. C. R., 1980. Greenhouse evaluation of four phosphorus soil tests in relation to phosphate buffering and labile phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 555 – 559.
- Hopkins, P.S, Adamson, A.H., Bowling, P.L., 1994. Response of permanent and reseeded grassland to fertilizer nitrogen. 2. Effects on concentrations of Ca, Mg, K, Na, S, P, Mn, Zn, Cu, Co, and Mo in herbage at a range of sites. *Grass and Forage Science*, **49**, 9 – 20.
- Houba, V.J.G., Novozamsky, I., Temminghoff, E., 1994. Soil analysis procedures: Extraction with 0.01M CaCl₂. In: *Soil and Plant Analysis part 5A*, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University.
- Hué, N.V., 1995. Sewage sludge. In: Rechcigl, J.E. *Edn. Soil Amendments and Environmental Quality. Lewis Publishers, Boca Raton*, pp. 199 – 247.
- Ibia, T.O., Udo, E.J., 1993. Phosphorus forms and fixation capacity of representative soils in Akwa Ibom State of Nigeria. *Geoderma*, **58**, 95 – 106.
- Jackson, R.B., Canadell, J., Ehleringer, J.R., Mooney, H.A., Sala, O.E., Schulze, E.D., 1996. A global analysis of root distribution for terrestrial biomes. *Oecologia*, **108**, 389 – 411.
- Jenkinson, D.S., 1990. An introduction to the global nitrogen cycle. *Soil Use and Management*, **6**, 56 – 61.

- Johnstone, A.E., 2000. Soil and plant phosphate. *International Fertiliser Industry Association (IFA) Paris*, 46 pp.
- Joner, E.J. and Johansen, A., 2000. Phosphatase activity of external hyphae of two arbuscular mycorrhizal fungi. *Mycological Research*, **104**, 81 – 86.
- Joner, E.J., Ravnskov, S., Jakobsen, I., 2000. arbuscular mycorrhizal phosphate transport under monoaxenic conditions. *Biotechnology Letters*, **22**, 1705 – 1708.
- Jones, D.L. and Kielland, K., 2002. Soil amino acid turnover dominates the nitrogen flux in permafrost-dominated taiga forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **34**, 209 – 219.
- Joret, G., Hébert, J., 1955. Contribution à la détermination des besoins des sols en acide phosphorique. *Annales Agronomiques*, 233 – 299.
- Jouany, C., Duru, M., Ducroq, H., 1998. Effects of P application on mineral N release upon incubation of permanent pasture soils. *Communication poster au XVI^{ème} Congrès Int. de Science du Sol, ISSS, Montpellier, 20 – 26 août 1998*, 5 pp.
- Jouany C., Stroia M.C., Farruggia, A., Duru, M., 2002. Plant and soil indicators for P management in grasslands. *Grassland Science in Europe, Multi – function grasslands: Quality Forages, Animal Products and Landscapes*, European Grassland Federation. **7**, 698 – 699.
- Jouany, C., Cruz, P., Petibon, P., Duru, M., 2004. Diagnosing phosphorus status of natural grassland in the presence of white clover. *European Journal of Agronomy*, **21**, 273 – 285.
- Keating, T. and O’Kiely, P., 2000. Comparison of old permanent grassland, *Lolium perenne* and *Lolium multiflorum* swards grown for silage. III. Effects on varying harvesting date. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, **39**, 35 – 53.
- Kidambi, S.P., Matches, A.G., Bolger, T.P., 1990. Mineral concentrations in alfalfa and sainfoin as influenced by soil moisture level. *Agronomy Journal*, **82**, 229 – 236.
- Kjeldahl, J., 1883. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. *Z. Anal. Chem.* **22**, 366 – 382.
- Koerselman, W., and Meuleman, A.F.M., 1996. The vegetation N:P ratio: a new tool to detect the nature of nutrient limitation. *Journal of Applied Ecology*, **33**, 1441 – 1450.
- Kucey, R.MN., Janzen, H.H., Legget, H.W., 1989. Microbially mediated increases in plant-available phosphorus. *Advances in Agronomy*, **42**, 199 – 228.
- Kvarnström, E., Morel, C., Krogstad, T., 2004. Plant-availability of phosphorus in filter substrates derived from small-scale wastewater treatment systems. *Ecol. Eng.* **22**, 1-15.
- Lambert, J., 1969. Les méthodes d’analyse prairiale de l’école de D. M. de Vries. *C. R. du séminaire sur les méthodes d’inventaire des prairies permanentes, Montpellier*.

- LAS, 2006. Laboratoire d'Analyses des sols, INRA, Arras. Menus analytiques (à usage externe à la recherche). http://www.arras.inra.fr/pages/menu_nalytique_exter.htm
- Ledgars, S.F. and Giller, K.E., 1995. Atmospheric N₂ fixation as an alternative N source. In: Bacon, P.E. (ed.) *Nitrogen Fertilizer in the Environment*. Marcel Dekker, New York, pp. 443 – 486.
- Lee, T.S., Najim, M.M.M., Aminul, M.H., 2004. Estimating evapotranspiration of irrigated rice at the West Coast of the Peninsular of Malaysia. *Journal of Applied Irrigation Science*, **39** (1), 103 – 117.
- Leinweber, P., Meissner, R., Eckhardt K.U., Seeger, J., 1999. Management effect of phosphorus in soil and leaching losses. *European Journal of Soil Science*, **50** (3), 413 – 424.
- Lemaire, G. et Salette, J., 1984. Relation entre dynamique de croissance et dynamique de prélèvement d'azote pour un peuplement de graminées fourragères. I. Etude de l'effet du milieu, II. Etude de la variabilité entre génotypes. *Agronomie*, 1984. **4** (5) 423 – 430 et 431 – 436.
- Lemaire, G et Denoix, A., 1987 a. Croissance estivale en matière sèche de peuplements de fétuque élevée (*Festuca arundinacea* Schreb.) et de dactyle (*Dactylis glomerata* L.) dans l'Ouest de la France. I. Etude en condition de nutrition azotée et d'alimentation hydrique non limitantes. *Agronomie*, **7** (6), 373 – 380.
- Lemaire, G et Denoix, A., 1987 b. Croissance estivale en matière sèche de peuplements de fétuque élevée (*Festuca arundinacea* Schreb.) et de dactyle (*Dactylis glomerata* L.) dans l'Ouest de la France. II. Interaction entre les niveaux d'alimentation hydrique et de nutrition azotée. *Agronomie*, **7** (6), 381 – 389.
- Lemaire, G., Gastal, F., Salette, J., 1989. Analysis of the effect of N nutrition on dry matter yield of a sawrd by reference to potential yield and optimum N content. *XVI International Grassland Congress, Nice*, 179 – 180.
- Lemaire, G. and Gastal, F., 1997. N uptake and distribution in plant canopies. In: Lemaire, G. (eds.) *Diagnosis of the nitrogen status in crops*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, pp. 3 – 43.
- Lemaire, G. and Meynard, J.M., 1997. Use of the nitrogen nutrition index for the analysis data. In: Lemaire, G. (eds.) *Diagnosis of the nitrogen status in crops*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, pp. 45 – 55.
- Lewis, D.C., Clarke, A.L., Hall, W.B., 1981. Factors affecting the retention of phosphorus applied as superphosphate to the sandy soils in the south-eastern South Australia. *Australian Journal of Soil Research*, **19**, 167 – 174.
- Li, X.L., George, E., Marschner, H., 1991. Phosphorus depletion and pH decrease at the root-soil and hyphae-soil interfaces of VA mycorrhizal white clover fertilized with ammonium. *New Phytologist*, **119**, 397 – 404.

- Loiseau, P. et Grignani, C., 1991. Etats de l'azote organique et devenir de l'azote apporté sous les prairies de moyenne montagne. *Agronomie*, **11**, 143 – 150.
- Loiseau, P., Soussana, J.F., Louault, F., Delpy, R., 2001. Soil N contributes to the oscillations of the white clover content in mixed swards of perennial ryegrass under conditions that simulate grazing over five years. *Grass and Forage Science*, **56**, 205 – 217.
- Lookman, R., Freese, D., Merckx, R., Vlassak, K., van Riemsdijk, W.H., 1995. Long – term kinetics of phosphate release from soil. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1569 – 1575.
- Lozet, J. et Mathieu, C., 1990. Dictionnaire de science du sol. *Tec & Doc Lavoisier, Paris*
- Ludwing, F., de Kroon, H., Prins H.T.T., Berendse, F., 2001. Effects of nutrients and shade on tree-grass interaction in an East African savanna. *Journal of Vegetation Science*, **12**, 597 – 588.
- Maljean, J.F. et Peeters, A., 2002. Agriculture intégrée et biodiversité: impacts et mesures politiques. *Conférence paneuropéenne à haut niveau sur l'agriculture et la biodiversité – vers une intégration de la diversité biologique et paysagère pour une agriculture durable*. Maison de l'Unesco, Paris, France.
- Mamolos, A.P., Vasilikos, C.V., Veresoglou, D.S., 2005. Vegetation in contrasting soil water sites of upland herbaceous grasslands and N:P ratios as indicators of nutrient limitation. *Plant and Soil*, **270**, 355 – 369.
- Marin, D., Cruz P., Simoquet, H., 1995. Competition for light and nitrogen in a canavalia – sorghum intercrop. In: Simoquet H. and Cruz P. (eds) *Ecophysiology of tropical intercropping*. INRA, Paris, pp. 344 – 352.
- Marriot, C.A., Bolton, G.R., Fisher, J.M., Hood, K., 2005. Short-term changes in soil nutrients and vegetation biomass and nutrient content following the introduction of extensive management in upland sown swards in Scotland, UK. *Agriculture Ecosystems and Environment*, **106**, 331 – 244.
- Martin, J., Cliquet, J.B., Stewart, G., 2001. Nitrogen acquisition and assimilation in mycorrhizal symbioses. In: Lea, P.J. and Morot – Gaudry J.F. (eds) *Plant Nitrogen*, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, pp. 147 – 166.
- Mamolos, A.P., Vasilikos, C.V., Veresoglou, D.S., 2005. Vegetation in contrasting soil water sites of upland herbaceous grasslands and N:P ratios of nutrient limitation. *Plant and Soil*, **270**, 355 – 369.
- Mansell, G.P., Pringle, R.M., Edmeades, D.C., Shannon, P.W., 1984. Effects of lime on pasture production of soils in the North Island of New – Zealand. *New – Zealand journal of agricultural research*, **27**, 363 – 369.
- Masson, P, Morel, C., Martin, E., Oberson, A., Friesen, D.K., 2001. Comparison of soluble P in soil water extracts determined by ion chromatography, colorimetric and induced coupled plasma techniques in ppb range. *Communication Soil Sci. Plant Anal.*, **33**, 2241 – 2253.

- Mathieu, C. et Pieltain, F. 2003. Analyse chimique des sols – Méthodes choisies. *Editions Lavoisier, Tec et Doc, Paris*, 389 p.
- Mathews, B.W., Tritschler, J.P., Miyasaka, S.C., 1998. Phosphorus management an sustainability. In: Cherney, J.H. and Cherney, D.J.R. (eds) *Grass for Dairy Cattle*. CAB International, Wallingford, pp. 193 – 222.
- McDowell, R.W. and L.M. Condron, 2000. Chemical nature and potential mobility of phosphorus in fertilized grassland soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **57**, 225 – 233.
- Mehra, O. P., et Jackson, M. L., 1960 Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. *Clays and Clay Minerals*, proceedings 7th National Conference, Washington DC, 1958, 317-327, Pergamon Press, New York.
- Meissner, R., Rupp, H., Seeger, J., Schonert, P., 1995. Influence of mineral fertilizers and different soil types on nutrient leaching: results of lysimeter studies in East Germany. *Land Degradation and Rehabilitation*, **6**, 163 – 170.
- Mermoud, A., 2005. Cours de physique du sol I, chapitre 3: Etat de l'eau du sol (copie de transparents). Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).
- Morel, C. et Fardeau, J.C., 1987. Le phosphore assimilable des sols intretropicaux: ses relation avec le phosphore extrait par deux méthodes chimiques. *L'analyse Tropicale*, **42**, 248 – 257.
- Morel C. and Fardeau J.C., 1991. Phosphorus bioavailability of fertilizers: a predictive laboratory method for its evaluation. *Fert. Res.*, **28**, 1 – 9.
- Morel, C., Tiessen, H., Moir, J.O., Stewart J.W.B., 1994. Phosphorus transformation and availability under cropping and fertilisation assessed by isotopic exchange. *Soil Science Society of American Journal*, **58**, 1439 – 1445.
- Morel, C. and Planchette, C., 1994. Is the isotopically exchangeable phosphate of a loamy soil the plant – available P? *Plant and Soil*, **158**, 287 – 297.
- Morel, C., Tiessen, H., Stewart, J.W.B., 1996. Sensitivity to equilibration periods of phosphate sorption and isotopic exchange methods assessing Q/I relationships in soils. *Soil Science*, **161** (7), 459 – 467.
- Morel, C. and Hinsinger, P., 1999. Root – induced modification of the exchange of phosphate ions between soil solution and solid phase. *Plant and Soil*. **211**, 103 – 110.
- Morel, C., Tunney, H., Plénet, D., Pellerin, S., 2000. Transfer of phosphate ions between soil land solution. Perspectives in soil testing. *Journal of Environmental Quality*, **29**, 50 – 59.
- Morel C. 2002. Caractérisation de la phytodisponibilité du Phosphore du sol par la modélisation du transfert des ions phosphates entre sol et la solution. *Memoire d'HDR, INRA Bordeaux - INPL Nancy*, 80 p.

- Morel, C., Koopmans, G., Sanda, A., Schneider, A., 2002. Modelling net and gross fluxes of phosphate ions between liquid and solid phases of soil suspension. Application to a non-calcareous sandy soil in varying stages of P depletion. PAI Van Gogh Workshop. 16 – 17 December 2002, Wageningen, Netherlands.
- Morel, C., Schneider, A., Plénet, D., 2004. Modeling phosphorus bioavailability in the arable layer of a sandy soil cropped and fertilized for 28 years. *Geophysical Research Abstracts*, **6**, 00216, European Geosciences Union 2004.
- Morel, C. and Mollier, A., 2006. Prediction of phosphorus bioavailability changes after different P application and period of cultivation (*Zea mays* L., pot experimental) in two French soils. 3rd International Symposium on Phosphorus Dynamics in the Soil-Plant Continuum. Uberlândia, Minas Gerais, Brazil, May 14 – 19, 2006. pp. 48 – 49.
- Motomizu, S., Wakimoto, T., Tōei, K., 1983. Spectrophotometric determination of phosphate in river waters with molybdate and malachite green. *Analyst.*, **108**, 361 – 367.
- Murphy, J. and Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31 – 36.
- Nair, K.P.P., 1996. The buffering power of plant nutrients and effects on availability. *Adv. Agron.*, **57**, 237 – 287.
- Näsholm, T., Huss-Danell, K., Högborg, P., 2000. Uptake of organic nitrogen in the field by four agriculturally important plant species. *Ecology*, **81**, 1155 – 1161.
- Nelson, P.N., Cotsaris, E., Oades, J.M., 1996. Nitrogen, phosphorus and organic carbon in streams draining two grazed catchments. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 1221 – 1229.
- Némery, J., Garnier, J., Morel, C., 2004. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry*, **72**, 35 – 66.
- Nevens, F. and Rehuel, D., 2003. Effects of cutting or grazing grass swards on herbage yield, nitrogen uptake and residual soil nitrate at different levels of N fertilization. *Grass and Forage Science*, **58**, 431 – 449.
- Nicholas, P.K., Kemp, P.D., Barker, D.J., 2004. Stress and recovery of hill pastures in the North Island of New Zealand. *Grass and Forage Science*, **59**, 250 – 263.
- Nijland, G.O., 1968. De nauwkeurigheid van verschillende methoden van botanisch grasland onderzoek Landbouwhogeschool Wageningen – Mededeling n° 13.
- Novozamsky, I., van Dijk, D., van der Lee, J.J., Houba, V.J.G., 1993. Automated determination of trace amounts of phosphate in soil extracts using malachite green. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **24**, 1065 – 1076.
- Nwoke, O.C., Vanlauwe, B., Diels, J., Sanginga, N., Osonubi, O., Merckx, R., 2003. Assessment of labile phosphorus characteristics in relation to soil properties of West African savanna soil. *Agriculture Ecosystem and Environment*, **100**, 285 – 294.

- Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S., Dean, L.A., 1954. Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circular. 939. U.S. Gov. Print. Office, Washington D.C.* 8 p.
- Orsini, L. and Rémy, J.C., 1976. Utilisation de chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. AFES*, **4**, 269 – 279.
- Owen, A.G. and Jones, D.L., 2001. Competition for amino acids between wheat root and rhizosphere microorganisms and the role of amino acids in plant N acquisition. *Soil Biology and Biochemistry*, **33**, 651 – 657.
- Owens, L.B., van Keuren, R.W., Edwards, W.M., 1998. Budgets of non – nitrogen nutrients in a high fertility pasture system. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **70**, 7 – 18.
- Parfitt, R.L., Yeates, G.W., Ross, D.J., Mackay, A.D., Budding, P.J., 2005. Relationships between biota, nitrogen and phosphorus availability, and pasture growth under organic and conventional management. *Applied Soil Ecology*, **28**, 1 – 13.
- Peeters, A., 1988. Techniques d'exploitation, végétation et qualité alimentaire d'herbe: études de leurs relation triangulaires dans les systèmes herbagers. Thèse de docteur es science, Université de Louvain, 287 p.
- Perrott, K.W. and Mansell, G.P., 1989. Effect of fertilizer phosphorus and liming on inorganic and organic soil phosphorus fractions. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **32**, 63 – 70.
- Perrott, K.W. and Sarathchandra, S.U., 1989. Phosphorus in the microbial biomass of New Zealand soil under established pasture. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **32**, 409 – 413.
- Peterson, S.O., Sommer, S.G., Aaes, O., Soegaard, K., 1998. Ammonia losses from urine and dung of grazing cattle: effect of N intake. *Atmospheric Environment*, **32**, 295 – 300.
- Petibon, P., Roumet, C., Jouany, C., 2000. Détermination de la teneur en phosphore par la méthode au vert malachite: adaptation à des petits échantillons végétaux de faible teneur en phosphore. *Le Cahier des Techniques I.N.R.A. Auzeville*, **43**, 3 – 8.
- Poulton, P.R., Tunney, H., Johnston, A.E., 1997. Comparison of Fertilizer phosphorus recommendation in Ireland and England and Wales. In: Tunney, H., Carton O.T., Brookes, P.C., Johnston, A.E. (eds), Phosphorus loss from soil to water. *CAB International Wallingford*, pp. 449 – 452.
- Powell, C.L.L. and Daniel, J., 1978. Mycorrhizal fungi stimulate uptake of soluble and insoluble phosphate fertilizer from a phosphate-deficient soil. *New Phytologist*, **80**, 351 – 358.
- Prasad, R. and Power, J.F., 1997. Soil fertility management for sustainable agriculture. *CRC Press LLC, Lewis Publisher, Florida*, pp. 356.

- Rabehariosa, L., 2004. Gestion de la fertilité et de la fertilisation phosphatée des sols ferrallitiques des Hautes terres de Madagascar. Thèse d'Etat de l'Université d'Antananarivo. Spécialité: Science du sol, 192 pp.
- Reuter A. and C. Engels, 2002. Root dynamics at different soil depth in grassland communities differing by plant diversity. In: *Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie Band 32*: S. 357.
- Robert, M., 1996. Le sol: Interface dans l'environnement, ressource pour le développement. *Ed. Masson, 3^e cycle et recherche Collection Science de l'environnement*, 241 pp.
- Rodger, J.B.A., 1982. The effect of fertilizer nitrogen, phosphorus and potassium on the calcium, magnesium and phosphorus status of pasture cut for silage. *Journal of Agricultural science, Cambridge*, **99**, 199 – 205.
- Rogalski, M. and Kryszak, J., 2001. Response of white clover to grazing in different grass swards. *Grassland Science in Europe*, **6**, 33 – 35.
- Rubio, G., Oosterheld, M., Alvarez, C.R., Lavado, R.S., 1997. Mechanisms for the increase in phosphorus uptake of waterlogged plants: soil phosphorus availability, root morphology and uptake kinetics. *Oecologia*, **112**, 150 – 155.
- Salette, J. et Lemaire, G., 1981. Sur la variation de la teneur en azote des graminées fourragères pendant leur croissance: formulation d'une loi de dilution. *CR Séance Acad. Sc., Paris*, **292**, 875 – 878.
- Salette, J. et Huché L., 1991. Diagnostic de l'état de nutrition minérale d'une prairie par l'analyse de végétal: principes, mis en œuvre, exemples. *Fourrage*, **125**, 3 – 18.
- Sanyal, S.K. and De Datta, S.K., 1991. Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advances in Soil Science*, **16**, 1 – 120.
- SAS Institute 1995. SAS/STAT, Version 6.11 Ed. SAS Institute, Cary, NC.
- Saul, G.R., Kearney, G.A., Flinn, P.C., Lescun, C.L., 1999. Effect of superphosphate fertilizer and stoking rate on the nutritive value of perennial ryegrass and subterranean clover herbage. *Australian Journal of Agricultural Research*, **50**, 537 – 545.
- Saunders, W.M.H. and Williams, E.G., 1955. Observation on the determination of total organic phosphorus in soil. *J. Soil Sci.*, **6**, 254 – 267.
- Schellberg, J., Mösele, B.M., Kühbauch, W., Rademacher, I.F., 1999. Long – Term effects of fertilizer on soil nutrient concentration, yield, forage quality and floristic composition of a hay meadow in the Eifel mountains, Germany. *Grass and Forage Science*, **54**, 195 – 207.
- Schneider, A. and Morel, C., 2000. Relationship between the isotopically exchangeable and resin – extractable phosphate of deficient to heavily fertilized soil. *European Journal of soil Science*, **51**, 709 – 715.

- Schneider, A., Mollier, A., Morel, C., 2003. Modeling the kinetics of the solution phosphate concentration during sorption and desorption experiment. *Soil Science*, **168** (9), 627 – 636.
- Schvartz, C., Muller, J.C., Decroux, J., 2005. Guide de la fertilisation raisonnée. *Ed. France Agricole*.
- Sharpley, A.N. and L.R. Ahuja., 1983. A diffusion interpretation of soil phosphorus desorption. *Soil Sci.*, **135**, 322 – 326.
- 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. and Rekolainen, S., 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications. In: Tunney, H., Carton, O.T., Brookes, P.C. and Johnston, A.E. (eds) Phosphorus Loss from Soil to Water, pp 1 – 53. *CAB International, Wallingford*.
- Sharpley, A., Foy, B., Withers, P., 2000. Practical and innovative measures for the control of agricultural phosphorus losses to water: an overview. *Journal of Environmental Quality*, **29**, 1 – 9.
- Sen Tran, T., Fardeau, J.C., Giroux, M., 1988. Effects of soil properties on plant – availability phosphorus by the isotopic dilution phosphorus – 32 method. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 1383 – 1390.
- Simon, J.C., Peyraud, J.L., Decau, M.L., Delaby, L., Vertes, F., Delagarde, L., 1997 a. Gestion de l’azote dans les systèmes prairiaux de longue durée, Colloque “Maîtrise de l’azote dans les agrosystèmes”, Remis (France), 19-20 novembre, *ed. INRA, Paris (Les Colloque, n° 83)*.
- Simon, J.C., Vertès, F., Decau, M.L., Le Corre, L., 1997 b. Les flux d’azote au pâturage. I – Bilans à l’exploitation et lessivage du nitrate sous prairies. *Fourrages*, **151**, 249 – 262.
- Sinaj S., Mälher, F., Frossard, E., Fäisse, C., Oberson A., Morel, C., 1998. Interferences of colloidal particles in the determination of orthophosphate concentrations. *Communication Soil Sci. Plant Anal.*, **29**(9&10), 1091 – 1105.
- Sinclair, A.G., Morrison, J.D., Smith, L.C., Dodds, K.G., 1996. Effects and interactions of phosphorus and sulphur on a mown white clover/ryegrass swards. 2. Concentrations and ratios of phosphorus, sulphur and nitrogen in clover herbage in relation to balanced plant nutrition. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **39**, 435 – 445.
- Singh, B., and R.J. Gilkes, 1991. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of South – western Australia. *Australian Journal of Soil Research.*, **29**, 603 – 618.
- Smith, R.S., 1994. Effect of fertilisers on plant species composition and conservation interest of UK grassland. In: Hagggar, R.J. and Peel, S. (eds) *Grassland Management and Nature Conservation*. Occasional Symposium no. 28, British Grassland Society, Reading, pp. 64 – 73.

SPAW Hydrology Setup Licence (version 6.02.67) Beta, Soil Water Characteristics. SPAW Hydrology Development Team, ksaxton@wsu.edu <http://www.bsyse.wsu.edu/saxton/spaw>

Soussana, J.F. et Arregui, M.C., 1997. Impact de l'association sur le niveau de nutrition azotée et la croissance du ray – grass et du trèfle blanc. *Agronomie*, **15**, 81 – 96.

STATGRAPHICS plus, 2000. Version 5.1, (ed) Manugistics product (copyright 1994 – 2001 par Statistical Graphics Corporation).

Steffens, D., 1994. Phosphorus release kinetics an extractable phosphorus after long – term fertilisation. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **58**, 1702 – 1708.

Stevenson, F.J., 1986. Cycles of soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrient. *Edn. John Wiley and Sons, New York*, 380 pp.

Streeter, T.C., Bol, R., Bardgett, D., 2000. Amino acids as a nitrogen source in temperate upland grasslands: the use of dual labelled (¹³C, ¹⁵N) glycine to test for direct uptake by dominant grasses. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **14**, 1351 – 1355.

Stroia, M.C., Jouany, C., Petibon, P., Morel, C., Cruz, P., 2004. Long term phosphorus supply from soil reserves in two grassland trial. *Grassland Science in Europe, Land use systems in grassland dominated region*, European Grassland Federation. **9**, 684 – 686.

Stroia, C., Morel, C., Jouany, C., 2007. Dynamics of diffusive soil phosphorus in two grassland experiments determined both in field and laboratory conditions. *Agriculture Ecosystem and Environment*, **119**, 60 – 74.

Studer R., 1987. Le pouvoir fixateur des sols à l'égard du phosphore. Mesure et signification analytique. Gemas (eds), Les premières journées de l'analyse de terre, Blois, 1 – 7.

Tamm, O., 1922. Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplexes im Boden. *Meddelanden fran Statens skogforsoksanstalt Stockholm*, **19**, 387 – 404.

Tessier, J.T. and Raynal, D.J., 2003. Use of nitrogen to phosphorus rations in plant tissue as an indicator of nutrient limitation and nitrogen saturation. *Journal of Applied Ecology*, **40**, 523 – 534.

Thélier - Huché, L., Bonischot, R., Contat, F., Salette, J., 1996. Indice à long terme d'une absence prolongé de fertilisation phosphatée sur prairie permanente. *Fourrages*, **145**, 53 – 63.

Thélier - Huché, L., Farrugia, A., Castillon., P., 1999. L'analyse d'herbe: un outil pour le pilotage de la fertilisation phosphatée et potassique des prairies naturelles et temporaires. Institut de l'Elevage, Paris, pp.31.

Tilman, D., Wedin, D., Knops, J., 1996. Productivity and sustainability influenced by biodiversity in grassland ecosystems. *Nature*, **379**, 718 – 720.

- Tunney, H., Breeuwsma, A., Withers, P.J.A., Elhert, P.A.I., 1997. Phosphorus fertilizer strategies: present and future. In: Tunney, H., Carton, O.T., Brookes, P.C., Johnston, A.E. (eds) *Phosphorus Loss from Soil to Water*. CAB International, Wallingford, pp. 177 – 203.
- Van der Meer, H.G. and Van der Putten, A.H.J., 1995. Reduction of nutrient emissions from ruminant livestock farms. In: Pollott, R.J.L. (eds) *Grassland into the 21st Century*. Occasional Symposium n° 29, British Grassland Society, Reading, pp. 118 – 134.
- Van der Paaw, F. 1971. An effective water extraction method for the determination of plant available phosphorus. *Plant and Soil*, **34**, 467 – 481.
- Van der Weerden, T.J. and Jarvis, S.C., 1997. Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Environmental Pollution*, **95**, 205 – 211.
- Van Oorschot, M., van Gaalen, N., Maltby, E., Mockler, N., Spink, A., Verhoven J.T.A., 2000. Experimental manipulation of water levels in tow French riverine grassland soils. *Acta Oecologica*, **21** (1), 49 – 62.
- Van Veldhoven, P.P. and Mannaerts, G.P., 1987. Inorganic and organic measurements in the nanomolecular range. *Anal. Biochemistry*, **161**, 45 – 48.
- Vertès, F., Simon, J.C., Le Corre, L., Decau, M.L., 1997. Les flux d'azote au pâturage. II – Etude des flux et de leurs effets sur le lessivage. *Fourrages*, **151**, 263 – 280.
- Walworth, J.L., Sumner, M.E., Isaac, R.A., Plank, C.O., 1986. Preliminary DRIS norms for alfalfa in the Southeastern United State and a comparison with Midwestern norms. *Agronomy Journal*, **78**, 1046 – 1052.
- Walworth, J.L., Sumner, M.E., 1987. The diagnosis and recommendation integrated system (DRIS). *Advances in Soil Science*, **6**, 149 – 188.
- Wedin, D.A. and Tilman, D., 1996. Influence of nitrogen loading and species composition on the carbon balance of grassland. *Science*, **274**, 1720 – 1723.
- Weigelt, A., Bol, R., Bardgett, R.D., 2005. Preferential uptake of soil nitrogen forms by grassland plant species. *Oecologia*, **142**, 627 – 635.
- Wetzel, P.R., and van der Valk, A.G., 1998. Effects of nutrient and soil moisture on competition between *Carex stricta*, *Phalaris arundinacea* and *Typha latifolia*. *Plant Ecology*, **138**, 179 – 190.
- Wheeler, D.M., 1998. Investigation into the mechanisms causing lime responses in a grass/clover pasture on a clay loam soil. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **41**, 497 – 515.
- Whitehead, D.C., 1995. *Grassland Nitrogen*. CAB International, Wallingford, 397 pp.
- Whitehead, D.C., 2000. Nutrient elements in grassland. Soil – Plant – Animal relationships. *CAB International*, Wallingford, 369 pp.

Wild, A. and Jones, L.H.P., 1988. Mineral nutrition of crop plants. In: Wild, A. (ed.) *Russell's Soil Conditions and Plant Growth*. Longman, Harlow, pp. 69 – 112.

Willems, J.J.G.M., Marinissen, J.C.Y., Blair, J.M., 1996. Effects of earthworms on nitrogen mineralization. *Biology and Fertility of Soils*, **23**, 57 – 63.

Wilman, D. and Mzamane, N., 1986. The effect of field drying on the concentrations of some major elements in herbage. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, **107**, 9 – 13.

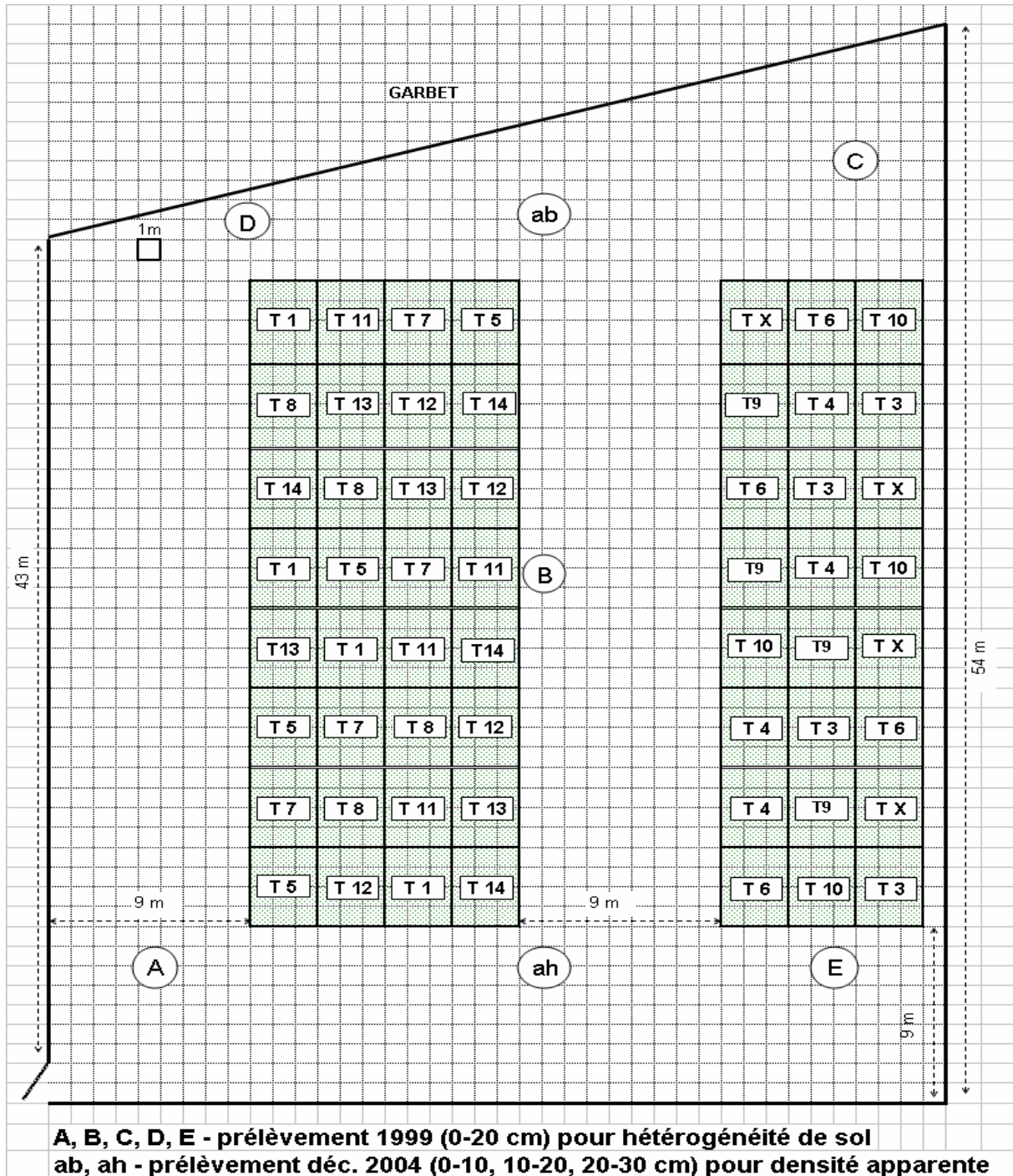
Withers, P.J. and Sharpley, A.N., 1995. Phosphorus fertilizers, In: Rechcigl, J.E. Edn *Soil Amendments and Environmental Quality*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp.65 – 107.

Zech, W., Forster, J.C., Rakotoasimbola, S., et Fardeau, J.C., 1980. Caractérisation, par spectrométrie RMN du ^{31}P , de constituants phosphatés extraits de sol de rizièrè malgache. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, **vol. XXV n° 3** 1989 – 1990, 243 – 251.

Annexes

Annexe I

Plan site Ercé



Annexe II

Plan site Gramond

	Bloc I	Bloc II	Bloc III	Bloc IV		
	pente ←					
		(b)		(b I)		
	P1 T1 A	P9 T6	P17 T2	P25 T6 D		
(a)	P2 T2	P10 T5	P18 T4	P26 T3	(c)	
	P3 T3	P11 T1	P19 T8	P27 T1		
(ab)	P4 T4	P12 T7 E	P20 T7	P28 T2	(ah)	
	P5 T5	P13 T3	P21 T1	P29 T7		
	P6 T6	P14 T4	P22 T5	P30 T4		
(a I)	P7 T7 B	P15 T8	P23 T6	P31 T5 C	(c I)	
	P8 T8	P16 T2	P24 T3	P32 T8		
		(d)		(d I)		
<p>A, B, C, D, E - prélèvement 1998 (0-10 cm) pour hétérogénéité de sol</p> <p>a, a I; b, b I; c, c I; d, d I - prélèvement déc. 2004 (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 cm) pour sol initial</p> <p>ab, ah - prélèvement déc. 2004 (0-10, 10-20, 20-30 cm) pour densité apparente</p>						

Annexe III

Protocole dilution isotopique

1. Détermination du flux brut des ions phosphates transférés entre le sol et solution

Quantité brute d'ions P transféré entre le sol et la solution

Introduire dans une suspension de sol (1g:10 ml) la quantité R connue d'ions $^{32}\text{PO}_4$.

Mesure de la dilution isotopique (r) des ions phosphates restant dans la solution de la suspension de sol.

Mesure de la quantité (Q_w) d'ions phosphate en solution.

Préparation de l'échantillon de sol à analyser:

Dans un flacon du type flacon de comptage à scintillation liquide il faut introduire:

- 1 g de sol;
- l'eau distillée =>10 ml–0.05 ml–(0.1 à 0.5 ml);
- 0.05ml de biocide;
- 0.1 à 0.5 ml–volume radioactivité.

Mettre à agiter sur le mélangeur à rouleau et balancelle pendant 16 heures

Préparer le nombre de flacons en fonction du nombre de prélèvement prévu. Il faut, au minimum prévoir 3 flacons par échantillon de sol pour réaliser 3 durées d'échange isotopique (4, 40 et 400 minutes)

Détermination de la quantité de radioactivité $^{32}\text{PO}_4$ introduite:

Pour préparer la solution 'étalon', il faut reproduire le protocole précédent mais sans ajouter de sol:

Ajouter dans un flacon en plastique:

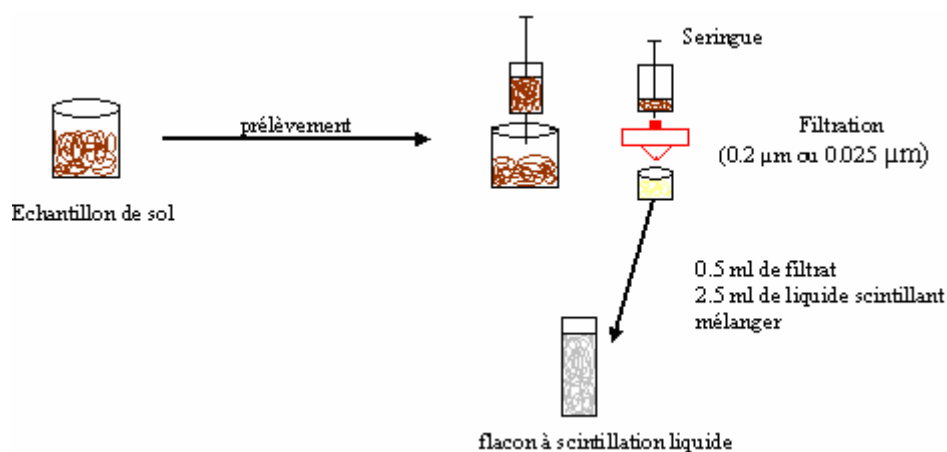
- ❖ eau distillée =>10 ml – 1 ml – (0.1 à 0.5 ml)
- ❖ 1 ml de solution de $^{31}\text{PO}_4$ à 1 $\mu\text{g P/ml}$
- ❖ 0.1 à 0.5 ml de solution radioactive contenant les $^{32}\text{PO}_4$. L'activité de cette solution varie entre 10 et 1 MBq/ml suivant la réactivité du sol.
- ❖ faire 3 répétitions

Le volume de radioactivité est le même que celui introduit dans les échantillons de suspension de sol. Pour chaque flacon 'étalon', le comptage de la solution est effectué en introduisant 0,5 ml +2,5 ml dans un flacon de comptage (volume 4 ml). Faire 2 répétitions pour chaque flacon.

Cinétique de Dilution Isotopique:

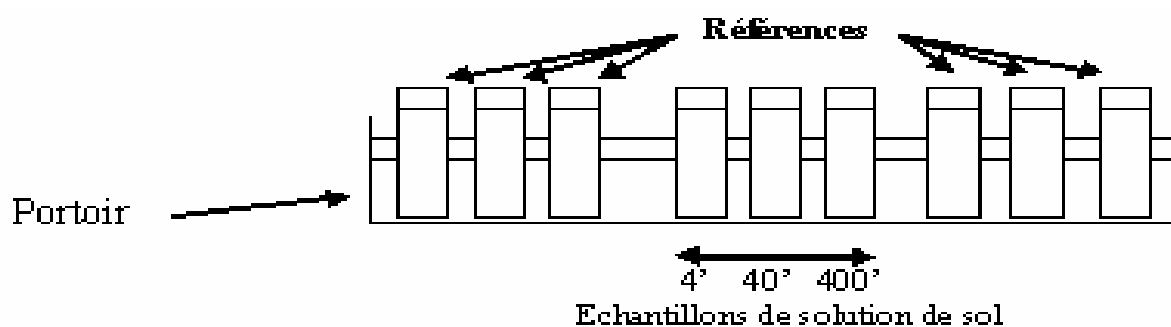
A $t = 0$, introduction d'un volume de 0.1 à 0.5 ml de radioactivité (auparavant, ajuster au volume final 10 ml en fonction du volume de la solution radioactive introduit) ;
Remettre l'échantillon de sol à agiter sur le mélangeur à rouleau et balancelle ;

Prélèvements à $t = 4$; 40 et 400 minutes;



Comptage de la radioactivité:

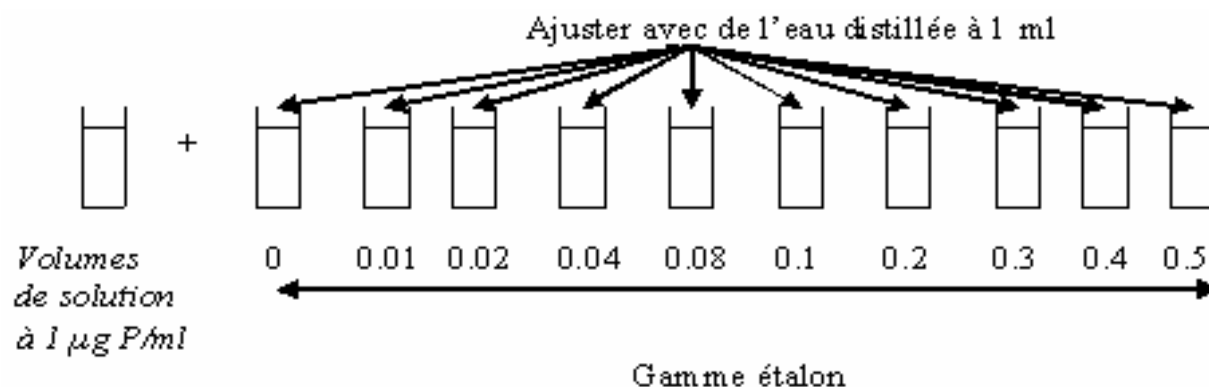
Utilisation du protocole de comptage du phosphore 32 (protocole 3, 2 minutes de comptage par échantillon).



Dosage des orthophosphates en solution par colorimétrie au vert malachite

Principe: Formation d'un complexe phosphomolybdate et de vert de malachite en milieu acide.
Prise d'essai entre **0.02 et 1 ml**.

Préparation de la gamme étalon:



Au-delà de 0.5 µg P la relation entre absorbance et quantité de P n'est plus linéaire.

Solution mère à 100 µg P/ml sous forme de KH_2PO_4 (438.8 mg/l)

↓ Dilution au 1/100^{ème}

Solution fille à 1 µg P/ml sous forme de KH_2PO_4

Utilisée pour la gamme étalon

Ajout des réactifs:

Réactif 1:

- ❖ Diluer 168 ml de H_2SO_4 concentré dans 700 ml d' H_2O distillée ;
- ❖ Dans cette solution acide, après refroidissement, dissoudre 17.55 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$;
- ❖ Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Mettre **0.2 ml de réactif 1** dans chacun des tubes et attendre environ **10 minutes**.

Réactif 2 :

- ❖ Dissoudre (à 80–90° C) 3.5 g de PVA (alcool polyvinylique) dans 700 ml d' H_2O distillée;
- ❖ Après refroidissement, ajouter 0.35 g de vert de malachite et filtrer sur Whatman N° 541;
- ❖ Compléter à 1000 ml avec de H_2O distillée.

Mettre **0.2 ml de réactif 2** dans chacun des tubes, agiter à l'aide du *Vortex*, puis attendre environ **2 heures**.

Passage au colorimètre:

Longueur d'onde utilisée: **610 nm**.

Utilisation de micro-cuves de 1 cm de trajet optique.

Le calcul de la concentration des ions phosphates en solution se fait en fonction de la régression linéaire avec la gamme étalon (Cp en µg P/ml).

2. Paramétrisation de la dynamique du transfert brut des ions P entre sol et la solution en fonction de la solubilité du P du sol et de la durée du transfert

Utilisation du traçage isotopique des ions phosphate dans la solution d'une suspension de sol à l'état stationnaire (flux net des ions phosphate est nul) et application du principe de dilution isotopique

Protocole pour un échantillon de sol donné (exemple):

- Peser 15 fois 1 g de sol sec et tamisé à 2 mm;
- Ajouter le volume d'eau distillée;
- Ajouter le "micro-o-protect" et puis le volume de KH_2PO_4 pour atteindre le rapport 1g:10 ml de façon suivante:

Apport d'ions PO_4	Volume d'une solution à 100 $\mu\text{gP/ml}$	micro-o-protect	Ajout volume de radioactivité	Volume d'eau distillé pour obtenir au final le rapport 1:10	Prise d'essai pour le comptage	Prise d'essai probable pour la colorimétrie
$\mu\text{gP/g sol}$	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>
0	0	0.05	0.1	9.85	0.5	1
5	0.05	0.05	0.1	9.80	0.5	1
10	0.1	0.05	0.1	9.75	0.5	1
20	0.2	0.05	0.1	9.65	0.5	0.5
50	0.5	0.05	0.1	9.35	0.5	0.2

La suspension obtenue va se mettre à l'agitation 40 heures.

Pour chaque apport d'ions PO_4 on va mesurer r/R et C_p après 4, 40 et 400 minutes. En utilisant des filtres jetables de 0.2 μm .

Pour chaque série d'analyses, on va introduire obligatoirement des blancs de colorimétrie:

- Les trois flacons (sans terre, sans radioactivité) de détermination des blancs suivent la même procédure que les flacons contenant les suspensions de sol;

Apport d'ions PO_4	Volume d'une solution à 1 $\mu\text{gP/ml}$	micro-o-protect	Ajout volume de radioactivité	Volume d'eau distillé pour obtenir au final le rapport 1 :10	Prise d'essai pour le comptage	Prise d'essai probable pour la colorimétrie
$\mu\text{gP/g sol}$	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>
Blanc 1	0	0.05	0	9.95	0.5	1
Blanc 2	0	0.05	0	9.95	0.5	1
Blanc 3	0	0.05	0	9.95	0.5	1

- Agitation sur rouleau pendant la même durée que les suspensions de sol;
- Faire 1 répétition de mesure pour chaque blanc.

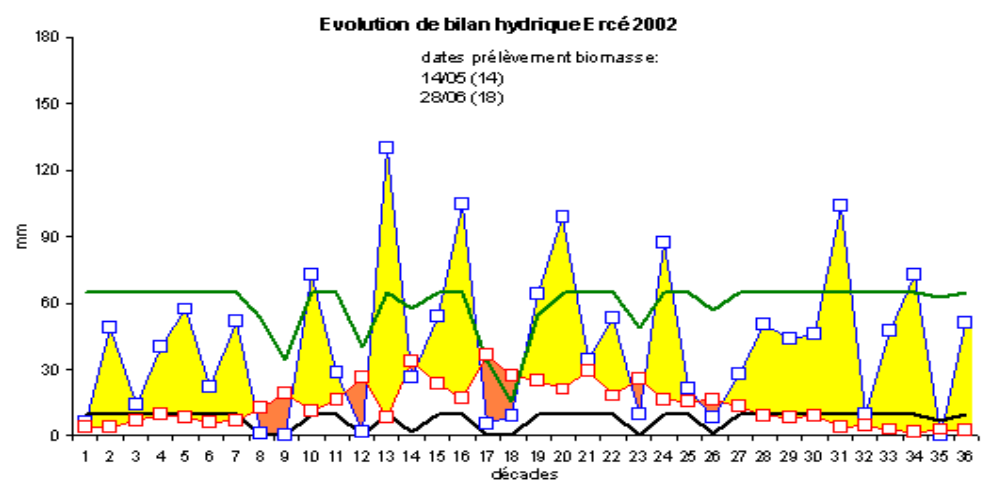
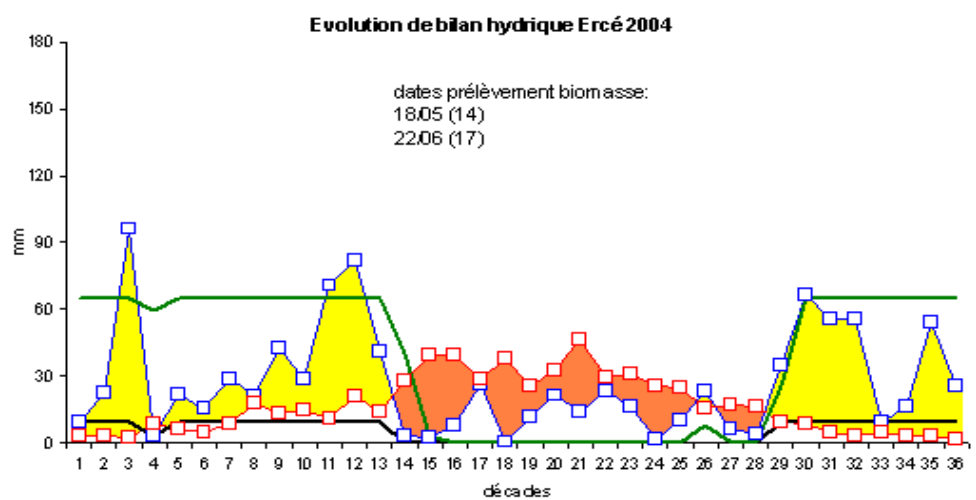
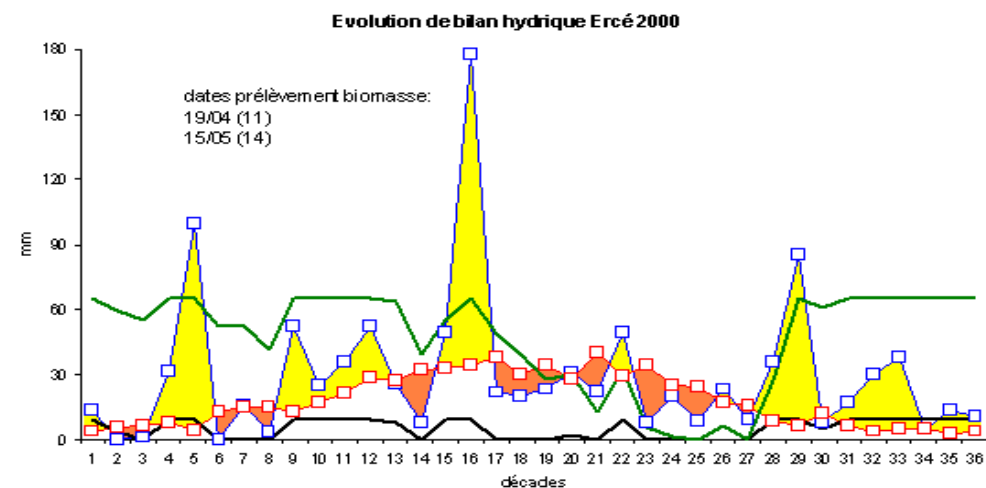
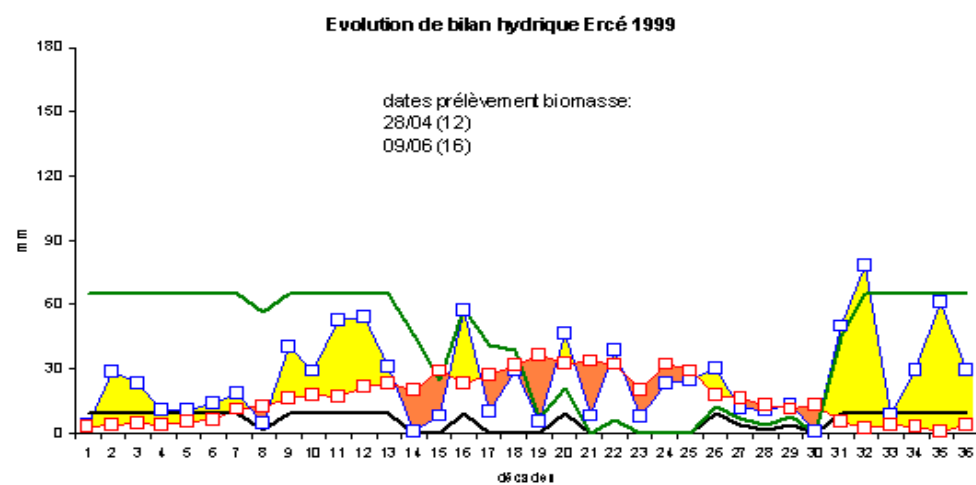
Détermination de R, radioactivité totale introduite

Apport d'ions PO₄	Volume d'une solution à 1 µgP/ml	micro-o-protect	Ajout volume de radioactivité (entre 0.1 et 0.5)	Volume d'eau distillé pour obtenir au final le rapport 1 :10	Prise d'essai pour le comptage	Prise d'essai probable pour la colorimétrie
<i>µgP/g sol</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>
R 1	1	0.05	0.5	8.45	0.5	0.5
R 2	1	0.05	0.5	8.45	0.5	0.5
R 3	1	0.05	0.5	8.45	0.5	0.5

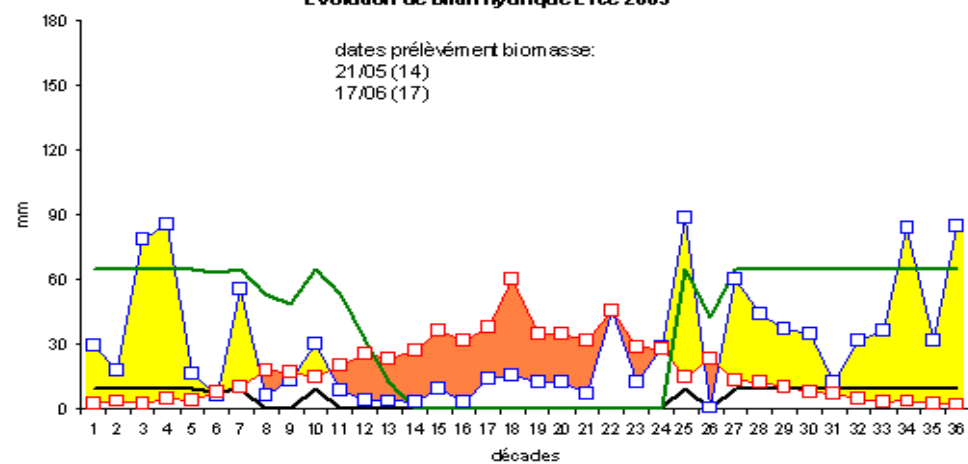
Pour le comptage et colorimétrie on va utilise les mêmes réactifs comme pour le méthode précédente.

Annexe IV

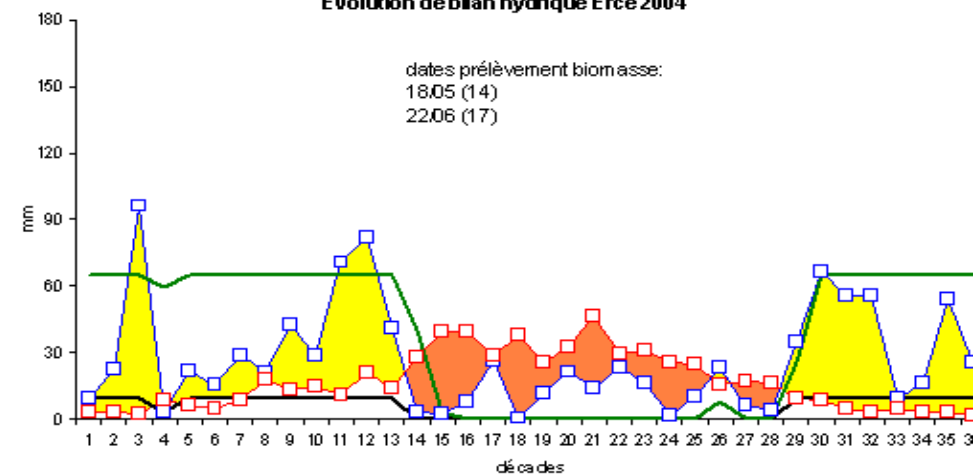
Evolution annuelle du bilan hydrique avec RFU calculé à 0 – 5 cm et 0 – 35 cm pour les deux sites.



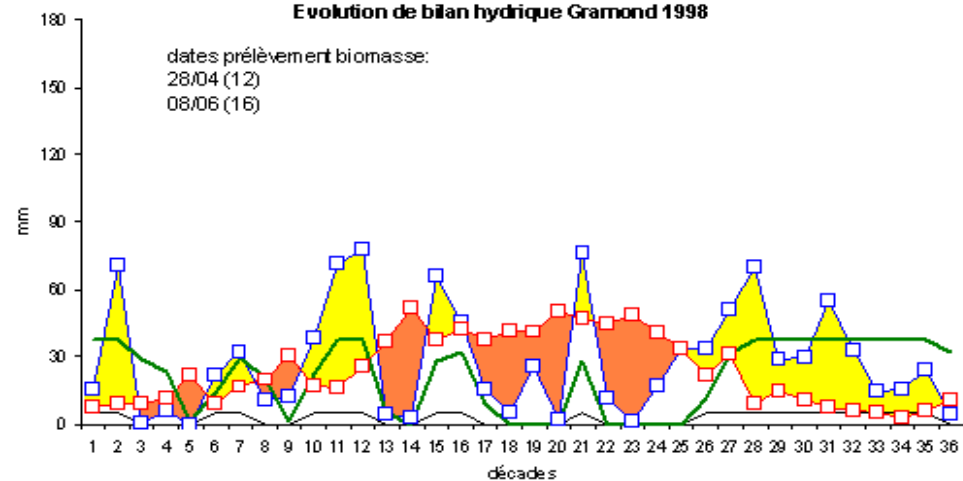
Evolution de bilan hydrique Ercé 2003



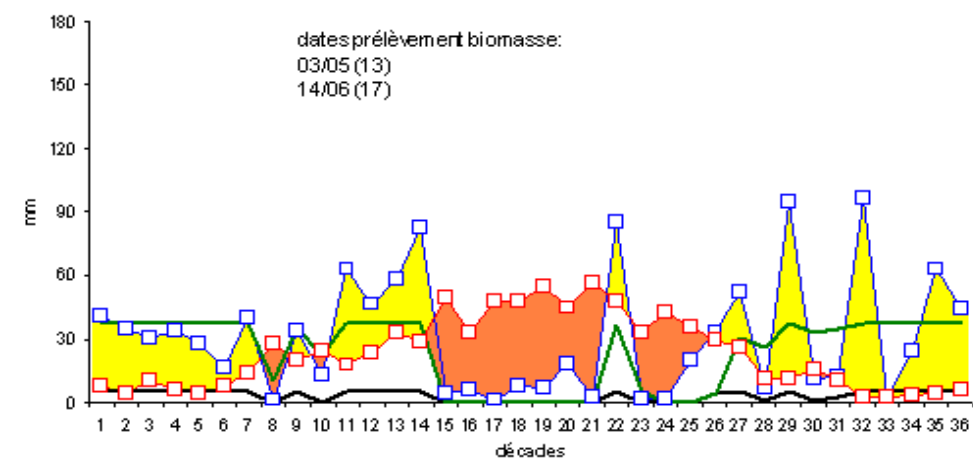
Evolution de bilan hydrique Ercé 2004



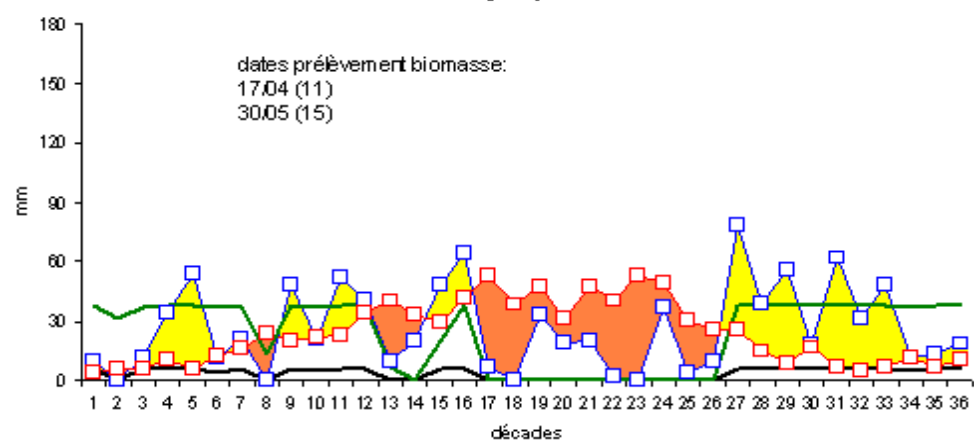
Evolution de bilan hydrique Gramond 1998



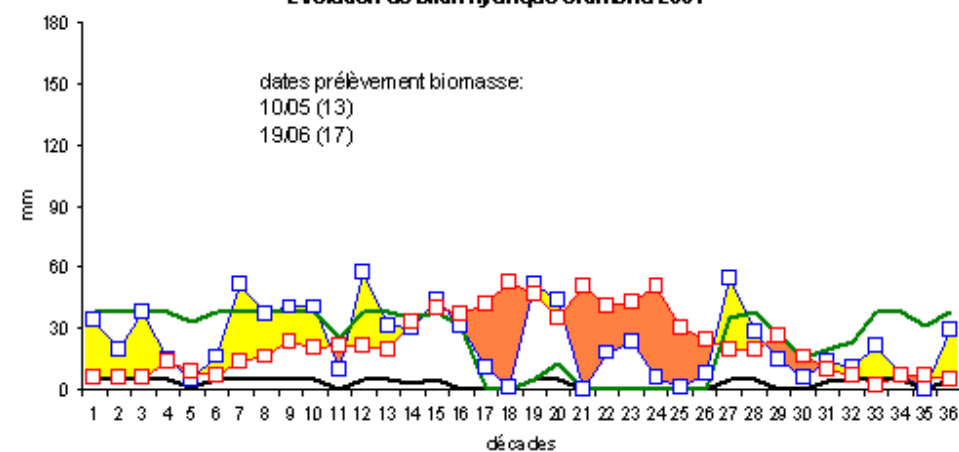
Evolution de bilan hydrique Gramond 1999



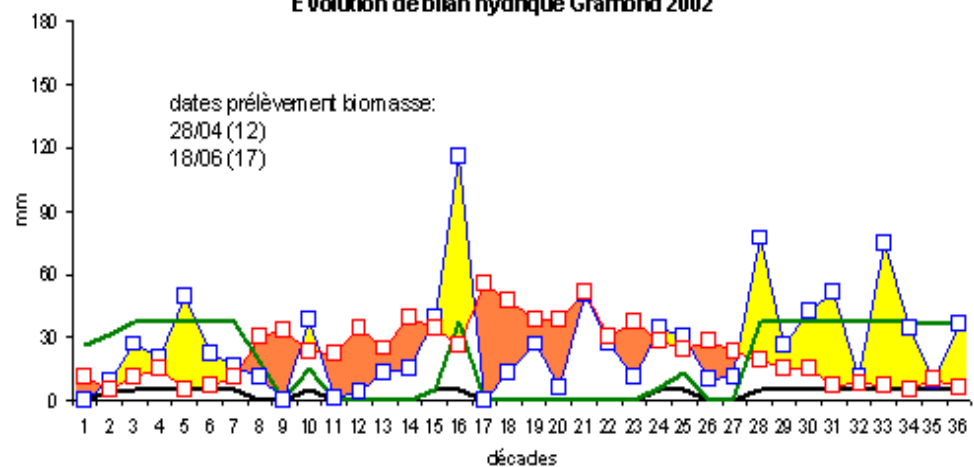
Evolution de bilan hydrique Gramond 2000



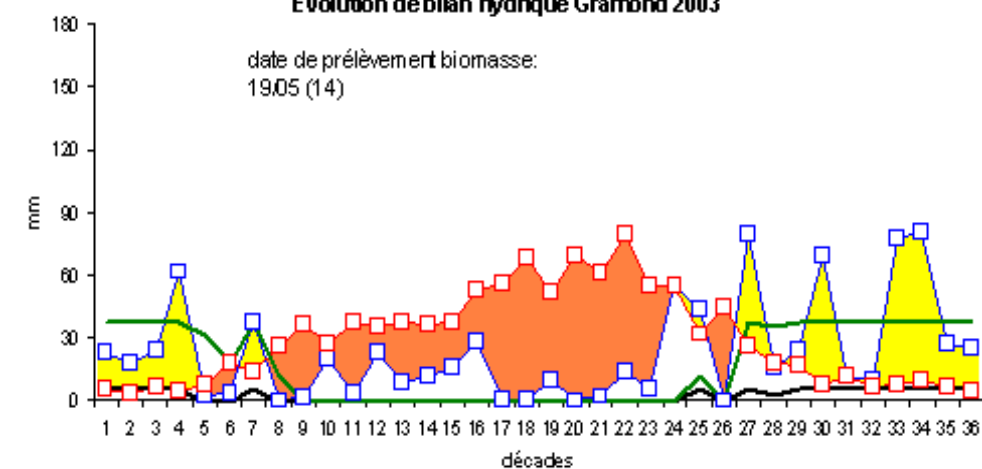
Evolution de bilan hydrique Gramond 2001

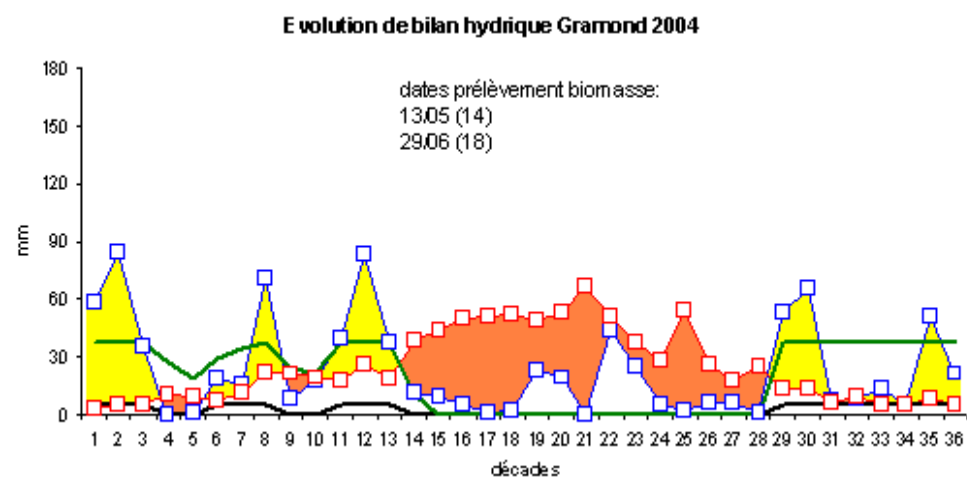


Evolution de bilan hydrique Gramond 2002



Evolution de bilan hydrique Gramond 2003





La zone jaune – périodes d’excès d’eau;

La zone orange – périodes $ETP > Pp$;

□ – la pluie;

□ – ETP;

— RFU 0 – 35 cm;

— RFU 0 – 5 cm.

Sur chaque année sont présentées les dates des fauches, les chiffres entre les parenthèses montre les décades.

Annexe V

Déficit/excédent régime hydrique sur les deux sites

a. Bilan hydrique dans la couche 0 – 35 cm pour le deux sites.

Ercé	Décades																																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
1999	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Light Green	Light Green	Light Green	Light Blue	Red	Light Blue	Red	Red	Red	Light Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Red	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue		
2000	Blue	Light Green	Light Green	Blue	Blue	Light Green	Light Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Green	Light Blue	Light Green	Light Blue	Light Green	Light Green	Red	Light Blue	Red	Light Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	
2001	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue
2002	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Blue	Blue	Light Green	Blue	Light Green	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue
2003	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Light Green	Light Green	Blue	Light Green	Light Green	Light Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Red	Light Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
2004	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Red	Red	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Gramond	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
1998	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Green	Light Blue	Light Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Red	Light Blue	Light Blue	Light Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Red	Red	Light Blue	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	
1999	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Light Green	Red	Red	Light Blue	Light Blue	Light Green	Blue	Light Green	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	
2000	Blue	Light Green	Light Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Light Green	Blue	Light Green	Blue	Blue	Light Green	Red	Light Blue	Blue	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	
2001	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue	Light Green	Blue	Light Green	Light Green	Red	Light Blue	Light Blue	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	
2002	Light Green	Light Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Red	Light Blue	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Blue	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Light Blue	Red	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	
2003	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Blue	Light Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Light Blue	Red	Blue	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
2004	Blue	Blue	Blue	Light Green	Light Green	Light Blue	Light Blue	Blue	Light Green	Light Green	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Light Green	Blue	Blue

Annexe VI

Stroia, C., Morel, C., Jouany, C., 2007. Dynamics of diffusive soil phosphorus in two grassland experiments determined both in field and laboratory conditions. *Agriculture Ecosystem and Environment*, 119: 60 – 74

Dynamics of diffusive soil phosphorus in two grassland experiments determined both in field and laboratory conditions

Ciprian Stroia^a, Christian Morel^b, Claire Jouany^{a,*}

^a UMR ARCHE, INRA, BP 27, 31326 Castanet-Tolosan, France

^b UMR TCEM, INRA, BP 81, 33883 Villenave d'Ornon cédex, France

Received 26 September 2005; received in revised form 7 June 2006; accepted 13 June 2006

Available online 7 September 2006

Abstract

This work aimed to test the ability of laboratory experiments to predict long term changes in plant-available soil P in two grassland experiments carried out on a Luvisol (Ercé, French Pyrenees) and a Brunisol (Gramond, Massif Central, central France) since 1999 and 1998, respectively. Each experiment consisted of two annual rates of N and P fertilization arranged in four randomised blocks. Dry matter yields and P contents were measured for each cut, and P off-take and P balance were calculated every year and accumulated over years of experimentation. The ionic P concentration in solution (C_p) was also determined almost every year for both sites. Results showed that a close linear correlation existed between C_p values and the cumulative P balance. Plant-available P was assessed in laboratory experiments (soil suspension (1 g:10 mL) at steady-state) as the sum of the amount of P ions in soil solution (P_w) plus the associated gross amount (Pr) of P ions bound to the soil solid phase that buffers the soil solution P by diffusion over time (t). The P_w values were calculated by multiplying the P ion concentration in solution (C_p) by the volume/mass ratio. The isotopic labelling of P ions in solution and the dilution principle were used to determine Pr values. The dynamics of Pr versus (C_p , t) was accurately described by the Freundlich kinetic equation ($Pr = vC_p^w t^p$, with $Pr < \text{total mineral P}$). The Pr values were greater for the Luvisol than for the Brunisol. This behaviour was mainly ascribed to differences in Al- and Fe-(hydr) oxide contents, which were 545 and 117 mmol kg⁻¹ for the Luvisol and Brunisol, respectively. The ($P_w + Pr$) values were used with the mass conservation law to calculate the change in C_p per unit of P balance (ΔC_p) assuming different time scenarios. For the Luvisol, the field and laboratory ΔC_p values did not vary significantly, but a mismatch was observed for the Brunisol and this is discussed. Finally, the approach seems promising to elaborate a mechanism- and process-oriented modelling of the changes in plant-available P with management practices in grassland soils.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Grassland; Soil phosphorus; Bioavailability; Mineral fertilization; Long-term change; Phosphorus balance; ³²P isotopic dilution; Restoration

1. Introduction

Within the general context of sustainable farming development where economic and environmental issues are the main targets, accurate management of mineral resources becomes a priority (Ehlert et al., 2003; Abbot and Murphy, 2003; Marriot et al., 2004). As a consequence, fertilisation practices are changing both for main crops and herbage production systems (Haygarth et al., 1998; Gourley et al., 2005). In this context, accurate P management within

farming systems based on grass production is an important goal to achieve, since in many situations P is the second nutrient limiting production after N (Aerts and Chapin, 2000). In many temperate areas, substantial economies can be made by reducing and/or temporarily withholding P fertilisation when high residual fertility levels are observed due to large P reserves which have accumulated over the years from organic or mineral inputs (Tunney et al., 1997). Successful management of mineral resources also depends on appropriate recycling of P through the soil–plant–animal system at the farm level (Haygarth et al., 1998).

On the other hand, from the ecological point of view it is necessary to be able to evaluate the long-term phosphorus

* Corresponding author. Tel.: +33 561 285 020; fax: +33 561 735 537.
E-mail address: cjouany@toulouse.inra.fr (C. Jouany).

supply ability of grassland soils, since long term P resilience is an obstacle to the restoration of grassland for nature conservation areas (Critchley et al., 2002; McCrear et al., 2004). For that purpose accumulation of P relative to other nutrients is undesirable (Philipp et al., 2004); as a consequence conservation practices recommend soil fertility reduction, principally through soil phosphate mining, in order to promote and sustain species-rich vegetation (Olde Venterink et al., 2001).

For both purposes, appropriate diagnostic systems are needed in order to assess soil phosphorus supply capacity over the long term and to adapt management practices accordingly.

Several soil analysis methods based on chemical extraction procedures are available for diagnostic purposes; they allow the establishment of relationships between chemically extracted P fractions and crop responses. However, these conventional methods are often limited in their capacity to predict plant P uptake (Fardeau et al., 1988) since they are not based on a complete understanding of root function during the process of P uptake. Plant roots absorb P ions in solution and P ions released from soil constituents by physico-chemical and biological mechanisms (Hinsinger, 1998). A consensus exists that the diffusive supply of P is the major mechanism governing P uptake. In particular, this result is supported by the 1:1 relationships established in several pot experiments between the diffusive soil P (including P in solution) and the P taken up by various plant species for 2–3 months from soils continuously cropped for decades under annual crops (Fardeau, 1981; Frossard et al., 1994).

The diffusive soil P is defined as P ions that can move between the solid and liquid phases of soil under a gradient of ionic P concentration due either to plant absorption or P application. A conceptual model describes the release of phosphate ions from the soil solid phase (quantity factor, Q) which depends both on the depletion of P ions (intensity factor, I) and time (Barrow, 1989). Two experimental approaches in particular have been developed to assess diffusive soil P by establishing quantity/intensity relationships (Q/I curve). Sorption–desorption experiments allowed us to determine the net flux, whereas, the isotopic dilution method quantifies the gross amount of diffusive soil P (Morel et al., 2000). This latter describes more generally the transfer of P ions by diffusion between solid and liquid phases of soil at steady state, combining both the major variables governing diffusion, namely the duration of transfer and the concentration in P ions in the soil solution. The mathematical description of experimental data is accurately achieved by applying the Freundlich kinetic equation either to sorption–desorption isotherms (Barrow, 1978; Torrent, 1997; Schneider et al., 2003) or isotopic exchange kinetics curves (Morel, 2002; Némery et al., 2004).

The question remains as to what extent this experimental approach can be successfully applied to grassland ecosys-

tems for which evaluation of plant-available P reserves is a major problem for agronomists for the purpose of making accurate P fertilisation recommendations which avoid P accumulation (Tunney et al., 1997).

The main concern of this study is to test if the modelling of the dynamics of diffusive soil P by laboratory experiment is able to reproduce the long-term evolution of soil solution P under grassland soils managed with different N and P applications.

The specific objectives were therefore: (i) to analyze the long-term changes in ionic P concentration in solution in relation to P balance in the field; (ii) to parameterize the dynamics of the diffusive soil P supply as a function of time and soil solution P from batch studies; (iii) to compare the observed changes in ionic P concentration in soil solution over years of cutting with those calculated from the dynamics of diffusive soil P, assuming the mass conservation law for P.

2. Site description and methods

2.1. Field experiment

2.1.1. Site descriptions

One grassland experiment has been located since 1999 close to the village of Ercé in the French Pyrenees (0° East, 43° North; elevation 660 m asl). The other, initiated in 1998, is close to the village of Gramond in the Massif Central, France (2° East, 44° North; elevation 607 m asl). The mean annual air temperature is 12.7 and 11 °C and the mean annual rainfall is 1200 and 960 mm at the Ercé and Gramond sites, respectively. Before the experiments started, neither site had received mineral fertilization in the last 10 years, although at the Ercé site the soil had received farmyard manure on a yearly basis. In Ercé, the soil was a luvisol developed on alluvium and in Gramond a brunisol developed on mica schist.

At the outset of the experiments, the species present in the grassland were estimated using the point quadrat method (Brown, 1954). In Ercé, the following species, ranked in decreasing abundance, represented more than 80% of the total species present in the community: *Chaerophyllum aureum*, *Dactylis glomerata*, *Poa trivialis* and *Lolium perenne*. In Gramond, the most abundant species were *Holcus lanatus*, *Anthoxanthum odoratum*, *Agrostis capillaris*, *Rumex acetosa*, *Trifolium pratense*, *Bromus hordeaceus*, *Vicia cracca*, *L. perenne*, *P. trivialis*, *Cerastium fontanum* and *Ranunculus bulbosus*.

2.1.2. Experimental protocol

The experiment was intended to study the effects over time of N and P fertilisation and frequent defoliation on soil fertility and changes in the vegetation. It had a 2 × 2 factorial design with two rates of P and N, making four treatments denoted N0P0, N0P1, N1P0 and N1P1, where

$\text{N0} = 0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$; $\text{P0} = 0 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$; $\text{N1} = 160 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$; $\text{P1} = 50 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$. Each plot was 5 m long and 4 m wide, and a distance of 0.3 m separated plots along their shortest side. The plots were arranged in four randomised blocks.

Phosphorus was spread every year on the soil surface as commercial triple super phosphate (45% P_2O_5) in February. Potassium was applied simultaneously as KCl at the same rate in all treatments of $400 \text{ kg K ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$. N was applied as commercial NH_4NO_3 twice a year: 100 kg N ha^{-1} for the first cycle and 60 kg N ha^{-1} after the first cut. A uniform application of $1000 \text{ kg CaO ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ was made to all plots of the Gramond experiment in order to prevent soil acidification.

2.1.3. Soil sampling and chemical analysis

On both fields, soils were sampled at the start of the experiment down the 0–20 cm profile. Also, the upper soil layer (0–5 cm) of all plots was sampled at the end of winter before fertiliser application (February) every year of the experiment. Only one block was sampled for all treatments separately in 1999, 2000, 2001 for the Ercé experiment and 1998, 1999, 2000, 2001 for the Gramond experiment. Soil samples were air-dried, sieved (2 mm) and stored at ambient temperature before analysis. All characteristics of the soil samples were determined by the ‘Laboratoire d’Analyses des Sols’ of the National Institute for Agronomic Research (INRA, 62000 Arras, France) using French standards (Afnor, 1994). The methods of characterization are briefly presented below. For detailed descriptions, the reader is referred to the Afnor publication and the normative reference (Afnor, 1994). pH was measured in a water–soil suspension with a mass-to-volume ratio of 1:2.5 (NF ISO 10390). The organic C content was determined by oxidation with potassium dichromate and sulphuric acid (NF ISO 14235). Total organic nitrogen content was determined by the Kjeldahl method (NF ISO 11261). Total soil P content was determined by ICP following calcination at 450°C and wet-digestion by HF and HClO_4 of soil (NF X 31-147): P concentrations were measured by ICP. Cation exchange capacity (CEC) was determined with the cobaltihexamine method (Orsini and Rémy, 1976). Oxalate-extractable Fe and Al were determined according to McKeague and Day (1966); citrate–dithionite–bicarbonate-extractable Fe and Al were determined according to Mehra and Jackson (1960). The plant available P was determined by the Olsen procedure (Olsen et al., 1954).

2.1.4. Dry matter yield and P offtake

Before each harvest, dry matter yield was measured on each plot by cutting the sward within a $0.25 \text{ m} \times 0.75 \text{ m}$ quadrat with edging shears and oven-drying it for 48 h at 80°C . The herbage was ground to 0.5 mm and then analyzed for P content after wet digestion in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ using the Murphy and Riley (1962) method. The P off-take for an individual cut was calculated by multiplying the dry matter yield by its P content.

For a given year, annual P offtake was obtained from the summation of P offtake from each successive cut.

2.1.5. Phosphate ion concentration in soil solution

The phosphate concentration in the solution of the soil suspension (C_p , mg P L^{-1}) was determined for all soil samples available, making a total of 48 samples for the Ercé experiment (3 years \times four blocks \times four NP treatments) and 64 samples for the Gramond experiment (4 years \times four blocks \times four NP treatments). The C_p values were determined in triplicate. Soil samples were added to distilled water at a soil: solution ratio of 1:10 (w/v) including $50 \mu\text{L}$ of a biocide (‘Micro-O-protect’ containing bromo-nitrodioxane 2-methylisothiazolone, and ethanol, Product 1585 720, Boehringer Mannheim Corporation, Indianapolis, IN, USA) to avoid microbial activity. The soil suspensions were then equilibrated for 16 h at $20 \pm 2^\circ\text{C}$, gently stirred on a roller ($40 \text{ cycles min}^{-1}$) before filtering at $0.2 \mu\text{m}$ (Minisart single use filters, filtration membrane in cellulose acetate, Sartorius Göttingen, Germany). The solutions were analyzed for P ion concentration using the malachite green colorimetric method (van Veldhoven and Mannaerts, 1987) with a spectrophotometer (Camspec M330) at the 610 nm wavelength and a cell of 1 cm length optical path.

2.1.6. Estimation of leached P

For each site, weather parameters (precipitation, irradiation and temperature) were continuously recorded at the closest weather station; these data were then used to calculate the moisture balance of the 0–5 cm soil layer over a period of 10 days, using the following equation:

$$P = D + \text{PET} + Q_{\text{caw}} \quad (1)$$

where P (mm) represents the measured precipitation, D (mm) the drainage, PET (mm) the potential evapotranspiration calculated with the Penman-Monteith formula given in Allen et al. (1998), and Q_{caw} (mm) is the amount of water necessary to saturate the easily plant accessible water fraction calculated from Saxton et al. (1986). In that model, we assume that P is leached through uniform movement of soil solution that occurs after the soil pores have become saturated, *i.e.* when $P - \text{PET} > Q_{\text{caw}}$ (Haygarth and Jarvis, 1999).

For a given year and site, the total amount of leached P, P_{lea} (kg ha^{-1}) is calculated from the following relationship:

$$\text{P}_{\text{lea}} = \frac{\text{C}_p \times D}{100} \quad (2)$$

where C_p is the soil solution P concentration (mg P L^{-1}), and D is the drainage (mm) obtained from relation (1). Due to the phosphate buffer power of the soil solid phase, we therefore consider that C_p values determined from soil suspensions are representative of the P concentration in solution of soils *in situ*.

2.1.7. Annual and cumulative P balance estimation

The atmospheric deposits, runoff and erosion can be reasonably regarded as negligible fluxes for both field experiments. So, the annual P balance (Ban) was calculated for all plots as the difference between the amount of P applied annually as triple super phosphate and the sum of annual P offtake in harvested hay and leaching. Then, the cumulative P balance (Bcum) over the period of the experiment was calculated by summing the Ban values calculated for each successive year since the start of the experiment.

2.2. Laboratory experiment

A batch study was conducted to analyze the dynamics of the gross amount (Pr) of phosphate ions transferred between solid and liquid phases. The gross amount of P ions that buffer P ions in solution was determined by applying the isotopic dilution principle in soil suspensions at steady-state, *i.e.* the P influx and efflux in soil solution are equal and opposite. This procedure has been shown to be satisfactory for assessing resin-desorbable P (Schneider and Morel, 2000) and plant-available soil P (Morel, 2002). It has been widely developed for agricultural soils (Fardeau and Jappé, 1976; Morel, 2002) but also for sediments (Némery et al., 2004). This procedure was carried out to mathematically describe and parameterize the dynamics of Pr as a function of elapsed time (*t*) and Cp, which are well known as the two main variables that control and affect this process.

The dynamics of Pr versus Cp and *t* were measured on the soil samples collected in February 2004 on the four blocks of the NOP1 treatment of each experimental site. We assumed, in accordance with previous results (Morel et al., 1994; Morel, 2001), that treatments (N and P) and year of sampling do not affect the dynamics of Pr versus Cp and *t* for a given experiment. The isotopic labelling of P ions in the solution of pre-equilibrated soil suspension is achieved by introducing a known amount of ³²P as phosphate ions into the solution. The isotopic tracer is uniformly and instantaneously dispersed. When the amount *R* of carrier-free ³²P ion radioactivity (*R* is generally 10⁵-fold smaller than the amount of unlabeled P ions in solution (Pw)) is introduced into pre-equilibrated soil suspensions, Pw generally remains constant for several days and sometimes weeks, depending on soil type and fertilization history. In such a steady-state situation, the rate of P desorption from the soil solid phase to solution is equal to the rate of P sorption onto the solid phase. Thereby it is possible to measure the amount of unlabeled soil P, newly transferred to solution, by determining the Pw value and the ratio of radioactive to the total amount of P ions in the solution, called the isotopic composition ratio (IC). The total amount (*E*) of P ions in which *R* is diluted includes both Pw and the gross amount (Pr) of P ions transferred between solid and liquid phases of soil in suspension (Hamon et al.,

2002). By definition, all fractions of *E* have the same IC, giving:

$$IC = \frac{R}{E} = \frac{r}{Pw} = \frac{R-r}{Pr} \quad (3)$$

where *r* is the radioactivity remaining in solution at time *t* and *r*/Pw is the IC ratio of Pw. The Pr value was calculated as follows:

$$Pr = Pw \frac{R-r}{r} = Pw \left(\frac{1}{(r/R)} - 1 \right) \quad (4)$$

Practically, for each soil sample, five different P amounts (0, 20, 50, 100 and 200 μg P g⁻¹ for soil from the Ercé site and 0, 10, 20, 50 and 100 μg P g⁻¹ for soil from the Gramond site) were added as KH₂PO₄ to 1 g of suspended soil in distilled water to create a range of phosphate concentrations in solution of soil suspensions having a final volume-to-mass ratio of 10. All suspensions received 50 μL of biocide and were shaken on a shaking table for 40 h to reach a steady state during the subsequent isotopic dilution kinetic. Then 50 μL of carrier-free ³²P ions (*R*) was introduced into the soil suspension at time zero. Approximately 2.5 mL of soil suspension was sampled with a plastic syringe after 4, 40, and 400 min and immediately filtered through 0.2-μm membrane filters (Minisart, Sartorius). In parallel, the same procedure was carried out in distilled water only (without soil) to determine *R*. The molybdate-reactive P (Cp) in filtered soil solution was determined using the malachite green colorimetric method (van Veldhoven and Mannaerts, 1987). The *r* and *R* values were counted altogether using a liquid scintillation cocktail within a few minutes with a counter (Packard TR 1100) and the isotopic dilution ratio (*r*/*R*) was calculated. The *r*/*R* and Cp values were determined in all P-amended suspensions, making a total of 120 values for each variable (two sites) × (four soil sample) × (five P rates) × (three times).

2.3. Statistical analyzes

All statistical analyzes were carried out with Statistical Analysis Software (SAS Institute Inc., 1995). The effects of site, year of experimentation and NP treatment on dry matter yield, P offtake, annual and cumulative P balance were performed with the Mixed procedure. One plot (NOP1 treatment block IV at the Gramond experiment) was removed from the statistical analysis since a source of water may greatly modify both plant and soil data. The total number of observations was therefore 201 (96 and 105 observations for the Ercé and Gramond experiments, respectively).

The Cp data were expressed on the basis of dried soil (105 °C) and represent arithmetic means and standard deviations of four field replications, which are the mean of three laboratory replicates for Cp. Cp data were analyzed in

separate analyzes of variance (ANOVA) for each site, because there were large variations between sites.

The Pr (mg P kg^{-1}) values were described as a function of Cp (mg P L^{-1}) and t (min) using the following Freundlich kinetic equation (Barrow, 1979; Chardon and Blaauw, 1998; Morel et al., 2000):

$$\text{Pr} = v\text{Cp}^w t^p \quad (5)$$

where v , w , and p are the parameters to be fitted: v is the Pr value for $t = 1$ min at 1 mg P L^{-1} , w describes the non-linear increase in Pr values with Cp and p the nonlinear increase in Pr values with time. Due to slow reactions that last for weeks and months, it is not possible to experimentally determine the limiting value of Pr. We usually assume that the asymptotic Pr value with increasingly long times is lower than the mineral P content in soil since in the conditions of the batch experiment the biological activity is nil. For each soil type, the standard deviation and estimate of the v , w , and p parameters of the Eq. (5) and other associated statistics were determined using the maximum likelihood method which is a nonlinear parameter optimization that minimizes the residual sum of squares (procedure NLIN). A total of 60 observations were available per soil type: (four blocks) \times (five rates of added P) \times (three times). To statistically compare the (v , w , p) parameters between soils, we calculated the following F -ratio:

$$F\text{-ratio} = \frac{(r\text{SS}_{(E+G)} - (r\text{SS}_E + r\text{SS}_G))/3}{(r\text{SS}_E + r\text{SS}_G)/114} \quad (6)$$

where $r\text{SS}_{(E+G)}$ is the residual sum of squares of all Pr data obtained in Ercé soil (E) and Gramond soil (G), and $r\text{SS}_E$ and $r\text{SS}_G$ are the residual sum of squares of Pr data obtained either in Ercé (E) or Gramond (G) soils. The probability level attached to the F -ratio was calculated from the F distribution with 3 and 114 d.f.

The intercept and slope estimates of the linear regression between Cp versus P balance values were determined using the same SAS procedure. Statistical comparison of slopes between treatments was carried out in a similar way as for Pr.

3. Results

3.1. Soil chemical analysis

The main physico-chemical characteristics of the soils are shown in Table 1. These soils exhibited features characteristic of permanent grasslands, with high organic matter and N contents. Both soils are deep and well drained with a silty loam topsoil (0–5 cm) at Ercé and sandy clay loam topsoil at Gramond.

The bulk density was 0.965 Mg m^{-3} for Ercé and 1.035 Mg m^{-3} for Gramond soil; thus, the total amounts of P

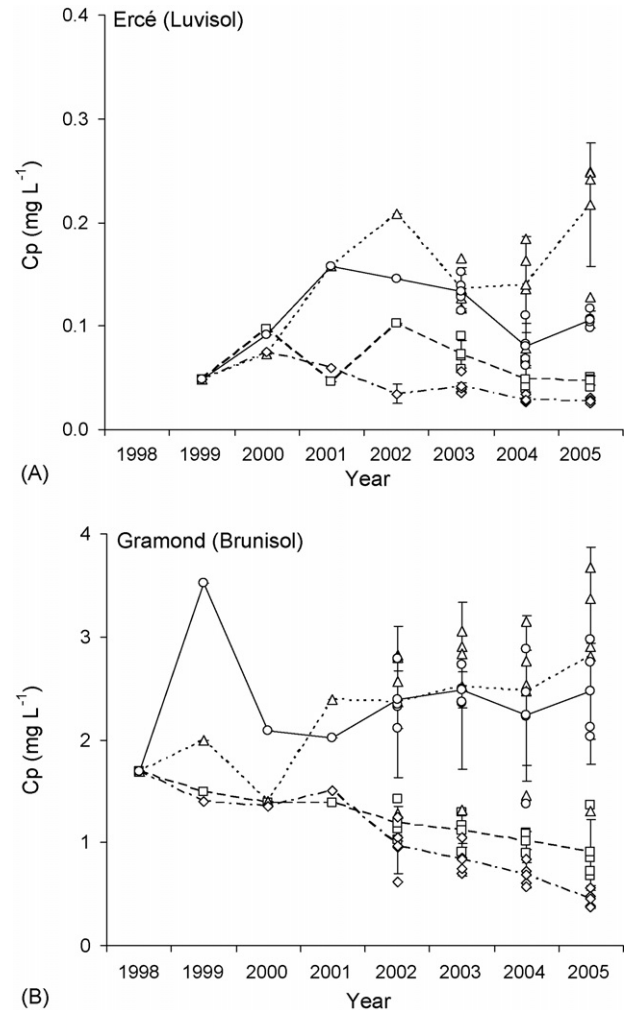


Fig. 1. Evolution of the concentration of P ions in solution (Cp , mg P L^{-1}) for the four NP treatments in the two grassland field experiments (A) Ercé, and (B) Gramond (N_0P_0 (\square); N_0P_1 (Δ); N_1P_0 (\diamond); N_1P_1 (\circ)). Points represent the mean Cp value per plot ($n = 3$). Lines represent the mean Cp value per treatment and confidence interval ($n = 4$).

present in the 0–5 cm layer of the soils at the start of the experiment were therefore 926 and 533 kg P ha^{-1} for Ercé and Gramond fields, respectively, and 1086 and 633 kg P ha^{-1} on average for the NOP1 treatment soils sampled in 2004 on the Ercé and Gramond experiments, respectively. The calculation of the total stock of P was done for the 0–20 cm soil layer (data not shown). It was almost twice as much at Ercé ($3596 \text{ kg P ha}^{-1}$) as at Gramond ($1971 \text{ kg P ha}^{-1}$). However, according to the extractable Olsen-P values, the lower P stock of Gramond soil is highly plant-available.

3.2. Phosphate ion concentration in soil solution

The evolution of P ion concentration in solutions of filtered ($0.2 \mu\text{m}$) soil suspensions (Cp) over the period of the experiment is shown in Fig. 1. In 2004, the mean Cp value was $0.028 (\pm 0.002) \text{ mg P L}^{-1}$ for the N1P0 treatment, 0.047

Table 1
Physical and chemical properties of the original soil profile and NOP1 treatment plots collected in 2004 at the Ercé and Gramond experiment

	Clay (mg g ⁻¹)	Silt (mg g ⁻¹)	Sand (mg g ⁻¹)	Bulk density (Mg m ³)	pH _{water}	Organic C (mg g ⁻¹)	Organic N (mg g ⁻¹)	Total P (mg g ⁻¹)	Olsen P (mg g ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	Ox. Ext. ^a Al (mmol kg ⁻¹)	Ox Ext. Fe (mmol kg ⁻¹)	CDB ^b Al (mmol kg ⁻¹)	CDB Fe (mmol kg ⁻¹)
Ercé (Luvisol)														
1999														
Field (cm)														
0–5	251	509	250	NA ^c	5.9	55.2	5.5	1.92	11	18.6	367	132	263	397
5–10	243	493	264	NA	5.8	47.5	5	1.84	8	15	378	129	278	389
10–15	236	521	243	NA	6.3	35.5	3.6	1.73	5	16.1	382	129	271	394
15–20	227	502	271	NA	6.2	32.1	3	1.57	4	16.1	393	132	278	406
2004														
NOP1 plots (cm)														
0–5	244	525	241	0.965	5.9	54.5	4.9	2.25	44	13	400	147	293	439
Gramond (Brunisol)														
1998														
Field (cm)														
0–5	214	220	566	NA	5.5	36.8	3.3	1.03	48	9	55	59	59	131
5–10	203	216	581	NA	5.4	27.5	2.6	0.89	43	7.9	54	57	59	131
10–15	177	190	633	NA	5.5	22.2	2.2	0.81	36	7.4	53	56	63	132
15–20	175	188	637	NA	5.5	19	1.9	0.67	28	6.3	57	54	63	127
2004														
NOP1 plots (cm)														
0–5	226	236	538	1.035	7.4	38.2	3.2	1.22	96	15.4	52	64	59	132

^a Ox. Ext.: oxalate extractible.

^b CDB: citrate–dithionite–bicarbonate.

^c Not available.

Table 2

Dry matter yield (DM; Mg ha⁻¹), P offtake (kg P ha⁻¹), leached P (kg P ha⁻¹), annual (Ban) and cumulative (Bcum) P balance (kg P ha⁻¹) related to site, years and NP treatment

Source of variance	DM (Mg ha ⁻¹)	P off take (kg P ha ⁻¹)	Leached P (kg P ha ⁻¹)	Ban (kg P ha ⁻¹)	Bcum (kg P ha ⁻¹)
Site					
Ercé (Luvisol)	11.79 (0.26)	35.0 (1.0)	0.6 (0.3)	-10.6 (1.0)	-23.9 (4.2)
Gramond (Brunisol)	10.49 (0.24)	35.0 (0.9)	8.3 (0.2)	-18.3 (1.0)	-95.3 (3.8)
<i>P</i>	<0.0001	0.98	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Year					
1998	13.61 (0.57)	53.5 (2.1)	4.7 (0.7)	-33.1 (2.0)	3.3 (10.3)
1999	11.61 (0.39)	35.0 (1.4)	7.0 (0.4)	-17.0 (1.4)	-34.5 (6.9)
2000	13.32 (0.39)	36.8 (1.4)	3.7 (0.4)	-15.5 (1.4)	-50.6 (6.9)
2001	14.09 (0.39)	42.8 (1.4)	3.0 (0.4)	-20.8 (1.4)	-72.0 (6.9)
2002	10.12 (0.39)	34.9 (1.4)	4.7 (0.4)	-14.6 (1.4)	-87.4 (6.9)
2003	8.03 (0.39)	19.8 (1.4)	4.1 (0.4)	1.1 (1.4)	-87.0 (6.9)
2004	7.18 (0.39)	22.0 (1.4)	4.1 (0.4)	-1.1 (1.4)	-88.7 (6.9)
<i>P</i>	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
NP treatment					
N0P0	9.02 (0.32)	26.3 (1.2)	3.3 (0.4)	-29.4 (1.2)	-116.7 (5.4)
N0P1	9.78 (0.34)	34.7 (1.2)	5.6 (0.4)	9.1 (1.3)	33.3 (5.8)
N1P0	12.22 (0.32)	33.5 (1.2)	2.9 (0.4)	-36.1 (1.2)	-144.1 (5.4)
N1P1	13.54 (0.32)	45.4 (1.2)	6.1 (0.4)	-1.8 (1.2)	-10.8 (5.4)
<i>P</i>	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

Data shown are means with standard error (between parenthesis); d.f. = 1 for sites, 6 for year, and three for NP treatments. *P* level of statistical significance of *F*-ratio from ANOVA. All interactions between the different sources of variance were significant at the *P* < 0.0001.

(±0.004) mg P L⁻¹ for N0P0, 0.106 (±0.008) mg P L⁻¹ for N1P1 and 0.217 (±0.052) mg P L⁻¹ for N0P1 of the of Ercé experiment. For the Gramond experiment it was 0.45 (±0.09) mg P L⁻¹ for N1P0, 0.90 (±0.32) mg P L⁻¹ for N0P0, 2.47 (±0.47) mg P L⁻¹ for N1P1 and 2.82 (±1.06) mg P L⁻¹ for N0P1. These values highlight the differences observed between the two soils and also the changes induced by biomass exports and N and P fertilization treatments. The mean Cp value measured for the Ercé soil is 10–20 times lower than those encountered in the Gramond soil.

3.3. Dry matter yield and P balance components

The mean values for dry matter yield, P offtake, leached P, annual and cumulative P balance measured for the different sites, years of experimentation and NP treatments are presented in Table 2.

On average, dry matter yield was slightly but significantly lower at the Gramond site. There were also significant variations in dry matter yield (up to two-fold) between years (7.2 Mg ha⁻¹ in 2004 and 14.1 Mg ha⁻¹ in 2001). The different N and P fertilization rates significantly affected dry matter yield. Regarding the N1P1 treatment as a reference since its annual P balance is roughly zero, the percentage decrease in dry matter yield was 33% for the N0P0 treatment, 28% for the N0P1 treatment and 10% for the N1P0 treatment.

Surprisingly, on average, the P offtake did not vary significantly between sites. Both year and N × P treatments significantly affected P offtake, which ranged from

19.8 kg P ha⁻¹ in 2003 to 53.5 kg P ha⁻¹ in 1998 (only at Gramond) due to the very dry conditions which prevailed in Gramond in 2003.

As a consequence of the large differences observed between sites for Cp (Fig. 1) and drainage (Table 3), leached P values also varied greatly between sites. Also, there were highly significant (*P* < 0.001, S.E. = 0.04 at Ercé and S.E. = 0.40 at Gramond) variations between treatments for both sites (Fig. 2). During 1999–2004 at Ercé, the mean leached P value was 0.27, 0.42, 0.75 and 0.98 kg P ha⁻¹ for the N1P0, N0P0, N1P1 and N0P1 treatments, respectively. During 1998–2004 at Gramond the mean leached P was 4.9, 5.7, 11.4 and 11.2 kg P ha⁻¹ for the N1P0, N0P0, N1P1 and N0P1 treatments, respectively.

The Ban values are shown in Fig. 3 for both experimental fields. As a consequence of P offtake behaviour, Ban values did not vary significantly between sites. There were significant (*P* < 0.001, S.E. = 1.64) variations between treatments for each site. The mean Ban value at Ercé during 1999–2004 amounted to -28.7, -22.5, +4.4 and +16.8 kg P ha⁻¹ for the N1P0, N0P0, N1P1 and N0P1 treatments, respectively. At Gramond (*P* < 0.001, S.E. = 2.82 kg P ha⁻¹) except for N0P1 treatment (S.E. = 3.25 kg P ha⁻¹), the mean Ban value

Table 3

Estimated annual drainage (*D*, mm) down the 0–5 cm layer of soil during the period of experimentation for Ercé and Gramond experiments

Experimental site	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Ercé (Luvisol)	NA ^a	434	535	422	1082	706	627
Gramond (Brunisol)	500	661	434	305	455	425	469

^a Not available.

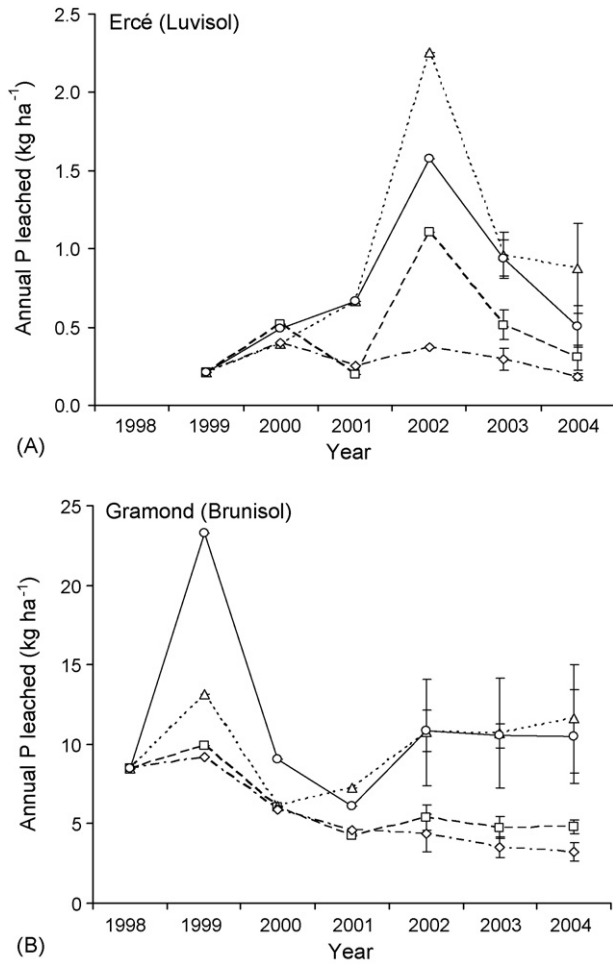


Fig. 2. Annual amount of leached P (kg P ha^{-1}) for the four NP treatments in the two grassland field experiments (A) Ercé, and (B) Gramond (N_0P_0 (□); N_0P_1 (Δ); N_1P_0 (◇); N_1P_1 (○)).

for 1998–2004 amounted to -40.8 , -33.5 , -4.6 and $+5.3 \text{ kg P ha}^{-1}$ for the N_1P_0 , N_0P_0 , N_1P_1 and N_0P_1 treatments, respectively.

The change in Bcum values with year of experimentation are depicted in Fig. 4 for the Ercé and Gramond sites. The mean Bcum values at Ercé in 2004, after 6 years of experimentation, were -172.0 , -134.9 , 26.6 and $100.6 \text{ kg P ha}^{-1}$ in the N_1P_0 , N_0P_0 , N_1P_1 and N_0P_1 treatments, respectively ($P < 0.0001$, S.E. = 6.7).

The mean Bcum values at Gramond in 2004, after 7 years of experimentation, were -285.6 , -234.3 , -31.9 and $37.0 \text{ kg P ha}^{-1}$ for the N_1P_0 , N_0P_0 , N_1P_1 and N_0P_1 treatments, respectively ($P < 0.001$ with S.E. = 12.4 for all treatments except 13.8 for the N_0P_1 treatment).

3.4. Evolution of P ion concentration with cumulative P balance (Bcum)

For both sites and years, we established the relationships between the P concentration in filtered solution (C_p) and the cumulative P balance (Bcum) for the Ercé and Gramond

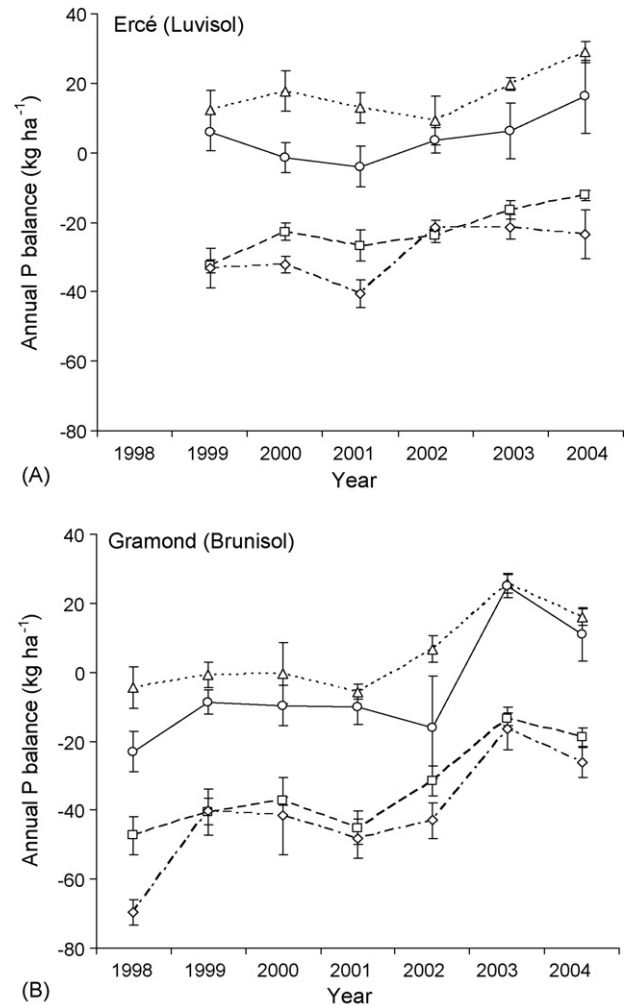
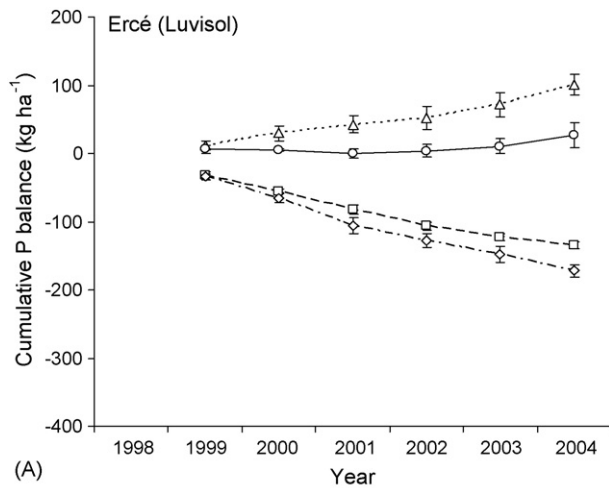


Fig. 3. Annual P balance (Ban; kg P ha^{-1}) for the four NP treatments in the two grassland field experiments (A) Ercé, and (B) Gramond (N_0P_0 (□); N_0P_1 (Δ); N_1P_0 (◇); N_1P_1 (○)).

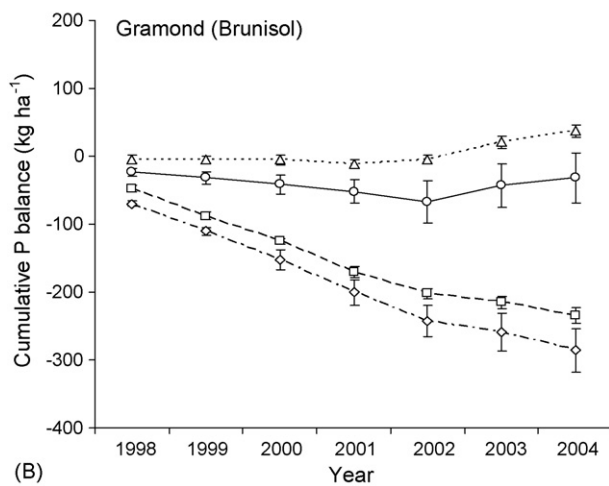
experiments (Fig. 5). We found a linear relationship between these two variables; the coefficients of the regressions are presented in Table 4. The linear regressions are significantly different between the two soils; the y-axis intercept and the slope for grouped data are $0.115 \text{ mg P L}^{-1}$ and $0.54 \times 10^{-3} (\text{mg P L}^{-1}) (\text{kg P ha}^{-1})$ for the Ercé soil and 2.75 mg P L^{-1} and $7.98 \times 10^{-3} (\text{mg P L}^{-1}) (\text{kg P ha}^{-1})$ for the Gramond soil, respectively.

3.5. Gross amount of P ions transferred at the soil/solution interface

The gross amount (P_r) of P ions transferred between solid and liquid phases of soil suspension (1 g:10 mL) was determined using ³²PO₄-labelling and dilution principle as a function of time and C_p . It allows us to compare both soils over a range of C_p values and for the same periods of reaction between P ions in solution and the soil solid phase. The experimental P_r values are presented in Fig. 6 for the Ercé and Gramond soils. The C_p values, obtained after



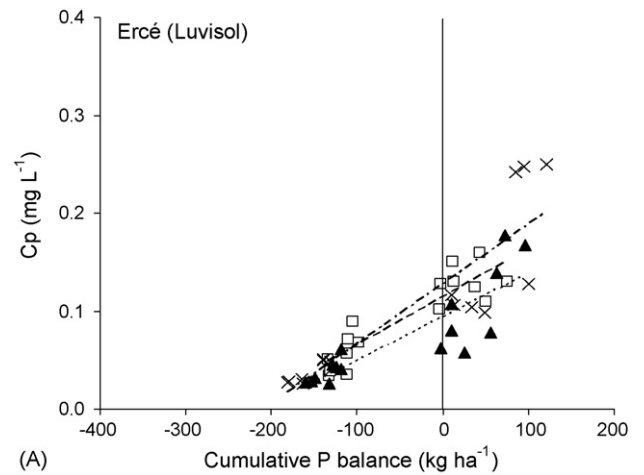
(A)



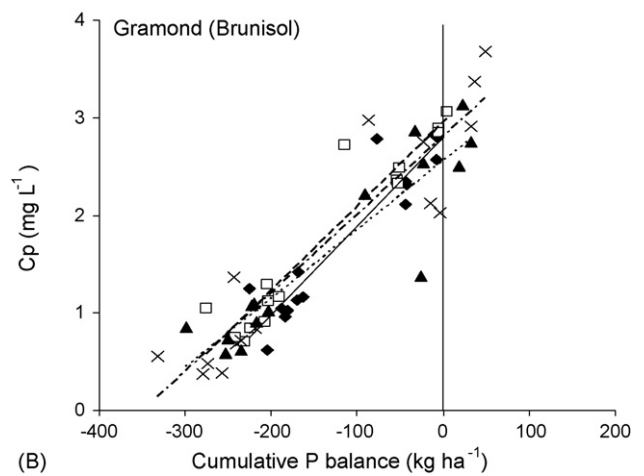
(B)

Fig. 4. Evolution of cumulative P balance (Bcum; kg P ha⁻¹) with NP treatments in the two grassland field experiments (A) Ercé, and (B) Gramond (N₀P₀ (□); N₀P₁ (Δ); N₁P₀ (◇); N₁P₁ (○)).

applying a given P rate, did not vary significantly during the isotopic dilution for all soil × P rate treatments. Although levels of Cp varied greatly between soils and rates of added P, all suspensions are in a steady state, meaning that the flux



(A)



(B)

Fig. 5. Relationship between the concentration of P ions in filtered solution of soil suspension (Cp, mg P L⁻¹) and the cumulative P balance (Bcum) in the two grassland field experiments (A) Ercé, and (B) Gramond, in 3 and 4 successive years, respectively (2001 (◆); 2002 (□); 2003 (▲); 2004 (×)). Each line represents the linear regression for all points of each year.

of P ions from solution to soil equals the opposite one, from soil solid phase to solution.

The Cp value ranged between 0.08 and 1.1 mg P L⁻¹ after applying 0–200 mg P kg⁻¹ and equilibrating for 40 h in

Table 4

Coefficients of the linear regression between soil solution P (Cp, mg P L⁻¹) and the cumulative P balance (Ban) related to site and year

Grassland field trial	Year of sampling	Intercept (mg P L ⁻¹)	Slope [(μg P L ⁻¹) (kg P ha ⁻¹) ⁻¹]	Obs ^b	R ^{2c}	P ^d
Ercé (Luvisol)	2002	0.119 (0.005) ^a	0.51 (0.06)	16	0.83	<0.001
	2003	0.096 (0.007)	0.45 (0.07)	16	0.74	<0.001
	2004	0.127 (0.010)	0.61 (0.08)	16	0.78	<0.001
	Grouped	0.115 (0.005)	0.54 (0.05)	48	0.75	<0.001
Gramond (Brunisol)	2001	2.79 (0.13)	9.09 (0.93)	15	0.88	<0.001
	2002	2.95 (0.13)	8.62 (0.77)	15	0.91	<0.001
	2003	2.56 (0.16)	7.09 (0.86)	15	0.84	<0.001
	2004	2.80 (0.17)	8.05 (0.88)	15	0.87	<0.001
	Grouped	2.75 (0.07)	7.98 (0.43)	60	0.85	<0.001

^a The number in parenthesis is the standard error of the parameter.

^b The number of experimental observations. For Gramond trial, one plot was not considered (NOP1, block 4) in the statistical analysis.

^c The proportion of variation within the experimental observations accounted for by the linear regression.

^d P level of statistical significance.

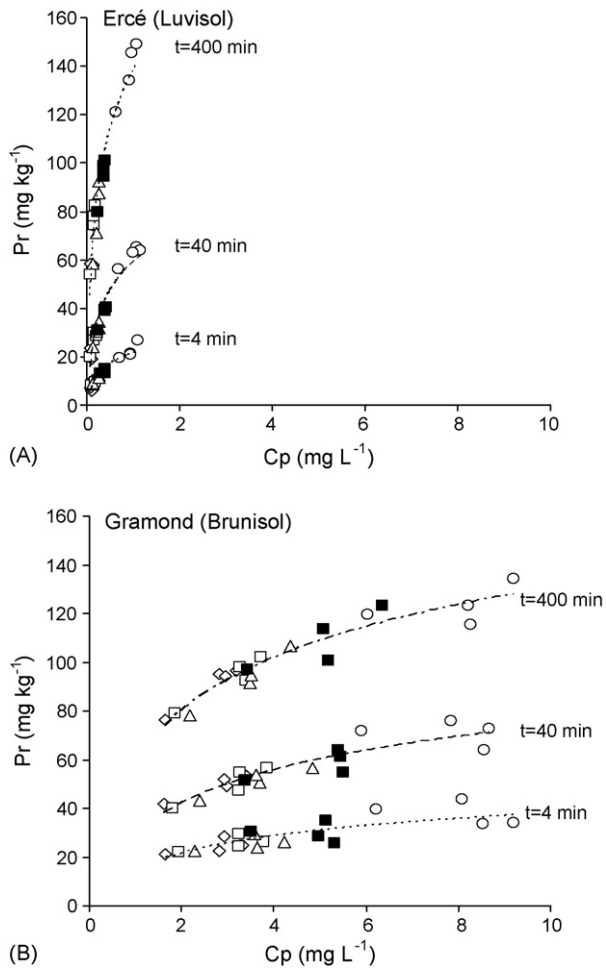


Fig. 6. Experimental (symbols) and calculated (dashed lines) values of the gross amount of phosphate ions (Pr) transferred between solid and liquid phases of soil in suspension as a function of P ion concentration in solution (C_p , in mg P L^{-1}) and time (min) for (A) Ercé soil and (B) Gramond soil. Symbols correspond to P addition rates ($\mu\text{g P g}^{-1}$). (For Ercé: rate 0 (\diamond); rate 20 (\square); rate 50 (Δ); rate 100 (\blacksquare); rate 200 (\circ). For Gramond: rate 0 (\diamond); rate 10 (\square); rate 20 (Δ); rate 50 (\blacksquare); rate 100 (\circ .) Pr values are calculated with the Freundlich kinetic equation for the three periods of isotopic dilution: 4, 40 and 400 min.

Ercé soil suspension; meanwhile the C_p range is wider [1.6 and 9 mg P L^{-1}] for the Gramond soil although the range of applied P is smaller: 100 mg P kg^{-1} .

For a given soil, the gross amount (Pr) of P ions transferred between soil and solution depends greatly on the

P ion concentration in solution (C_p) and time. However, the representation of Pr versus C_p and t on the same axis for both soils emphasizes the large difference in these dynamics. Thus, although the range of C_p is of a different order of magnitude between the Ercé and Gramond soils, the Pr values varied between 6 and 149 mg P kg^{-1} in the Ercé soil for the time interval of isotopic dilution of 4 – 400 min. By contrast, for the same period, the Pr values in the Gramond soil varied from 21 to 134 mg P kg^{-1} .

The v , w , and p parameter estimates and associated statistics are presented in Table 5. The calculation of the F -ratio (Eq. (6)) indicated that the v , w , and p parameters differed significantly ($P < 0.0001$) between soils.

3.6. Evaluation of P transfer properties at the soil/solution interface from Freundlich kinetic equation

The parameter estimates of the equation presented in Table 5 for both soils are used to analyze the differences in the diffusive supply of P ions between the Ercé and Gramond soils. In order to compare the soils and reveal these differences we calculated the Pr values and other derived variables such as the net amount (ΔPr) of phosphate ions that can diffuse at the soil/solution interface or the soil P buffering capacity (PBC), considering different scenarios which combine different initial C_p values (C_{p_i}) and periods of transfer. Thus, we have considered the initial C_p values, *i.e.* the value of C_p corresponding to the nil B_{cum} value over the years of the experiment (Table 4) which are 0.115 and 2.75 mg P L^{-1} for Ercé and Gramond experiments, respectively. We also examined different orders of magnitude for the elapsed time for the transfer. All values are presented in Table 6. At the same C_p values, the Pr , ΔPr and PBC values were increasingly greater in the Ercé soil with time than in the Gramond soil. However, when we consider the different C_{p_i} associated with the two grassland experiments (C_{p_i} value is about 20 times greater in Gramond soil than in Ercé soil), the corresponding calculated Pr , and ΔPr values are initially greater in the Gramond soil during the first days of transfer. Thereafter, Pr and ΔPr values are more or less comparable after 1 week for both soils. Beyond this period, Pr and ΔPr values became increasingly greater in the Ercé soil. The PBC values at the C_{p_i} value, which represents the ability of the soil solid phase to buffer the initial soil solution

Table 5

The v , w , and p parameter estimates of the Freundlich kinetic equation ($Pr = vC_p^w t^p$)

	v^a	w^b	p^c	R^2 (obs.) ^d	P
Ercé (luvisol)	13.07 (0.58) ^e	0.397 (0.009)	0.403 (0.007)	0.991 (60)	<0.0001
Gramond (Brunisol)	13.03 (0.53)	0.317 (0.017)	0.269 (0.006)	0.983 (60)	<0.0001

The equation ($Pr = vC_p^w t^p$) describes the dynamic of the gross transfer (Pr , mg P kg^{-1}) of P ion at the soil-to-solution interface as a function of elapsed time of isotopic dilution (t , min) and soil solution P (C_p , mg P kg^{-1}). P is the level of statistical significance.

^a The v parameter is the gross amount of diffusive soil P after 1 min when C_p is 1 mg P L^{-1} .

^b The w parameter describes the less than proportional increase of Pr with C_p .

^c The p parameter describes the less than proportional increase of Pr with t .

^d The proportion of variation accounted for by the model, (obs.) is the number of experimental observations.

^e The standard error of the estimate.

Table 6

Quantitative characteristics of the diffusive soil P supply derived from the Freundlich kinetic equation

	Cp _i	Pr ^a				ΔPr ^b				PBC ^c			
		1 min	1 day	1 week	1 month	1 min	1 day	1 week	1 month	1 min	1 day	1 week	1 month
Ercé (luvisol)	0.115	5.5	104	227	409	3.9	74	162	291	19.1	358	785	1411
Gramond (Brunisol)	2.75	18	127	214	317	15.5	110	185	274	2.1	15	25	37
Ratio ^d	0.04	0.3	0.8	1.1	1.3	0.3	0.7	0.9	1.1	9	24	32	39
Ercé (luvisol)	0.115	5.5	104	227	409	3.9	74	162	291	19.1	358	785	1411
Gramond (Brunisol)	0.115	6.6	46	78	116	4.1	29	49	73	18.1	128	216	320
Ratio	1.0	0.8	2.2	2.9	3.5	1.0	2.5	3.3	4.0	1.1	2.8	3.6	4.4
Ercé (luvisol)	2.75	20	366	802	1441	17.9	336	736	1324	2.8	53	116	208
Gramond (Brunisol)	2.75	18	127	214	317	15.5	110	185	274	2.1	15	25	37
Ratio	1.0	1.1	2.9	3.7	4.5	1.2	3.1	4.0	4.8	1.4	3.6	4.7	5.7

^a All gross amounts of diffusive soil P (Pr, mg P kg⁻¹ soil) were calculated from the Freundlich kinetic equation (Eq. (5)) considering the two levels of soil solution P (Cp_i, mg P L⁻¹) when P balance is nil and different timescales of diffusion.

^b ΔPr (mg P kg⁻¹ soil) values correspond to the net amount of diffusive P between the above Pr values and those calculated with the threshold Cp value of P influx by roots, *i.e.* 0.005 mg P L⁻¹ (Barber, 1984).

^c P buffering capacity (PBC, L solution kg⁻¹ soil) is the first derivative of Pr to Cp: PBC = v_wCp^(w-1)t^p.

^d Ratio is Ercé value divided by Gramond one.

Table 7

Simulated values of the P ions concentration in solution (Cp_f) by modeling

Soil	Cp _i (mg P L ⁻¹)	P balance ^a (mg P kg ⁻¹)	Period of diffusion	Cp _f ^b (mg P L ⁻¹)	Cp _f - Cp _i (μg P L ⁻¹)
Ercé (Luvisol)	0.115	2.07	1 min	0.035	62
	0.115	2.07	1 day	0.109	5.5
	0.115	2.07	1 week	0.112	2.6
	0.115	2.07	1 month	0.113	1.5
	0.115	2.07	1 year	0.115	0.53
Gramond (Brunisol)	2.75	1.93	1 min	1.94	159
	2.75	1.93	1 day	2.64	78
	2.75	1.93	1 week	2.69	55
	2.75	1.93	1 month	2.72	41
	2.75	1.93	1 year	2.74	24

^a 1 kg P ha⁻¹ corresponded to 2.07 mg P kg⁻¹ for the Ercé soil and 1.93 mg P kg⁻¹ for the Gramond soil.

^b The model is a mass balance conservation equation. It equals the variation in dissolved plus diffusive soil P with the P balance value of -1 kg P ha⁻¹ considering different periods of diffusion and soil solution P concentration corresponding to the nil P balance (Cp_i).

P concentration, is always greater and increasingly so in the Ercé soil for all durations of transfer. For example, PBC (Cp_i, 1 month) value for Ercé soil is 35 times greater than that of Gramond soil (Table 6).

The parameterization of the Freundlich kinetic equation (Table 5) for both soils allows us to calculate the new (final) Cp value (Cp_f) when 1 kg P ha⁻¹ is removed from the pool, including both P ions in solution and diffusive soil P. The calculation is based on the mass conservation law, which gives:

$$Pw_i + Pr_i = B + Pw_f + Pr_f \quad (7)$$

where Pw_i and Pw_f are the initial and final amounts of P ions in soil solution, with Pw_i = Cp_i (v/m) and Pw_f = Cp_f (v/m) in which the volume-to-mass ratio (v/m) is 10; Pr_i and Pr_f are the initial and final diffusive P supply at Cp_i and Cp_f, respectively, with Pr_i = vCp_i^wt^p and Pr_f = vCp_f^wt^p; B is 1 kg P ha⁻¹ expressed in mg P kg⁻¹ using the bulk density of the 0–5 cm soil layer. It gives an amount of 482.5 and 517.5 Mg ha⁻¹ for the 0–5 cm layer for the Ercé and Gra-

mond soils, respectively. Hence 1 kg P ha⁻¹ corresponds to 2.07 mg P kg⁻¹ for the Ercé soil and 1.93 mg P kg⁻¹ for the Gramond soil. Eq. (7) is solved for Cp_f by iteration assuming different periods of diffusion: 1 min, 1 day, 1 week and 1 month. The calculated Cp_f value and the associated change in Cp (Cp_i - Cp_f) value are presented in Table 7. As expected, Cp_f values increased for both soils when increasing amounts of diffusive P are assumed to buffer the soil solution P. We observe that calculations correctly predicted the contrasting behaviour between soils that is observed in field conditions (Fig. 5).

4. Discussion

4.1. Variation in Cp in grassland field conditions

Analysis of P balance data for both sites emphasises the potential contribution of leaching to P losses under grassland. The significant difference observed for Bcum between Ercé

and Gramond sites, originates essentially from P losses through leaching (Table 2). Our data confirm that this process is most likely to occur where P concentration in soil solution is maximum as at Gramond (Toor et al., 2005). This component is scarcely considered in the calculation of P balance. Usually, the P balance is calculated as the difference between the applied P minus the P exported in plant materials. So, a general result observed in long-term field experiments is that the P balance is positive as long as the applied P is greater than the exported P (Boniface and Trocmé, 1988; Morel, 2002; Gallet et al., 2003). For the grassland experiment at the Gramond location, the P balance, calculated accounting for the P leached, is negative even when the applied P is greater than P exported. This result shows that a satisfactory determination of the annual and cumulative P balance should include the leached P.

The linear relationship which exists between C_p and B_{cum} in Ercé and Gramond (Fig. 5) is in accordance with observations frequently reported in the literature (Morel, 2002; Ekholm et al., 2005). However, we observe that although the range of B_{cum} values is similar for both soils, the variation in C_p per kg of cumulative P balance (Fig. 5; Table 4) differed greatly between soils: this variation is 15-fold greater at Gramond than at Ercé.

4.2. Calculation of C_p change from batch experiments

The results obtained in the batch study showed that the experimental P_r values fitted very closely to the Freundlich equation and confirm the ability of this function to accurately integrate both time and C_p effects on the gross transfer of P ions at the solid-to-solution interface of soils. This is in accordance with several studies done on fertilised and cultivated soils under continuous annual crops (Morel et al., 2000), fluvial sediments (Némery et al., 2004) and materials used to treat waste waters in constructed subsurface flow wetlands (Kvarnström et al., 2004). The Freundlich kinetic equation also closely fitted to the net amount of P transferred in sorption–desorption experiments (Barrow, 1989; Torrent, 1997; Chardon and Blaauw, 1998; Schneider et al., 2003).

The characteristics of the diffusive P supply derived from the Freundlich kinetic (Table 6) showed that the Ercé soil had a greater ability to supply P, especially when it is analyzed for the same conditions of time and C_p . The greater reactivity of the Ercé soil for P ions is mainly attributed to the iron and aluminium oxides (Table 1), which are two of the basic soil constituents that can react with P ions in solution (Koopmans, 2004; Hooda et al., 2001). The Al and Fe molar content of oxalate extracts showed that the Ercé soil contains about 8 and 2.5 times more Al and Fe oxides, respectively, than that of Gramond. This is also a partial explanation of the difference in C_p value at the start of the experiments. For a similar positive P balance applied to fields during decades before starting the experiment, the increase in C_p is greater in the Gramond soil than in the Ercé

soil. The distribution of P ions between liquid and solid phases is strongly in favour of the solid phase for the Ercé soil. Gross and net amounts of diffusive P supply as well as PBC values calculated for similar C_p values stress the differences between the two soils (Table 6). However, when C_p level is accounted for, the diffusive soil P supply after a few days is comparable in the Ercé and Gramond soils (Table 6).

By contrast, the P extracted by the Olsen method (Table 1) indicated a greater amount for the Gramond soil. This comparison highlights the difference in the information derived from a chemical extraction and the proposed approach, as often reported (Fardeau et al., 1988). It might result in different strategies for fertility management (Headley et al., 1995) or grassland restoration (Walker et al., 2004) if we consider either the P extracted by chemical reagent or the dynamics of the P ions between the solid and liquid phases of soil coupled to the determination of the soil solution P. One should consider this mechanistic evaluation of the soil P bioavailability instead of a result which is operationally defined and that cannot be validated.

4.3. Comparison of the changes in C_p observed in grassland fields and calculated from batch studies

The central objective of this study was to analyze the C_p changes (ΔC_p) observed under continuous cultivation and fertilization in the two grassland field experiments (the slope of Table 4) in relation to the C_p changes ($C_{p_i} - C_{p_f}$) calculated from the batch experiment (Table 7) aimed at determining both the amount of P ions in solution and the associated diffusive soil P supply. Our intent was not to compare the two values, but rather to use the simulation model derived from batch studies as a tool to evaluate its ability to mimic different behaviour in relation to soil P characteristics. The C_{p_f} value was calculated considering (i) a mass conservation law equation (Eq. (7)), (ii) an annual P balance of 1 kg P ha^{-1} for different timescales (1 day, 1 week, 1 month and 1 year). It was then used to elucidate to what extent the characteristics of the diffusive soil P can affect the ($C_{p_i} - C_{p_f}$) value. As expected, the calculated C_{p_f} values increase for both soils when increasing amounts of diffusive P are assumed to equilibrate the soil solution P (Table 7). It is found that the corresponding changes in C_p ($C_{p_i} - C_{p_f}$) decreased with increasingly periods of time. Considering a period of 1 year, we can compare the ($C_{p_i} - C_{p_f}$) values in Table 7 to the ΔC_p values in Table 4.

The first information is that the simulation runs predicted correctly that the change in C_p would be greater in the Gramond soil. The ($C_{p_i} - C_{p_f}$) and ΔC_p values ranked the two soils similarly although they have very different behaviour. This result is rather encouraging and promising for modelling purposes, especially when we compare both values for the Ercé experiment: the ($C_{p_i} - C_{p_f}$) and ΔC_p values are not significantly different, 0.53 against $0.54 (\pm 0.046) \mu\text{g P L}^{-1}$, respectively.

However, we have to moderate this conclusion if the results obtained for the Gramond experiment are considered. In that case, the calculated ($C_{p_i} - C_{p_f}$) value for a period of 1 year is about three times greater than the observed ΔC_p value, 24 against 8.0 (± 0.4) $\mu\text{g P L}^{-1}$, respectively.

At present it is not possible to clearly rule on the cause of this difference. Further work and analysis are necessary, especially on the 5–10 cm soil layer, to get a better understanding.

One probable reason for the mismatch of observed and calculated changes in C_p is that the loss of P from the upper layer to deeper ones through preferential pathways which can be considerable in grassland soils (Brookes et al., 1997). This loss of P is greater in the Gramond experiment due to the P load of colloids and fine particles. This annual flux would lower the slope of the linear relation describing C_p versus B_{cum} , especially for the Gramond experiment.

Another possible explanation for the mismatch between field and batch studies might be an inaccurate evaluation of the P balance. We assumed in the C_p versus B_{cum} relationships (Fig. 5) that all the P offtake came from the 0–5 cm layer of soil. This assumption is questionable and leads to overestimate the current calculation. It is evident that the upper soil layer of grassland had the largest amounts of plant-available soil P due to both recycling of plant residues and fertilizer application. This results in a very variable vertical distribution of plant-available P down the soil profile (Jobbágy and Jackson, 2001). Also, the upper soil layer had greater root densities than deeper layers. As a consequence, the 0–5 cm layer of soil is the main source of P for plants. However there is no doubt that grassland swards acquire part of their P from deeper layers, especially because the upper layer is often dry. Currently, knowledge of the relative contribution of different soil layers to grass nutrition is weak and so we cannot improve our calculation of P balance.

Other assumptions made may also be queried. The plant-available soil P was assumed to be governed only by the diffusion of P ions at the solid-to-solution interface of soil; several other mechanisms (Hinsinger, 1998) such as mineralization of P, the excretion of protons and organic compounds that can dissolve P minerals, can also occur in the vicinity of roots (Hinsinger, 1998). They can help replenish the soil solution and participate in P uptake, which would necessitate accounting for them in the assessment of plant-available soil P. However, the amount of their contribution to plant nutrition is still unknown, so additional corrections are not yet possible.

5. Conclusions

Results of field experiments as well as a batch study show that the two grassland soils display very different abilities as regards both their short- and long-term phosphorus supply. The data confirm that the Freundlich kinetic equation is able to accurately account for both time and C_p effects on the

dynamics of the gross transfer of P ions at the soil/solution interface. Its parameterization allows us to calculate the P supply capacities for C_p and t values representative of the functioning of the soil–plant system. Using a mass balance equation, we calculate the change in C_p corresponding to the output of 1 kg of P per year. This value did not differ significantly from the observed change in C_p in the field experiment on the Luvisol. Nevertheless, a difference was observed for the Brunisol between the changes in C_p determined from field or batch studies, which was difficult to explain. Among several assumptions, it is likely that the loss of P from the 0–5 cm layer by preferential flow of P is an important one. Also, we have to make progress in the calculation of the annual P balance.

Finally, this study showed that the proposed approach is a promising tool to predict the long-term dynamics of P in grassland soils and to simulate different agronomic scenarios. Such a model developed in the laboratory can help to evaluate the long-term P resilience, which is an obstacle to the restoration of grasslands for nature conservation areas, in a less time-consuming manner than long-term field experiments.

Acknowledgements

This work was supported by French Ministry of Foreign Affairs (MAE) and Romanian Ministry of Education and Research through the Brancuși project (08575XE) and by the European Commission through the VISTA project (EVK2-CT-2002-00168).

References

- Abbot, L.K., Murphy, D.V., 2003. What is soil biological fertility? In: Abbot, L.K., Murphy, D.V. (Eds.), *Soil biological fertility. A key to sustainable land use in agriculture*. Kluwer, Dordrecht, pp. 1–15.
- Aerts, R., Chapin, F.S., 2000. The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns. *Adv. Ecol. Res.* 30, 2–67.
- Afnor, 1994. *Qualité des sols*, vol. 1, Recueil de normes. Afnor, La Défense, Paris.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith M., 1998. *Crop evapotranspiration, Guidelines for computing crop water requirements*. FAO Irrigation and Drainage Paper 56 Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Rome.
- Barber, S.A., 1984. *Soil Nutrient Bioavailability. A Mechanistic Approach*. Wiley, New York.
- Barrow, N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29, 447–462.
- Barrow, N.J., 1979. The description of desorption of phosphate from soil. *J. Soil Sci.* 30, 259–270.
- Barrow, N.J., 1989. Suitability of sorption–desorption models to stimulate partitioning and movement of ions in soil. In: Bar-Yosef, B., Barrow, N.J., Goldshmid, J. (Eds.), *Inorganic Contaminants in the Vadose Zone*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 18–32.
- Boniface, R., Trocmé, S., 1988. Enseignements fournis par des essais de longue durée sur la fumure phosphatée et potassique. Essais sur la fumure phosphatée. In: INRA (Ed.), *Phosphore et potassium dans les*

- relations sol-plante: conséquences sur la fertilisation. INRA, Paris, pp. 279–401.
- Brookes, P.C., Heckrath, G., De Smet, J., Hofman, G., Vanderdeelen, J., 1997. Losses of phosphorus in drainage water. In: Tunney, H., Carton, O.T., Brookes, P.C., Johnston, A.E. (Eds.), *Phosphorus Loss From Soil to Water*. Cab International, Wallingford, pp. 253–271.
- Brown, D., 1954. Methods of surveying and managing vegetation. Bulletin of Commonwealth Bureau of Pastures and Crops, vol. 42. Farmham Royal, p. 233.
- Chardon, W.J., Blaauw, D., 1998. Kinetic Freundlich equation applied to soils with high residual phosphorus content. *Soil Sci.* 169, 30–35.
- Critchley, C.N.R., Chambers, B.J., Fowbert, J.A., Bhogal, A., Rose, S.C., Sanderson, R.A., 2002. Plant species richness, functional type and soil properties of grasslands and allied vegetations in English environmentally sensitive areas. *Grass Forage Sci.* 57, 82–92.
- Ehlert, P., Morel, C., Fotyma, M., Destain, J.P., 2003. Potential role of phosphate buffering capacity of soils in fertilizer management strategies fitted to environmental goals. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 409–415.
- Ekhholm, P., Turtola, E., Grönroos, J., Seuri, P., Ylivainio, K., 2005. Phosphorus loss from different farming systems estimated from soil surface phosphorus balance. *Agric. Ecosyst. Environ.* 11, 266–278.
- Fardeau, J.C., 1981. Cinétiques de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols. Thèse de Doctorat d'Etat. Université Pierre et Marie Curie. Paris 6.
- Fardeau, J.C., Jappé, J., 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes: extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. *C.R. Acad. Sci., Paris* 280 (série D), 1861–1864.
- Fardeau, J.C., Morel, C., Boniface, R., 1988. Phosphore assimilable des sols. Quelle méthode choisir en analyse de routine. *Agronomie* 8, 577–584.
- Frossard, E., Fardeau, J.C., Brossard, M., Morel, J.L., 1994. Soil isotopically exchangeable phosphorus: a comparison between E and L values. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 846–851.
- Gallet, A., Flisch, R., Ryser, J.-P., Frossard, E., Sinaj, S., 2003. Effect of phosphate fertilization on crop yield and soil phosphorus status. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 568–578.
- Gourley, C.J.P., Melland, A.R., Peverill, K.I., Strickland, P., Awty, I., Scott, J.M., 2005. Fertiliser response and soil test calibrations for grazed pastures in Australia. In: *Proceedings of the XXth International Grassland Congress*, Dublin, p. 861.
- Hamon, R.E., Bertrand, I., McLaughlin, M.J., 2002. Use and abuse of isotopic exchange data in soil chemistry. *Aust. J. Soil Res.* 40, 1371–1381.
- Haygarth, P.M., Jarvis, S.C., 1999. Transfer of phosphorus from agricultural soils. *Adv. Agron.* 66, 195–249.
- Haygarth, P.M., Chapman, P.J., Jarvis, S.C., Smith, R.V., 1998. Phosphorus budgets for two contrasting farming systems in the UK. *Soil Use Manage.* 14, 160–167.
- Headley, M.J., Mortvedt, J.J., Bolan, N.S., Syers, J.K., 1995. Phosphorus fertility management in agroecosystems. In: Tiessen, H. (Ed.), *Phosphorus in the Global Environment*. Wiley, Chichester, pp. 59–92.
- Hinsinger, P., 1998. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.* 74, 64–97.
- Hooda, P.S., Truesdale, V.W., Edwards, A.C., Withers, P.J.A., Aitken, M.N., Miller, A., Rendell, A.R., 2001. Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications. *Adv. Environ. Res.* 5, 13–21.
- Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2001. The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* 53, 51–77.
- Koopmans, G.F., 2004. Characterization, Desorption, and Mining of Phosphorus in Noncalcareous Sandy Soils. Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, p. 168.
- Kvarnström, E., Morel, C., Krogstad, T., 2004. Plant-availability of phosphorus in filter substrates derived from small-scale wastewater treatment systems. *Ecol. Eng.* 22, 1–15.
- Marriot, C.A., Fothergill, M., Jeangros, B., Scotton, M., Louault, F., 2004. Long term impacts of extensification of grassland management on biodiversity and productivity in upland areas. *Eur. J. Agron.* 24, 447–462.
- McCrea, A.R., Trueman, I.C., Fullen, M.A., 2004. Factors relating to soil fertility and species diversity in both semi-natural and created meadows in the West Midlands of England. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 335–348.
- McKeague, J.A., Day, J.H., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46, 13–22.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Miner.* 5, 317–327.
- Morel, C., 2001. The effects of soil solution P and time on the transfer of phosphate ions in soil from the IMPHOS European network. In: Johnston, A.E., Ehlert, P.A.I., Kueke, M., Amar, B., Jaggard, K.W., Morel, C. (Eds.), *The Effect of Phosphate Fertilizer Management Strategies on Soil Phosphorus Status and Crop Yields in Some European Countries*. Actes Editions, Rabat, Maroc.
- Morel, C., 2002. Caractérisation de la phytodisponibilité du Phosphore du sol par la modélisation du transfert des ions phosphates entre le sol et la solution. Mémoire d'HDR, INPL Nancy, p. 80.
- Morel, C., Tiessen, H., Moir, J.O., Stewart, J.W.B., 1994. Phosphorus transformations and availability under cropping and fertilization assessed by isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1439–1445.
- Morel, C., Tunney, H., Plénet, D., Pellerin, S., 2000. Transfer of phosphate ion between soil and solution. Perspectives in soil testing. *J. Environ. Qual.* 29, 50–59.
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- Némery, J., Garnier, J., Morel, C., 2004. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry* 72, 35–66.
- Olde Venterink, H., van der Vliet, R.E., Wassen, M.J., 2001. Nutrient limitation along a productivity gradient in wet meadows. *Plant Soil* 234, 171–179.
- Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S., Dean, L.A., 1954. Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. *Circ. USDA* 939, 1–19.
- Orsini, L., Rémy, J.C., 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. AFES* 4, 269–279.
- Philipp, A., Huguenin-Elie, O., Sinaj, S., Flisch, R., Gago, R., Stutz, C., Kessler, W., 2004. Long-term relationships between phosphorus fertilisation, soil phosphorus status and the productivity of a permanent meadow. In: *Proceedings of the 20th General Meeting of the European Grassland Federation (EGF), Luzern, Grassland Science on Land Use Systems in Grassland Dominated Regions*, vol. 9, Europe, pp. 681–683.
- SAS Institute Inc., 1995. SAS/STAT Version 6.11. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Saxton, K.E., Rawls, W.J., Romberger, J.S., Papendick, R.I., 1986. Estimating generalized soil water characteristics from texture. *Trans. Am. Soc. Agri. Eng.* 50 (4), 1031–1035.
- Schneider, A., Morel, C., 2000. Relationship between the isotopically exchangeable and resin-extractable phosphate of deficient to heavily fertilized soil. *Eur. J. Soil Sci.* 51, 709–715.
- Schneider, A., Mollier, A., Morel, C., 2003. Modeling the kinetics of the solution phosphate concentration during sorption and desorption experiments. *Soil Sci.* 168, 627–636.
- Toor, G.S., Condron, B.J., Cade-Menun, B.J., Di, H.J., Cameron, K.C., 2005. Preferential phosphorus leaching from an irrigated grassland soil. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 155–167.

- Torrent, J., 1997. Interactions between phosphate and iron oxide. *Adv. Geocol.* 30, 321–344.
- Tunney, H., Breeuwisma, A., Withers, P.J.A., Ehlert, P., 1997. Phosphorus fertilizer strategies: present and future. In: Tunney, H., Carton, O.T., Books, P.C., Johnston, A.E. (Eds.), *Phosphorus Loss from Soil to Water*. CAB International, pp. 177–203.
- van Veldhoven, P.P., Mannaerts, G.P., 1987. Inorganic and organic phosphate measurements in the nanomolar range. *Anal. Biochem.* 161, 45–48.
- Walker, K.J., Stevens, P.A., Stevens, D.P., Owen, J., Manchester, S.J., Pywell, R.F., 2004. The restoration of species-rich lowland grassland on land formerly managed for intensive agriculture in the UK. *Biol. Conserv.* 119, 1–18.