

EFFET DES CARACTÉRISTIQUES PÉDOLOGIQUES ET DES PRATIQUES AGRICOLES
SUR LA DISPONIBILITÉ DU PHOSPHORE DANS LES SOLS DE WALLONIE



Malorie RENNESON

COMMUNAUTÉ FRANÇAISE DE BELGIQUE
UNIVERSITÉ DE LIÈGE – GEMBLoux AGRO-BIO TECH

**EFFET DES CARACTERISTIQUES PEDOLOGIQUES
ET DES PRATIQUES AGRICOLES
SUR LA DISPONIBILITE DU PHOSPHORE
DANS LES SOLS DE WALLONIE**

Malorie RENNESON

Essai présenté en vue de l'obtention du grade de docteur en sciences
agronomiques et ingénierie biologique

Promoteurs : Colinet Gilles et Dufey Joseph

Année civile: 2018

Copyright. Aux termes de la loi belge du 30 juin 1994, sur le droit d'auteur et les droits voisins, seul l'auteur a le droit de reproduire partiellement ou complètement cet ouvrage de quelque façon et forme que ce soit ou d'en autoriser la reproduction partielle ou complète de quelque manière et sous quelque forme que ce soit. Toute photocopie ou reproduction sous autre forme est donc faite en violation de la dite loi et des modifications ultérieures.



FNRS –FRIA. Ce projet de recherche a été financé partiellement par le Fonds pour la formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture, fonds associé au Fond National de la Recherche Scientifique.



Les recherches ont été organisées sur le site de l'Université de Liège - Gembloux Agro-Bio Tech, au sein du département BIOSE

Résumé et abstract

Résumé

Elément essentiel à la croissance des plantes, le phosphore (P) fait cependant parler de lui ces dernières années d'une part pour la diminution des ressources minérales et d'autre part pour les problèmes environnementaux qu'il peut engendrer. Depuis plusieurs années, les études scientifiques se concentrent sur le fait de trouver d'autres sources de P et des moyens de rendre cet élément plus disponible dans le sol. Cependant, une meilleure valorisation du P dans le sol passe inévitablement par une meilleure connaissance des stocks présents dans les sols de Wallonie mais également une meilleure identification des facteurs gouvernant sa mobilité pour les plantes et l'environnement. La thèse se sera concentrée sur cette problématique de connaître de manière plus approfondie le P dans les sols de Wallonie et l'impact des pratiques agricoles et l'évaluation des indicateurs utilisés.

Une première partie a permis de caractériser l'influence du fond géochimique et des pratiques agricoles sur les stocks du P du sol et sa mobilité. Des groupes de sols ayant des comportements homogènes et spécifiques ont pu être définis. Cette étude a permis de caractériser la signature géopédochimique des principaux matériaux parentaux de Wallonie ainsi que l'influence de l'occupation du sol. La gestion du P devrait ainsi être réfléchi sur base de ces groupes. Des équations de régression ont été définies et permettent d'estimer notamment le P total, paramètre souvent mal connu et rarement analysé. Dans un second temps, l'influence des apports organiques et minéraux sur la mobilité du P a été évaluée à court terme en conditions contrôlées mais également à long terme grâce à des parcelles d'essai de longue durée. Elle a permis de mettre en évidence un effet comparable de ces différents apports dans les sols limoneux ainsi que le potentiel des matières organiques dans la fertilisation phosphatée. La dynamique de libération du P a également pu être mise en évidence. Dans la seconde partie, un point sur les indicateurs agronomiques et environnementaux utilisables en Région wallonne a été réalisé. L'efficacité de l'indicateur du P disponible utilisé actuellement comme indicateur agronomique dans les sols de Wallonie a été démontrée. Cet indicateur présente en effet un ratio avantages/inconvénients intéressant. De plus, il est particulièrement bien corrélé au taux de saturation en phosphore, indicateur environnemental du risque de perte en P vers l'environnement. Développé dans des sols sableux acides, le taux de saturation en P est également utilisable en Région wallonne, mais à condition d'être préalablement adapté au contexte pédologique de la Wallonie.

En conclusion, il est primordial que la gestion du P ne soit pas uniforme sur l'ensemble du territoire wallon au vu des différences importantes entre les régions. De plus, des réflexions doivent être menées pour maximiser la valorisation des matières organiques apportées et réfléchir à une meilleure valorisation du P organique du sol pourtant non négligeable dans certains sols.

Abstract

Essential element for plant growth, phosphorus (P) is also a problematic element, due to the limitation of mineral resources but also the environmental problems which can be caused, as eutrophication. For several years, scientific studies have focused on finding other sources of P and making this element more available for plants. However, improving the bioavailability of P involves a better knowledge of the stocks present in Walloon soils but also a better identification of factors governing its mobility for plants and the environment. This thesis focused on knowing P content and behaviour in Walloon soils and the impact of agricultural practices but also evaluating the P indicators.

The first part of the thesis characterized the geochemical background and agricultural practices on soil P stocks and its mobility. Homogeneous and specific groups of soils have been defined. It permitted to characterize the geopedochemical signature of the main Walloon parent materials as well as the influence of the land use. P management should be reflected on the basis of these soil groups. Regression equations have been defined to estimate soil total P, a parameter that is rarely analyzed but necessary. In a second step, the influence of organic and inorganic inputs on the mobility of P was evaluated in the short-term under controlled conditions but also in the long-term thanks to experimental plots. A comparable effect of these different inputs has been observed in silty soils and the potentiality of organic matter in phosphate fertilization demonstrated. Moreover, it permitted to observe release kinetics of P in these soils. Finally, agricultural and environmental indicators that can be used in the Walloon Region have been evaluated according a lot of parameters. The efficiency of the available P indicator currently used as an agronomic indicator in Walloon soils has been demonstrated. This indicator has a good benefit / disadvantage ratio. In addition, it is well correlated with the degree of phosphorus saturation, an environmental indicator expressing the risk of P loss to the environment. Developed in acidic sandy soils, this indicator can also be used in the Walloon soils, but only after adaptations to the Walloon pedological context.

To conclude, in view of the important differences between the geopedological regions, it is essential to take into account these specificities in the management of the P in the Walloon territory. In addition, reflections must be carried out to improve the use of organic matters and better enhance soil organic P, which is important in some soils.

Remerciements

Bien que le proverbe dise « tout arrive à qui sait attendre », je dirais plutôt que tout arrive à qui sait se montrer persévérant et tenace. Les nombreux obstacles auraient pu me faire abandonner mais mon acharnement et ma patience auront eu le dessus et m'auront permis de terminer cette thèse. Celle-ci aura d'ailleurs fortement évolué et muri au fil des ans, notamment grâce à l'expérience acquise dans le domaine. Cependant, cela n'aurait pas été possible sans l'aide et les encouragements de nombreuses personnes. Avant de rendre compte du travail scientifique effectué durant ces 9 dernières années, je tiens à remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Cette liste est loin d'être exhaustive et je tiens à m'excuser pour les personnes que j'aurais oublié de citer.

Merci à mon promoteur, Gilles Colinet, pour sa patience, sa rigueur scientifique, les nombreuses discussions et relectures mais aussi son humour et sa bonne humeur. Merci d'avoir cru en moi jusqu'au bout et de m'avoir fait évoluer tant professionnellement que personnellement au cours de ces nombreuses années de collaboration.

Merci aux différents membres de mon comité de thèse et de mon jury. Monsieur Dufey pour ses nombreux conseils très précieux en physico-chimie des sols depuis le début de la thèse. Monsieur Mahy pour avoir réussi à remettre les objectifs en question en fonction du temps imparti pour la thèse. Monsieur Cornélis qui malgré son arrivée plus tardive dans le projet a su m'aiguiller intelligemment et avec qui j'ai eu l'occasion d'avoir de nombreuses discussions. Monsieur Marcoen pour ses conseils pratiques. Messieurs Destain et Bodson pour leurs réflexions agronomiques toujours très pertinentes et terre à terre.

Merci à tous mes collègues ou anciens collègues dont certaines et certains sont passés par là également... Merci Amandine pour toutes les franches rigolades durant ces nombreuses années et l'amitié qui en sera née. Merci Florent pour tous tes coups de gueule et les longues discussions que l'on a pu avoir, parfois autour d'un verre. Merci Valérie pour tous tes conseils et tout ce que tu m'as appris à la faculté mais également après. Merci Sébastien pour tous ces bons moments passés dans le bureau ou en dehors. Merci Françoise, notre maman du labo pour tes conseils bien sûr mais également ton écoute attentive. Merci Christophe pour tous ces team-buildings à l'AG ou ces réflexions sur l'avenir de l'agriculture en pause café. Merci Billo pour ton humour et ta bonne humeur. Merci Xavier pour tes conseils en pédologie qui s'éternisaient parfois un peu... Merci Sophie et Marie pour nos discussions de filles... Merci Briec, Jonas, Aricia et tous les autres pour tous les super moments passés durant ces dernières années qui ont contribué à maintenir ma motivation à flot.

Cette thèse a également évolué avec mon expérience professionnelle. Je tiens également à remercier mes collègues de REQUASUD qui ont contribué à la réflexion scientifique autour de la fertilisation phosphatée mais également pour leur soutien moral. Merci Florence et Marlène pour toutes nos discussions, notamment lors du voyage à Berlin dont on se souviendra. Merci Viviane pour tes conseils statistiques. Merci Marie-Julie, Thibaut, Céline, Elena mais également tous les

autres membres des laboratoires provinciaux pour ces échanges fructueux qui perdurent encore actuellement.

Ce travail a aussi été un travail d'équipe, notamment via les TFistes, Thomas, Guillaume et Cyrielle, qui ont contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Mais rien n'aurait été possible sans le soutien de ma famille et de mes amis.

Jérémie, je t'empêchais déjà de regarder les matchs de foot durant mon travail de fin d'études et il aura fallu que cela continue durant ma thèse. Tu ne savais pas à quoi tu t'engageais quand tu me sermonnais comme quoi je devais finir ma thèse sinon je le regretterais un jour... Toi qui croyais que j'allais me débarrasser de cela rapidement et profiter de notre vie de famille, tu ne t'imaginais pas le chemin qu'il me restait à parcourir. Merci pour ta patience et ta compréhension. Tu as « quasiment » autant souffert que moi durant cette thèse. Mais heureusement que tu étais là pour me donner des coups de pieds pour que j'avance. Sans toi, je n'y serais jamais arrivée et je ne serais pas celle que je suis aujourd'hui. Merci à mes parents et à ma sœur qui sont régulièrement venus m'aider à la maison pour me libérer du temps afin que je puisse travailler sur ma thèse.

Merci à mes amis pour m'avoir permis de me vider la tête, que ce soit autour d'un verre ou dans de longues discussions dans les moments de découragements. Je ne vais pas vous citer personnellement car je sais que j'en oublierais beaucoup mais la liste est longue dans mon cœur.

Et surtout merci à mon petit bonhomme, Augustin, qui aura souvent vu sa maman sacrifier les calins, la lecture du soir ou encore les ballades en famille pour « travailler ». J'ai toujours tout fait pour te préserver mais je suis sûre que tu seras ravi de retrouver ta maman à temps plein, ou plutôt à mi-temps puisque je devrai d'ici peu partager mon temps entre mes 2 petits amours.

Table des matières

Résumé et abstract -----	6
Résumé-----	7
Abstract-----	8
Remerciements -----	9
Liste des figures -----	17
Liste des tableaux -----	21
1 Introduction générale -----	26
1. Le phosphore : une ressource limitée-----	27
2. Le phosphore : cause d'eutrophisation des cours d'eau-----	31
3. Le phosphore dans les systèmes sols-plantes : le cycle biogéochimique-----	34
3.1. Le rôle du phosphore pour les organismes vivants-----	34
3.2. Caractéristiques du cycle du phosphore-----	34
3.2.1. Fonctionnement du cycle biogéochimique du phosphore-----	34
3.2.2. Formes du phosphore dans le sol-----	36
3.2.3. Evaluation de la fraction biodisponible du phosphore du sol-----	38
4. Le phosphore dans les sols en Wallonie-----	39
5. Politiques actuelles en matière de gestion du phosphore-----	42
6. Références Bibliographiques-----	46
2 Questions de recherche -----	50
1. Introduction-----	51
2. Objectifs et organisation de la thèse-----	53
3. Références bibliographiques-----	53
Première partie -----	55
<i>Influence des propriétés édaphiques et des pratiques agricoles sur les formes du phosphore et sa disponibilité dans les sols</i> -----	55
3 Méthodologie d'échantillonnage -----	57
Méthodologie de constitution d'une collection d'échantillons de sols en relation avec les principaux matériaux parentaux en Wallonie (Belgique méridionale) -----	58
1. Introduction et objectifs-----	58
2. Méthodologie-----	59
2.1. Sélection des matériaux parentaux-----	59
2.2. Détermination des zones d'échantillonnage-----	60
2.3. Choix des types de sols échantillonnés-----	61
2.4. Localisation des sites de prélèvement-----	61
2.5. Prélèvement des échantillons-----	62
2.6. Analyse en laboratoire-----	63
3. Discussion-----	63
3.1. Matériaux parentaux-----	63
3.2. Types de sols échantillonnés-----	70
3.3. Horizons prélevés-----	73
4. Perspectives-----	74

4.1.	Exploitation de la collection -----	74
4.2.	Extension de la collection -----	75
5.	Conclusions -----	77
6.	Remerciements -----	78
7.	Abréviations -----	78
8.	Bibliographie -----	78
4	<i>Effets des matériaux parentaux et des pratiques agricoles sur le statut des sols en phosphore -----</i>	80
	Relationships between the P status of surface and deep horizons of agricultural soils under various cropping systems and for different soil types: a case study in Belgium -----	81
1.	Introduction -----	81
2.	Material and methods -----	83
2.1.	Study Area and Soil Sampling -----	83
2.2.	Chemical analyses -----	85
2.3.	Statistical Analyses -----	85
3.	Results and discussion -----	86
3.1.	Soil properties and phosphorus content -----	86
3.2.	Influence of parent materials and land use -----	93
3.3.	Comparison between surface and deep P content -----	95
3.4.	Impact on phosphorus availability -----	96
4.	Conclusion -----	97
5.	Acknowledgements -----	98
6.	References -----	98
5	<i>Prédiction des stocks de P dans les sols agricoles -----</i>	101
	Assesment of soil phosphorus stocks according to soil properties -----	102
1.	Introduction -----	102
2.	Material and methods -----	104
2.1.	Soil sampling -----	104
2.2.	Soil analysis -----	104
2.3.	Statistical analyses and defining predictive models -----	105
2.4.	Model validation -----	106
3.	Results -----	107
3.1.	Soil characterization -----	107
3.2.	Prediction of P contents with empiric models -----	108
3.3.	Prediction of P _{tot} according to soil groups -----	110
3.4.	Prediction of P _{tot} according to natural and anthropic P contents -----	111
3.5.	Validity of the pedotransfer functions -----	112
4.	Discussion -----	115
5.	Conclusions -----	117
6.	Acknowledgements -----	118
7.	References -----	119
	<i>Deuxième partie -----</i>	121

<i>Influence de la fertilisation sur la disponibilité du phosphore</i> -----	121
6 <i>Effets de la fertilisation sur le statut du P</i> -----	123
Effets à court terme de la fertilisation sur la disponibilité du phosphore ----	124
1. Introduction -----	124
2. Matériels et méthodes-----	124
2.1. Incubation des sols -----	124
2.2. Caractérisation des sols et des engrais-----	125
2.3. Analyses de sol et d’engrais-----	125
2.4. Analyses statistiques-----	126
3. Résultats-----	126
3.1. Caractérisation des sols utilisés dans l’expérimentation-----	126
3.2. Effet du temps sur la fixation du phosphore et sa disponibilité-----	127
3.3. Influence de la richesse du sol sur le comportement des apports-----	129
3.4. Influence du type d’engrais -----	129
3.5. Formes du P -----	131
4. Discussion -----	132
5. Conclusion et perspectives -----	133
6. Références bibliographiques-----	134
Rôle des matières organiques dans le devenir du phosphore dans les agrosystèmes -----	137
1. Introduction -----	137
2. Stocks et formes de phosphore organique dans les sols -----	138
3. Influence des matériaux parentaux -----	139
4. Influence de l’occupation du sol -----	141
5. Influence de la fertilisation organique à long terme-----	145
6. Conclusion et recommandations de gestion-----	148
7. Remerciements-----	149
8. Références bibliographiques-----	150
<i>Troisième partie</i> -----	154
<i>Evaluation des indicateurs agronomiques et environnementaux du phosphore</i> -----	154
7 <i>Indicateurs agronomiques et environnementaux du phosphore</i> ---	156
Indicators of phosphorus status in soils: significance and relevance for crop soils in Southern Belgium - A review -----	157
1. Introduction -----	157
2. Main method classes for P characterization in soil -----	158
3. Chemical extractions -----	159
3.1. Single extractions of P content-----	159
3.2. Sequential extractions-----	165
3.3. Degree of P Saturation -----	167
3.4. Agronomic and environmental thresholds-----	167
4. Anion exchange resins and diffusive gradients in thin films (DGT) -----	168
5. Biological extractions-----	169

6.	Isotopic methods-----	170
7.	Complex models-----	171
7.1.	P indices for risk of P loss-----	171
7.2.	Modelling of P loss -----	172
8.	Evaluation of different indicators -----	172
9.	Which indicators can be used in Southern Belgium (Wallonia)?-----	179
10.	Conclusions-----	180
11.	References-----	181
8	<i>Le taux de saturation en phosphore des sols -----</i>	187
	Degree of phosphorus saturation in agricultural loamy soils with a near-neutral pH -----	188
1.	Introduction -----	188
2.	Materials and methods-----	190
2.1.	Study area and soil sampling -----	190
2.2.	Chemical characterization-----	191
2.3.	Phosphorus fixation capacity (PSC)-----	192
2.4.	Statistical analyses -----	193
3.	Results -----	193
3.1.	Soil characteristics and P content -----	193
3.2.	Relationships among variables-----	196
3.3.	DPS estimation -----	197
4.	Discussion -----	200
4.1.	Which approach should be used for estimating P sorption? -----	200
4.2.	Which relationship can be observed between DPS and classical indicators of fertility status and environmental risk? -----	202
5.	Conclusions-----	204
6.	Supporting Information -----	204
7.	Acknowledgements -----	205
8.	References-----	205
9	<i>Discussion générale-----</i>	209
10.	<i>Conclusion générale et perspectives-----</i>	221

Liste des figures

FIGURE 1-1 - LIVRAISON EN KG D'ÉLÉMENTS NUTRITIFS PAR SURFACE FERTILISABLE EN FRANCE (SOURCE : AGRESTE).	28
FIGURE 1-2 - CONSOMMATION DES ENGRAIS PHOSPHATÉS EN FRANCE (EVEILLARD, 2009).....	28
FIGURE 1-3 - CARTE DU POTENTIEL DE RÉTENTION EN P DES SOLS À L'ÉCHELLE MONDIALE (SOIL MAP AND SOIL CLIMATE MAP, USDA-NRCS, SOIL SCIENCE DIVISION, WORLD SOIL RESOURCES, WASHINGTON D.C.).	29
FIGURE 1-4 - CARTE DES GISEMENTS PHOSPHATÉS DANS LE MONDE (WWW.FAO.ORG).	30
FIGURE 1-5 - STATISTIQUES DU REJET DE P DANS LE SOUS-BASSIN HYDROGRAPHIQUE DE LA MEUSE (DONNÉES ISSUES DE L'EEW, 2008).	32
FIGURE 1-6 - CYCLE GÉNÉRAL DU PHOSPHORE (D'APRÈS PELLERIN <i>ET AL.</i> , 2005).	35
FIGURE 1-7 - DYNAMIQUE DU PHOSPHORE DANS LES CULTURES (D'APRÈS OBERSON <i>ET AL.</i> , 2011 CITÉ PAR PIERYNSKI <i>ET AL.</i> , 2005).	37
FIGURE 1-8 - FORMES DES ORTHOPHOSPHATES EN FONCTION DU PH (LINDSAY ET VLEK, 1977).	39
FIGURE 1-9 - TENEUR EN P DISPONIBLE PRÉSENT LES SOLS DE CULTURE EUROPÉENS (ISSUES DE TOTH <i>ET AL.</i> , 2014 ET BASÉES SUR LES DONNÉES DE LA BASE DE DONNÉES LUCAS).....	40
FIGURE 1-10 - CARTE DU P DISPONIBLE EN WALLONIE ISSUE DE LA BASE DE DONNÉE DE REQUASUD POUR LE PÉRIODE 2004-2008 (GENOT <i>ET AL.</i> , 2011).	41
FIGURE 2-1 - STOCKS ET FLUX DE P À L'ÉCHELLE GLOBALE (PEÑUELAS <i>ET AL.</i> , 2013).....	51
FIGURE 2-2 - FERMETURE DU CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU P PAR LA RÉCUPÉRATION DU P DES EFFLUENTS DES ACTIVITÉS HUMAINES (DESMIDT <i>ET AL.</i> , 2015).....	52
FIGURE 3-1 - LOCALISATION DES ZONES D'ÉCHANTILLONNAGE (ZE) ET DES SITES DE PRÉLÈVEMENT POUR LES 12 MATÉRIAUX PARENTAUX SÉLECTIONNÉS EN WALLONIE.	62
FIGURE 3-2 - DIFFÉRENCE ENTRE LES DÉLIMITATIONS DES RÉGIONS AGRICOLES ET DES UNITÉS DE L'ESPACE RURAL – CAS DE LA RÉGION HERBAGÈRE LIÉGEOISE. DIFFERENCE BETWEEN THE DELIMITATIONS OF THE AGRICULTURAL REGIONS AND THE UNIT OF RURAL SPACE – THE “RÉGION HERBAGÈRE LIÈGE	64
FIGURE 3-3 - LOCALISATION DANS LE DIAGRAMME BELGE DES TEXTURES DES ÉCHANTILLONS ANALYSÉS LOCALIZATION OF THE ANALYSED PARENT MATERIALS IN THE BELGIAN TEXTURE DIAGRAM.	68
FIGURE 3-4 - LOCALISATION DANS LE DIAGRAMME BELGE DES TEXTURES DES ÉCHANTILLONS D'AARDEWERK - LOCALIZATION OF THE AARDEWERK SAMPLES IN THE BELGIAN TEXTURE DIAGRAM.	69
FIGURE 3-5 - ERREUR RELATIVE D'ESTIMATION DE LA TENEUR MOYENNE EN ARGILE POUR LES 12 MATÉRIAUX PARENTAUX ÉTUDIÉS EN FONCTION DE L'INTENSITÉ D'ÉCHANTILLONNAGE.	76
FIGURE 4-1 - STUDY AREA AND SAMPLING LOCATIONS IN WALLONIA AND EUROPE.	84
FIGURE 4-2 - PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS OF TOPSOIL CHARACTERISTICS (pH_{WATER} , pH_{KCl} , LOAM, SAND, CLAY, Ca_{TOT} , Al_{TOT} , Fe_{TOT} , TOC AND CEC) AND P FORMS (AVAILABLE, TOTAL, ORGANIC AND INORGANIC). POSITIONS INDICATE THE CORRELATIONS WITH THE FIRST TWO AXES. Al_{OX} AND Fe_{OX} ARE RESPECTIVELY OXALATE-EXTRACTABLE AL AND FE CONTENTS. TOC AND CEC ARE RESPECTIVELY TOTAL ORGANIC CARBON AND CEC. PERCENTAGE VALUE IN BRACKETS IS THE PROPORTION OF THE TOTAL VARIANCE ACCOUNTED BY EACH PRINCIPAL COMPONENT.	88
FIGURE 4-3 - P_{TOT} CONTENT ACCORDING TO PARENT MATERIALS AND ITS DISTRIBUTION IN INORGANIC AND ORGANIC P IN THE SURFACE HORIZON.	93
FIGURE 4-4 - DIFFERENCE IN P_{TOT} , P_{INORG} AND P_{ORG} MEANS BETWEEN LAND USE TYPES AND PERMANENT CROPLAND BEFORE TAKING INTO ACCOUNT THE PARENT MATERIAL INFLUENCE. ANOVA.	95
FIGURE 4-5 - DIFFERENCES BETWEEN SURFACE P_{TOT} AND DEEP P_{TOT} ACCORDING TO PARENT MATERIALS.....	96
FIGURE 5-1 - CALIBRATION SOIL SAMPLES IN THE BELGIAN TEXTURAL TRIANGLE. THE SQUARE REPRESENT THE CALIBRATION DATASET AND THE POINTS THE VALIDATION DATASET.	107

FIGURE 5-2 - REGRESSION EMPIRIC LINES OF MEASURED VERSUS PREDICTED P_{TOT} VALUES (MG KG ⁻¹ DRY SOIL) ACCORDING TO GROUPS OF SOILS (A) OR GLOBALLY (B).....	113
FIGURE 5-3 - REGRESSION MECANISTIC LINES OF MEASURED VERSUS PREDICTED P_{TOT} VALUES (MG KG ⁻¹ DRY SOIL) ACCORDING TO GROUPS OF SOILS (A) OR GLOBALLY (B).....	113
FIGURE 6-1 - EVOLUTION DES TENEURS EN P DISPONIBLE AU COURS DU TEMPS EN FONCTION DE LA MODALITÉ DANS LE SOL 1.....	128
FIGURE 6-2 - EVOLUTION DES TENEURS EN P DISPONIBLE AU COURS DU TEMPS EN FONCTION DE LA MODALITÉ DANS LE SOL 2.....	128
FIGURE 6-3 - EVOLUTION DES TENEURS EN P DISPONIBLE APRÈS 120 JOURS.....	130
FIGURE 6-4 - EVOLUTION DES TENEURS EN P_{INORG} APRÈS 120 JOURS.....	130
FIGURE 6-5 - MODIFICATION DES DIFFÉRENTES FRACTIONS DU P AU SEIN DU SOL 1 APRÈS 60 JOURS D'INCUBATION.....	132
FIGURE 6-6 - MODIFICATION DES DIFFÉRENTES FRACTIONS DU P AU SEIN DU SOL 2 APRÈS 60 JOURS D'INCUBATION.....	132
FIGURE 6-7 - POURCENTAGE DE P_{ORG} PAR RAPPORT AU P TOTAL AU SEIN DE L'HORIZON DE SURFACE DANS LES PRINCIPAUX MATÉRIAUX PARENTAUX RENCONTRÉS EN RÉGION WALLONNE. LES LETTRES DIFFÉRENTES INDIQUENT DES MATÉRIAUX PARENTAUX SIGNIFICATIVEMENT DIFFÉRENTS. LES BARRES VERTICALES REPRÉSENTENT LES ÉCART-TYPES.....	141
FIGURE 6-8 - DIFFÉRENCE DE TENEURS EN P_{TOTAL} , P_{INORG} ET P_{ORG} EN FONCTION DE L'OCCUPATION DU SOL APRÈS AVOIR PRIS EN COMPTE L'INFLUENCE DES MATÉRIAUX PARENTAUX. ANOVA. ADAPTÉ DE RENNESON <i>ET AL.</i> , 2013.....	142
FIGURE 6-9 - SCHÉMA DE L'ÉCHANTILLONNAGE DE LA BANDE ENHERBÉE ET DE LA CULTURE (MOURY, 2014).....	143
FIGURE 6-10 - EVOLUTION DES TENEURS EN P TOTAL, ORGANIQUE ET MINÉRAL EN FONCTION DE LA DISTANCE (EN CM) AU SEIN DE LA CULTURE (À GAUCHE) OU DE LA BANDE ENHERBÉE (À DROITE).....	144
FIGURE 6-11 - EVOLUTION DES TENEURS EN $P_{AA-EDTA}$ EN FONCTION DE LA DISTANCE (EN CM) AU SEIN DE LA CULTURE (À GAUCHE) OU DE LA BANDE ENHERBÉE (À DROITE).....	145
FIGURE 6-12 - TENEURS EN $P_{AA-EDTA}$ AU SEIN DE PARCELLES D'ESSAI DE LONGUE DURÉE DU CRA-W AYANT SUBI 4 GESTIONS DIFFÉRENTES DES MATIÈRES ORGANIQUES. LES LETTRES INDIQUENT LES GROUPES MIS EN ÉVIDENCE PAR LE TEST DE FISCHER.....	147
FIGURE 6-13 - TENEURS EN P TOTAL, MINÉRAL ET ORGANIQUE AU SEIN DE PARCELLES D'ESSAI DE LONGUE DURÉE DU CRA-W AYANT SUBI 4 GESTIONS DIFFÉRENTES DES MATIÈRES ORGANIQUES.....	147
FIGURE 7-1 - CLASSIFICATION OF THE DIFFERENT INDICATORS OF P STATUS IN SOILS. CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTS INDICATEURS DU P DANS LES SOLS.....	159
FIGURE 7-2 - REPRESENTATION OF AGRONOMIC AND ENVIRONMENTAL THRESHOLDS DETERMINATION. REPRÉSENTATION DE LA DETERMINATION DES SEUILS AGRONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX.....	168
FIGURE 7-3 - COMPARTMENTAL REPRESENTATION OF THE AVAILABLE FORMS OF P EXTRACTED ACCORDING TO ISOTOPIC METHOD (ADAPTED FROM FARDEAU, 1993). REPRÉSENTATION COMPARTIMENTALE DES FORMES DU P DISPONIBLE EXTRAITES SELON LA MÉTHODE ISOTOPIQUE (ADAPTÉ DE FARDEAU, 1993).....	170
FIGURE 8-1 - MAP OF EUROPE AND WALLONIA (SOUTHERN BELGIUM) SHOWING THE LOCATIONS OF THE SIX FARMS FROM WHICH SOIL SAMPLES WERE COLLECTED (1-6).....	191
FIGURE 8-2 - RELATIONSHIP BETWEEN OXALATE-EXTRACTABLE PHOSPHORUS (P_{OX}) AND SOIL-TEST PHOSPHORUS ($P_{AA-EDTA}$) MEASURED IN THE LABORATORY.....	197
FIGURE 8-3 - RELATIONSHIP BETWEEN THE SUM OF OXALATE-EXTRACTABLE AL AND FE ($AL_{OX} + FE_{OX}$) AND MEASURED PHOSPHORUS SORPTION CAPACITY (PSC_M).....	198

FIGURE 8-4 - RELATIONSHIP BETWEEN THE PHOSPHORUS SORPTION CAPACITY (PSC) MEASURED BY THE ONE-POINT SHORT-TERM ISOTHERM AND PSC ESTIMATED BY EQUATION (5). THE DOTTED LINE REPRESENTS THE REGRESSION LINE, AND THE STRAIGHT LINE REPRESENTS THE 1:1 LINE..... 201

FIGURE 8-5 - RELATIONSHIP BETWEEN THE MEASURED P SORPTION CAPACITY (P_{SC_M}) AND THE RATIO BETWEEN AVAILABLE AND OXALATE-EXTRACTABLE PHOSPHORUS ($P_{AA-EDTA}/P_{ox}$) IN THE DIFFERENT FARMING SYSTEMS. 203

FIGURE 8-6 - DEGREE OF PHOSPHORUS SATURATION (DPS_M) ACCORDING TO FERTILITY CLASSES IN RELATION TO SOIL PHOSPHORUS ($P_{AA-EDTA}$) CONTENTS AND ACCORDING TO TEXTURE AND $PHKCl$. THE BOTTOM AND TOP LINES OF THE BOX INDICATE THE LOWER (25%) AND THE UPPER (75%) QUANTILES. THE CENTRAL LINE REPRESENTS THE MEDIAN VALUE. WHISKERS CORRESPOND TO THE EXTENT OF THE MINIMUM AND MAXIMUM DATA POINTS WITHIN 1.5 BOX HEIGHTS. ASTERISKS ARE OUTLIERS AND N INDICATES THE NUMBER OF SAMPLES IN EACH CATEGORY. 203

FIGURE 8-7 - RELATIONSHIP BETWEEN THE DEGREE OF PHOSPHORUS SATURATION (DPS_M) AND THE CONCENTRATION OF WATER-SOLUBLE PHOSPHORUS (P_w). THE POINTERS INDICATES P_w THRESHOLDS USED IN THE STUDY. 204

FIGURE 9-1 - EVOLUTION DES TENEURS EN P_{AL} DANS LES PARCELLES D'ESSAI DE LONGUE DURÉE DU CRA-W. 213

FIGURE 9-2 - TENEURS EN P_{TOT} , P_{INORG} ET P_{ORG} DANS LES PARCELLES D'ESSAIS DE LONGUE DURÉE DU CRA-W AYANT REÇUES DES APPORTS ÉQUIVALENTS DE P SOUS FORME ORGANIQUE ET MINÉRALE. 215

FIGURE 9-3 - TENEURS EN $P_{AA-EDTA}$ DANS LES PARCELLES D'ESSAIS DE LONGUE DURÉE DU CRA-W AYANT REÇUES DES APPORTS ÉQUIVALENTS DE P SOUS FORME ORGANIQUE ET MINÉRALE..... 215

FIGURE 9-4 - EVOLUTION DES TENEURS EN P TOTAL AVEC LA PROFONDEUR EN FONCTION DES APPORTS EN COMPARAISON AVEC UN SOL FORESTIER. 217

FIGURE 9-5 - REPRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS INDICATEURS DANS LE PREMIER PLAN FACTORIEL. DONNÉES ISSUES DES ANALYSES DES PARCELLES D'ESSAI DE LONGUE DURÉE DU CRA-W..... 219

Liste des tableaux

TABLEAU 1-1 - LÉGISLATION LIÉE AU P EN PLACE DANS LES DIFFÉRENTS PAYS EUROPÉENS (SOURCE : AMERY & SCHOUMANS, 2014).	43
TABLEAU 3-1 - MATÉRIAUX PARENTAUX SÉLECTIONNÉS ET CONTEXTE GÉO-PÉDOLOGIQUE - SELECTED PARENT MATERIALS AND GEOPEDOLOGICAL CONTEXT.	60
TABLEAU 3-2 - TYPES DE SOLS ÉCHANTILLONNÉS ET NOMBRE DE SITES DE PRÉLÈVEMENT	61
TABLEAU 3-3 - IMPORTANCE SURFACIQUE DES MATÉRIAUX PARENTAUX SÉLECTIONNÉS AU SEIN DES ZONES D'ÉCHANTILLONNAGE - SURFACE AREA OF SELECTED PARENT MATERIAL WITHIN THE SAMPLING ZONES.	65
TABLEAU 3-4 - PTS250 CONCERNÉS PAR LA SÉLECTION DES MATÉRIAUX PARENTAUX (ENCADRÉS ROUGE). PTS250 RELATED TO THE SELECTED PARENT MATERIALS (RED BOXES).	67
TABLEAU 3-5 - IMPORTANCE SURFACIQUE DES TYPES DE SOLS ÉCHANTILLONNÉS AU SEIN DES ZONES D'ÉCHANTILLONNAGE. SURFACE AREA OF SAMPLED SOIL TYPES WITHIN THE SAMPLING ZONES.	72
TABLEAU 4-1 - SUMMARY STATISTICS FOR SOIL PARAMETERS IN TOPSOIL AND SUBSOIL SAMPLES.	86
TABLEAU 4-2 - CHARACTERISTICS OF THE PHOSPHORUS SORPTION CAPACITY IN TOPSOIL ACCORDING TO PARENT MATERIALS.	87
TABLEAU 4-3 - CONTENT (MEAN AND STANDARD DEVIATION) OF TOTAL (P_{TOT}), INORGANIC (P_{INORG}) AND ORGANIC (P_{ORG}) PHOSPHORUS ACCORDING TO PARENT MATERIAL AND LAND USE FOR SURFACE SAMPLES.	89
TABLEAU 4-4 - CONTENT (MEAN AND STANDARD DEVIATION) OF DIFFERENT P FORMS DEPENDING ON PARENT MATERIAL FOR DEEP SAMPLES. FOR PARENT MATERIALS TYPES, SEE FIGURE 4-1.	91
TABLEAU 4-5 - CORRELATION MATRIX FOR THE VARIABLES SHOWN IN TABLES 4-1 AND 4-2 FOR THE SURFACE HORIZON. CORRELATION COEFFICIENTS IN BOLD ARE SIGNIFICANT AT THE 0.05 PROBABILITY LEVEL.	92
TABLEAU 4-6 - GROUPS OF SOILS DEFINED BY THE CLUSTER ANALYSIS AND THEIR CHARACTERISTICS IN THE SURFACE LAYER (0 - 25 CM).	94
TABLEAU 5-1 - GROUPS OF SOILS DEFINED BY THE CLUSTERING ANALYSIS AND THEIR CHARACTERISTICS. SOURCE: RENNESON <i>ET AL.</i> , 2011.	103
TABLEAU 5-2 - NUMBER OF SAMPLES ACCORDING TO SOIL GROUP AND LAND USE IN THE CALIBRATION SET AND THE VALIDATION SET.	108
TABLEAU 5-3 - COMPARISON BETWEEN THE MEANS OF THE CALIBRATION SET AND THE VALIDATION SET USED FOR THE EXTERNAL VALIDATION, FOR THE DIFFERENT GROUPS OF SOILS USED IN THIS STUDY. THE STANDARD DEVIATIONS ARE PRESENTED IN BRACKETS.	109
TABLEAU 5-4 - PREDICTION OF TOTAL P CONTENT ACCORDING TO SIMPLE AND MULTIPLE REGRESSION WITH $P_{AA-EDTA}$. ALL THE P-VALUES ARE SIGNIFICANT.	109
TABLEAU 5-5 - RESULTS OF SIMPLE AND MULTIPLE REGRESSIONS WITH P_{INORG} IN SURFACE HORIZON TO ESTIMATE P_{TOT} CONTENT (P-VALUES ARE SIGNIFICANT).	110
TABLEAU 5-6 - REGRESSION EQUATIONS FOR EACH GROUP OF SOILS TO ESTIMATE P_{TOT} WITH EDAPHIC PARAMETERS AND OR NOT P CONTENT. ALL THE P VALUES ARE SIGNIFICANT.	111
TABLEAU 5-7 - ESTIMATION OF TOTAL P CONTENT ACCORDING TO NATURAL AND ANTHROPIC P.	112
TABLEAU 5-8 - ESTIMATION OF THE QUALITY OF THE PREDICTION OF P_{TOT} (MEAN ERROR, STANDARD DEVIATION OF PREDICTION AND ROOT MEAN SQUARE ERROR) WITH A LOCAL REGRESSION MODEL OR WITH A GLOBAL MODEL.	114
TABLEAU 6-1 - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS UTILISÉS DANS L'EXPÉRIMENTATION.	127
TABLEAU 6-2 - AUGMENTATION DES TENEURS EN P DISPONIBLE PAR RAPPORT AU SOL INITIAL APRÈS 60 JOURS D'INCUBATION.	129
TABLEAU 6-3 - AUGMENTATION DES PARAMÈTRES ENTRE LE SOL INITIAL ET LES TRAITEMENTS APRÈS 120 JOURS.	130

TABLEAU 6-4 - COEFFICIENTS DE CORRÉLATION DES FORMES DU P AVEC LE CARBONE ORGANIQUE TOTAL DU SOL AU SEIN DE L'HORIZON DE SURFACE (RENNESON <i>ET AL.</i> , 2013).	140
TABLEAU 6-5 - TENEURS EN P TOTAL ET ORGANIQUE ET POURCENTAGE DE P _{ORG} AU SEIN DES DIFFÉRENTES OCCUPATIONS DU SOL ET NOMBRE D'ÉCHANTILLONS (DONNÉES ISSUES DE RENNESON <i>ET AL.</i> , 2013 ET DE L'INVENTAIRE PERMANENT DES RESSOURCES FORESTIÈRES DE WALLONIE DE 2015 – COLINET <i>ET AL.</i> , 2016). N REPRÉSENTE LE NOMBRE D'ÉCHANTILLONS.	142
TABLEAU 7-1 - CHARACTERISTICS OF SINGLE EXTRACTIONS OF P CONTENT MOST COMMONLY CITED IN THE LITERATURE (COMPLETED FROM JORDAN-MEILLE, 2012).	161
TABLEAU 7-2 - CLASSIFICATION OF THE CHEMICAL EXTRACTIONS PROPOSED BY PROIX (2013).	164
TABLEAU 7-3 - SEQUENTIAL EXTRACTIONS MOST COMMONLY CITED IN THE LITERATURE. PRINCIPALES MÉTHODES DE FRACTIONNEMENT DU PHOSPHORE RETROUVÉES DANS LA LITTÉRATURE.	166
TABLEAU 7-4 - ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF VARIOUS TYPES OF METHODS OF P CHARACTERIZATION IN SOIL. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES DIFFÉRENTS TYPES DE MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DU P DU SOL.....	175
TABLEAU 7-5 - AN EVALUATION OF DIFFERENT INDICATORS ACCORDING TO SAFE REQUIREMENTS THAT A GOOD INDICATOR SHOULD MEET (VAN CAUWENBERGH <i>ET AL.</i> , 2007) EVALUATION DES DIFFÉRENT INDICATEURS SUR BASE DES EXIGENCES QUE DOIT REMPLIR UN BON INDICATEUR (VAN CAUWENBERGH <i>ET AL.</i> , 2007)	177
TABLEAU 8-1 - SUMMARY STATISTICS OF SOIL PROPERTIES ANALYSED IN THE CURRENT STUDY (N = 57).....	195
TABLEAU 8-2 - RESULTS OF THE ANALYSIS OF VARIANCE (GENERAL LINEAR MODEL WITH 2 FACTORS (FARM AND FIELD NESTED IN FARM) AND A COVARIATE (P BALANCE)) OF DIFFERENT PROPERTIES.	196
TABLEAU 8-3 - PEARSON'S CORRELATION COEFFICIENTS OF P SORPTION AND SOIL PROPERTIES.....	199
TABLEAU 9-1 - RELATION ENTRE LES DIFFÉRENTS INDICATEURS DU PHOSPHORE ET LES RENDEMENTS.	219

Liste des symboles et acronymes

Al	Aluminium
Al _{ox}	Aluminium extrait à l'oxalate d'ammonium
C	Carbone
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CFP	Capacité de Fixation du Phosphore (=PSC)
CNSW20	Carte Numérique des Sols de Wallonie à 1/20 000
CNSW250	Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250 000
COT	Carbone Organique Total
CRA-W	Centre Wallon de Recherches Agronomiques
DER	District de l'Espace Rural
DPS	Degree of Phosphorus saturation (=TSP)
Fe	Fer
Fe _{ox}	Fer extrait à l'oxalate d'ammonium
K	Potassium
MP	Matériau Parental
N	Azote
P	Phosphore
P _{AA-EDTA}	Phosphore disponible
pH	Potentiel hydrogène
pH _{eau}	pH dans l'eau = acidité réelle du sol
pH _{KCl}	pH dans le KCl = acidité potentielle du sol
pH _{water}	pH dans l'eau = acidité réelle du sol
P _{inorg}	Phosphore minéral
P _{org}	Phosphore organique
P _{ox}	Phosphore extrait à l'oxalate d'ammonium
PSC	Phosphorus Sorption Capacity (=CFP)
P _{total}	Phosphore total
PTS250	Principaux Types de Sols de la CNSW250
SER	Secteur de l'Espace Rural
SIGEC	Système Intégré de Gestion et de Contrôle
TOC	Total organic Carbon (=COT)
TSP	Taux de Saturation en Phosphore (=DPS)
UER	Unité de l'Espace Rural

1.

Introduction générale

1. Le phosphore : une ressource limitée

Découvert fortuitement en 1669 par l'alchimiste allemand Henning Brand, le phosphore (P) est un élément indispensable à la vie animale et végétale. Bien que relativement abondant à la surface de la terre (11^{ème} élément en terme d'abondance, Beaudin, 2006), avec une teneur moyenne en P total de 0,5‰ (Conesa *et al.*, 1979), il reste un élément limitant pour la croissance des plantes.

L'étude du P comme élément nutritif et de la fertilisation phosphatée débuta en 1840 avec les travaux de Von Liebig qui démontra que le P était indispensable à la nutrition minérale des plantes et que des apports étaient nécessaires afin d'augmenter les rendements des cultures. Le guano (fientes d'oiseaux de mer) fut, ainsi, utilisé au 19^e siècle comme engrais phosphaté (Boulaine, 2006). Les recherches de Von Liebig montrèrent également que le P contenu dans les os était plus efficace sur les cultures, après avoir pulvérisé les os et les avoir solubilisés à l'aide d'acide. La fabrication des engrais va ensuite évoluer avec les travaux de Lawes et Murray pendant la première moitié du 19^e siècle qui permirent de lancer la production industrielle d'engrais phosphatés minéraux à partir de la dissolution d'os et de phosphates naturels en milieu acide. Les travaux de Thomas sur l'utilisation de scories de déphosphoration des minerais de fer vont également permettre le développement des engrais phosphatés (Frossard *et al.*, 2004).

En Europe, avant l'introduction de la fertilisation phosphatée à la fin du 19^e siècle, la disponibilité en P était un facteur limitant de la production agricole du fait de bilans déficitaires séculaires. Au cours de la seconde moitié du 20^e siècle, un enrichissement des sols en P en Europe occidentale afin d'assurer une croissance maximale des cultures fut observé (Figures 1-1 et 1-2). Depuis les années 1970, les apports de P₂O₅ par les engrais ont diminué du fait du raisonnement de la fertilisation et de l'augmentation du prix des engrais (Figure 1-1). Malgré cette diminution des doses d'engrais, les bilans restent excédentaires dans la plupart des pays développés. De plus, de grandes disparités existent entre les régions. Certaines zones d'élevage intensif subissent de graves problèmes d'eutrophisation (Pellerin *et al.*, 2005). C'est, par exemple, le cas du Québec, des Pays-Bas, de la Flandre ou de la Bretagne.

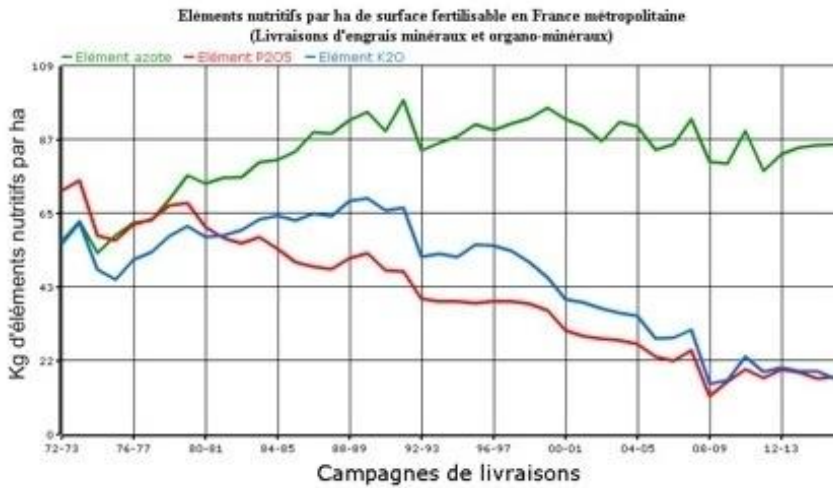


Figure 1-1 - Livraison en kg d'éléments nutritifs par surface fertilisable en France (Source : Agreste).

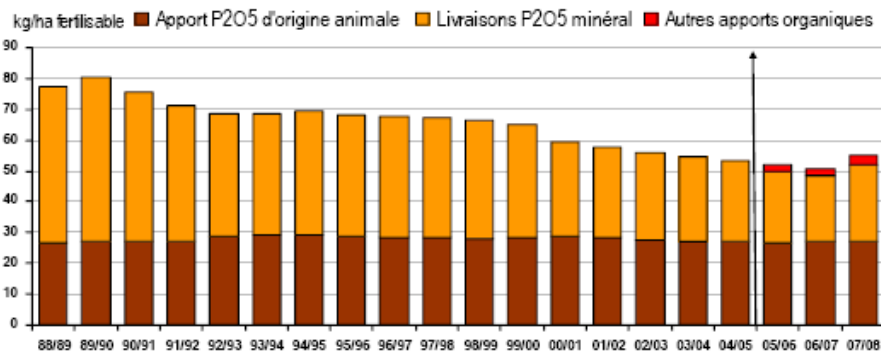


Figure 1-2 - Consommation des engrais phosphatés en France (Eveillard, 2009).

Ce problème d'excès de P est spécifique aux pays industrialisés. A l'inverse, dans les pays en voie de développement, les sols ont généralement un bilan négatif en P qui limite les rendements des cultures (Pellerin *et al.*, 2005). De plus, le P est généralement fortement retenu dans le sol dans ces régions et la situation économique ne permet pas de compenser ces manques par le recours régulier aux engrais minéraux (Figure 1-3).

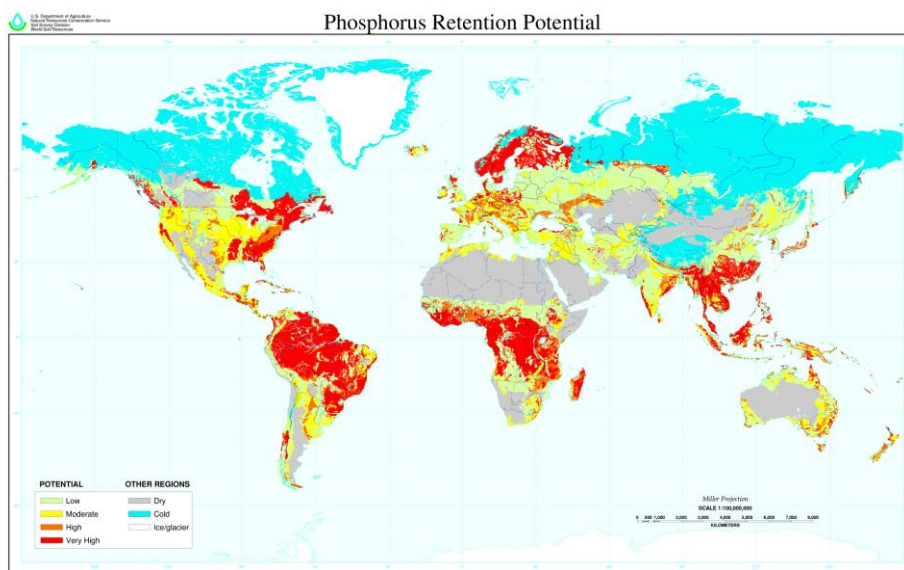


Figure 1-3 - Carte du potentiel de rétention en P des sols à l'échelle mondiale (Soil map and soil climate map, USDA-NRCS, Soil Science Division, World Soil Resources, Washington D.C.).

La plupart des minéraux nécessaires à la nutrition des plantes peuvent être issus de ressources renouvelables ou de gisements dont les quantités sont suffisantes pour couvrir les besoins croissants de la population humaine. Ainsi les principaux minéraux que sont l'azote, le potassium, le soufre, le calcium ou le magnésium sont relativement disponibles sur terre car recyclables ou extractibles aisément. La situation est plus complexe pour le P, dont la réactivité est telle qu'il tend à former des liaisons chimiques le rendant difficile à extraire et à conditionner sous une forme disponible pour les racines des plantes.

La grande majorité des gisements actuels en P extractible sont les mines de phosphates naturels (ressource fossile) qui sont concentrées au Maroc (45,5%), en Chine (28%) et aux Etats-Unis (7,5%) (Antoni, 2009) (Figure 1-4). Bien que des découvertes récentes montrent que les gisements de notre planète sont encore relativement importants, l'extraction du P devient de plus en plus complexe et aléatoire. Le risque de pénurie d'approvisionnement est dès lors possible avec la raréfaction de cette ressource, une production d'engrais contrôlée par très peu de pays et un marché des phosphates de plus en plus volatil et spéculatif en raison d'une demande accrue. Les scénarios les plus pessimistes (Cordell *et al.*, 2009) estiment à 2030 l'épuisement du P, tandis que les plus optimistes parlent d'une période de 300-400 ans (Carpenter *et al.*, 2011).

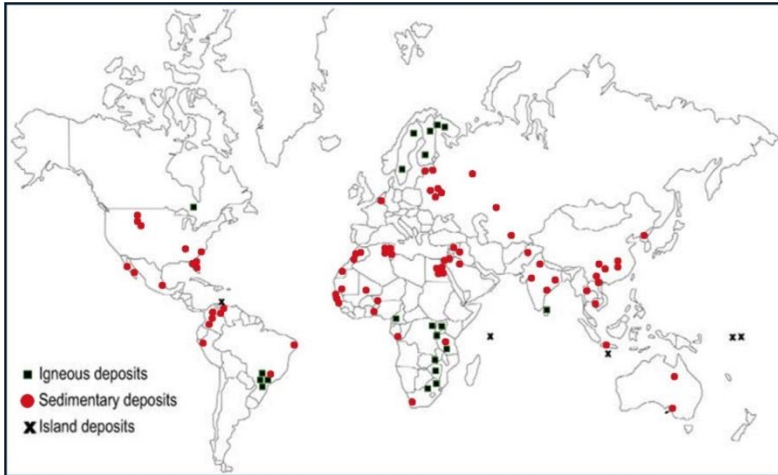


Figure 1-4 - Carte des gisements phosphatés dans le monde (www.fao.org).

Au vu des changements climatiques et de l'évolution de la population mondiale, une augmentation des besoins en P est attendue. La chercheuse australienne Dana Cordell parle ainsi de la venue proche d'un « pic de P » et de modes de consommation qui n'utilisent efficacement qu'une partie de ces phosphates. En effet, 80% du P serait perdu entre la production et la consommation humaine. Pour répondre à ces besoins accrus, Schoumans *et al.* (2013) proposent la stratégie des 4 R :

- Réduire les apports,
- Réutiliser le P des résidus organiques et du fumier,
- Recycler le P des déchets (traitement des eaux usées par exemple),
- Redéfinir les systèmes si nécessaire.

De nombreux scientifiques tentent d'améliorer l'efficacité d'utilisation du P et de trouver des solutions de recyclage. Ainsi, des projets novateurs voient le jour en vue de récupérer le P contenu dans nos effluents pour, d'une part, éviter la pollution des cours d'eau et des océans et, d'autre part, gérer au mieux les stocks de cet élément dont l'extraction et le conditionnement deviennent de plus en plus coûteux. Ainsi, à Zürich, l'institut Eawag a mis en place un système de collecte et de traitement des urines dans ses bâtiments afin de fabriquer un engrais stable et concentré (Aurin®). À Montpellier, la société Ecosec a mis en place un procédé permettant de fabriquer du Struvite (un engrais phosphaté, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à partir d'urine collectée dans les festivals. La société Greenpee a installé à Paris un urinoir public dont le principe est basé sur l'utilisation d'une fosse remplie de roche volcanique permettant de désodoriser et de transformer l'urine en engrais assimilable par les végétaux plantés tout autour du dispositif. Deux *designers* nantais ont conçu un urinoir mobile destiné à recueillir l'urine dans des ballots de paille qui est ensuite mise à composter. Ce ne sont ici que quelques exemples de développement local en cours en vue d'améliorer le recyclage du P et son utilisation. Une revue des process industriels de récupération du P à partir des effluents des activités humaines a été réalisée par Desmidt *et al.* (2015) et on ne compte plus les projets et études de production de struvite actuellement dans les pays développés.

2. Le phosphore : cause d'eutrophisation des cours d'eau

Depuis maintenant près de 50 ans, une problématique importante est observée dans les eaux de surface. Il s'agit de l'eutrophisation. Ce phénomène résulte d'un enrichissement de l'eau en nutriments azotés et phosphorés, transformant ainsi la structure et le fonctionnement des biocénoses aquatiques (EEA, 2005 ; Pellerin *et al.*, 2005 ; Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007 ; Garrigues, 2007). Ce phénomène touche à la fois les eaux douces de surface et les eaux salées du littoral. L'azote est en réalité l'élément limitant dans l'eau de mer tandis que le P l'est dans les eaux douces, c'est-à-dire qu'il est l'élément de maîtrise de la productivité végétale (EEA, 2005 ; Pellerin *et al.*, 2005).

L'eutrophisation est un phénomène naturel qui se déroule durant des temps longs pouvant aller jusqu'à plus d'un millénaire (Pellerin *et al.*, 2005 ; Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007). Cependant, ces dernières années, le phénomène s'est accéléré du fait de l'augmentation de l'utilisation des engrais et est devenu très rapide, au point que toutes les eaux de surface de Belgique sont aujourd'hui considérées comme eutrophisées (Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007). Dunne et Leopold (1978, cités par Oelkers et Valsami-Jones, 2008) et Charlier (1994) considèrent que, dans les cours d'eau de faibles débits, le mécanisme d'eutrophisation démarre dès que la concentration en P dépasse 50 µg/l. En Wallonie, on considère qu'un cours d'eau est eutrophisé lorsque les teneurs en orthophosphates dépassent 0,3 mg P/l.

Les apports importants de P perturbent les équilibres et les orientent vers une augmentation de la photosynthèse par rapport à la respiration. Ce déséquilibre engendre une production plus importante de biomasse. Les sources d'eutrophisation sont multiples et varient fortement selon les pays et avec le temps. Selon Pellerin *et al.* (2005), on peut considérer qu'en France, environ 30% des émissions dans le réseau hydrographique sont d'origine urbaine, 20% d'origine industrielle et 50% d'origine agricole, dont 44% liées à l'élevage. D'autres sources donnent des valeurs légèrement différentes (Garrigues, 2007, Ulén *et al.*, 2007). En Wallonie, et plus précisément pour le sous-bassin hydrographique de la Meuse, 38% du P provient de l'agriculture (Figure 1-5).

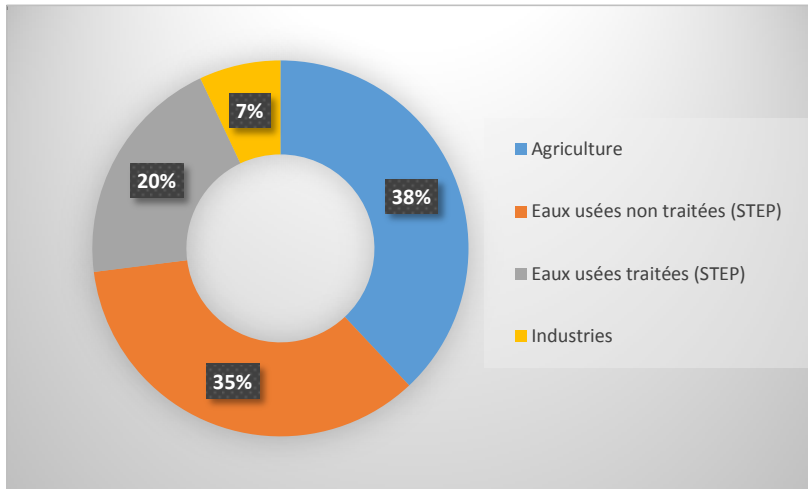


Figure 1-5 - Statistiques du rejet de P dans le sous-bassin hydrographique de la Meuse (données issues de l'EEW, 2008).

Une grande partie des sources sont cependant unanimes pour dire que l'agriculture est la principale source de rejet en P, principalement à cause des effluents d'élevage (Garrigues, 2007; Ulén *et al.*, 2007). Ces derniers sont, en effet, généralement plus abondants que les engrais phosphatés. De plus, les engrais sont relativement bien fixés par les sols, ce qui n'est pas le cas des effluents d'élevage. Ces derniers sont particulièrement biodisponibles pour les végétaux et donc susceptibles d'entraîner des problèmes d'eutrophisation (Garrigues, 2007).

L'agriculture est pourtant loin d'être la seule source d'eutrophisation. Les rejets d'origine urbaine représentent une part importante des rejets en P dans le milieu. Ceux-ci sont dus au métabolisme humain mais également aux phosphates contenus dans les lessives et autres détergents. Les rejets industriels peuvent également être relativement importants, même si ceux-ci sont en baisse depuis quelques années (-48% entre 1994 et 2003 selon Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007). Les apports domestiques et industriels ont pendant longtemps été la principale source de P. Cette dernière a néanmoins fortement régressé depuis la suppression des phosphates dans les détergents (réduction de 42% entre 1993 et 2005), durant les 30 dernières années (EEA, 2005). De plus, des efforts importants ont été consentis pour améliorer l'épuration des eaux usées et favoriser l'installation de systèmes de déphosphatation.

L'impact de l'agriculture est également à relativiser en fonction des superficies concernées. Dorioz et Trevisan (2008) ont ainsi calculé les rejets urbains et agricoles par ha et par an et aboutissent à des ordres de grandeur similaires pour les deux sources de P. Ces sources varient selon la région mais également selon la période. Certaines régions en Europe sont fortement touchées par l'eutrophisation. C'est notamment le cas de la Flandre ou de la Bretagne où une densité importante d'élevage de porcs est rencontrée.

Les conséquences de l'eutrophisation sont fonction de l'ampleur de l'enrichissement mais également du milieu. Elles sont nombreuses et généralement

en chaîne. Une prolifération végétale va être observée, ainsi qu'une modification des peuplements (élimination des espèces les plus exigeantes et développement des espèces invasives). La biomasse algale va fortement se développer, augmentant la turbidité des eaux de surface, induisant un envasement plus rapide, une obstruction mécanique, l'apparition de mauvaises odeurs ainsi qu'un changement de la couleur de l'eau. Des phytoplanctons toxiques peuvent également se développer, induisant des problèmes de santé humaine. L'eutrophisation peut ainsi aboutir à une anoxie des eaux de surface du fait de la respiration de la biomasse végétale et de sa dégradation par les bactéries aérobies. L'eutrophisation fait donc passer les cours d'eau d'un état oligotrophe vers un état eutrophe (Anonyme, 2005 ; Pellerin *et al.*, 2005 ; Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007 ; Garrigues, 2007 ; Gerdeaux, 2007).

Toutes ces transformations provoquent des conséquences à la fois écologiques et économiques. Outre la perte de diversité, l'eutrophisation détériore la qualité des eaux de baignade, engendre des coûts supplémentaires dans la potabilisation des eaux de surface, provoque des nuisances olfactives et paysagères et peut aller jusqu'à augmenter les risques d'inondation *via* l'obstruction des cours d'eau (EEA, 2005 ; Pellerin *et al.*, 2005 ; Sims et Vadas, 2005 ; Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007 ; Garrigues, 2007). Il est cependant difficile de quantifier le coût de l'eutrophisation.

Ces conséquences sont généralement plus importantes dans les eaux stagnantes que les eaux courantes du fait de la faible oxygénation de ces plans d'eau (Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007).

Pour lutter contre l'eutrophisation, il est primordial d'agir à la source du problème, c'est-à-dire au niveau des apports (Garrigues, 2007 ; Dorioz et Trevisan, 2008). Des solutions pratiques sont donc proposées pour diminuer les rejets agricoles et réduire ainsi l'eutrophisation des eaux de surface. Parmi eux, on peut citer l'adaptation des pratiques agricoles, les mesures prises au niveau de l'alimentation animale, de l'occupation du territoire, de l'exportation des matières organiques, la couverture du sol, les mesures agro-environnementales, les mesures de conservation du sol, ... La lutte inclut également l'utilisation de quantités d'engrais adéquates, ce qui peut signifier faire l'impasse sur la fertilisation minérale. De plus, des efforts importants sont consentis pour améliorer l'épuration des eaux usées. Différents systèmes de déphosphatation existent dont l'utilisation de chlorures de fer ou d'aluminium pour fixer le P ou la déphosphatation biologique qui a davantage d'intérêt pour la valorisation ultérieure. Ce dernier système utilise l'aptitude de certains organismes bactériens à accumuler le P sous forme de polyphosphates qui se retrouvent ensuite intégralement dans les boues.

3. Le phosphore dans les systèmes sols-plantes : le cycle biogéochimique

3.1. Le rôle du phosphore pour les organismes vivants

Essentiel à la vie animale et végétale, le P joue de nombreux rôles biologiques. Il est présent dans les enzymes qui interviennent dans le contrôle des réactions chimiques de construction des molécules. Il entre dans la composition des acides nucléiques et donc de l'ADN et de l'ARN, mais encore des phospholipides et des os. Il intervient également dans les phénomènes de transfert d'énergie par l'intermédiaire des molécules d'ATP, de photosynthèse et même dans les processus de croissance (Morel, 1996 ; Johnston, 2000 ; Frossard *et al.*, 2004 ; Beaudin, 2006).

En dehors de son rôle dans le métabolisme, le P s'associe au calcium pour former des phosphates de calcium qui sont un des constituants majeurs du squelette. Ainsi, chez l'homme, le P se retrouve principalement dans les os et les dents et dans les tissus nerveux et est un composant essentiel de la MO (ATP, ADN, ARN, phospholipides). Le métabolisme humain a besoin de 1 à 2 g / jour.habitant.

Au point de vue agronomique, le P est considéré comme un des trois éléments majeurs de la fertilisation, avec l'azote et le potassium. Le P joue un rôle important dans le développement racinaire et la croissance en début de cycle. Cet élément favoriserait également l'accumulation de matière sèche dans les plantules (Cantin, 2002). Le P s'accumule dans les plantes dans les organes reproducteurs, c'est-à-dire les graines. Ainsi, le P permet d'assurer qualité et précocité aux cultures. On lui attribue également les fonctions suivantes :

- Amélioration de la réponse des cultures à la fertilisation azotée,
- Développement des racines,
- Développement précoce des plantes,
- Influence sur la fructification et la reproduction des végétaux,
- Résistance à certaines maladies, et
- Influence sur la rigidité des tissus végétaux et la résistance à la verse.

3.2. Caractéristiques du cycle du phosphore

3.2.1. Fonctionnement du cycle biogéochimique du phosphore

Présent partout à la surface de la terre, le P possède un cycle global relativement simple car il n'y a ni réaction d'oxydo-réduction ni forme gazeuse, excepté d'infimes quantités de phosphorure d'hydrogène dégazées par fermentation anaérobie dans certains biotopes palustres (Némery, 2003 ; Sims et Vadas, 2005). De plus, les transferts de P ne sont pas contrôlés par l'activité microbienne comme pour l'azote (Bourque, 2005 cité par Beaudin, 2006).

Le P est prélevé par les plantes dans le sol, transféré aux animaux par l'alimentation et retourne ensuite au sol par l'intermédiaire des excréments et des carcasses (Figure 1-6). Une partie du P peut être transportée vers les cours d'eau et

les mers et se retrouver dans les sédiments pour être ramenés à la surface de la terre à très long terme, après transformation en roches sédimentaires (Beaudin, 2006).

Ozanne (1980), cité par Arai et Sparks (2007), a évalué le P présent dans le sol à 90% du P total, alors que le P n'est présent qu'à 10% dans les systèmes biologiques, d'où l'importance d'étudier le compartiment « sol ». En effet, le sol est l'unique source de P pour les plantes, ce dernier étant absent dans l'atmosphère. Il est donc primordial de comprendre ce pool de P.

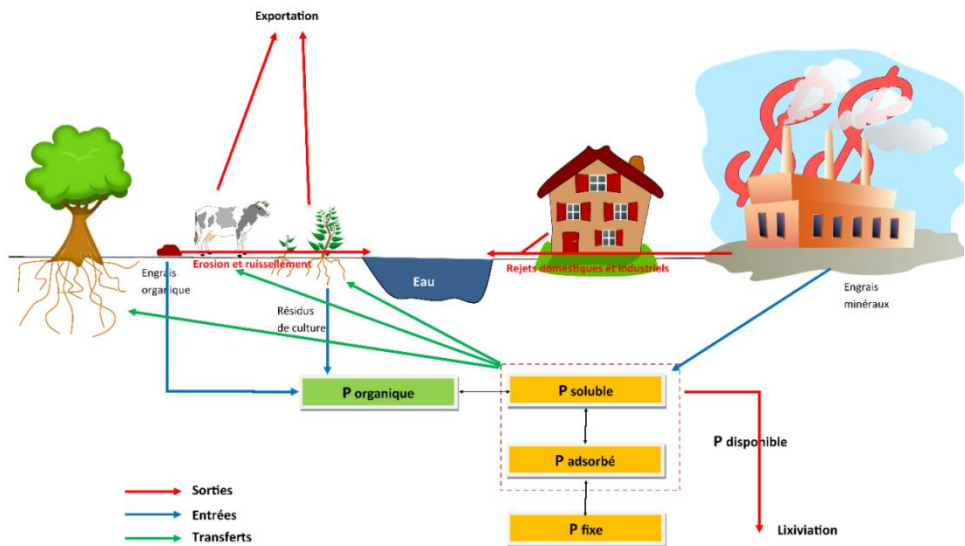


Figure 1-6 - Cycle général du phosphore (d'après Pellerin *et al.*, 2005).

Dans les écosystèmes naturels, le cycle du P peut être considéré comme quasi fermé et conservatif. En effet, le P est prélevé par les racines et les microorganismes dans la solution du sol et est ensuite restitué *via* les litières ou après consommation par les animaux, *via* les fèces ou les carcasses (Pellerin *et al.*, 2005).

Cependant depuis une cinquantaine d'années, l'agriculture s'est fortement intensifiée. Ces différentes activités humaines ont fortement modifié le cycle du P (Figure 1-6). En effet, par le recours aux engrais phosphatés, l'homme a ajouté des quantités impressionnantes de P issues des gisements sédimentaires. De même, le défrichage et la mise en culture ont fortement augmenté les transports de P vers les écosystèmes aquatiques (Pellerin *et al.*, 2005). Les actions anthropiques ont donc pour effet d'accroître les quantités et la fréquence des émissions de P dans l'environnement (Beaudin, 2006).

Les sorties du cycle sont de deux types : le lessivage, l'érosion et le ruissellement d'une part et les exportations par les récoltes d'autre part (Beaudin, 2006). Les flux de sortie (de l'ordre de la centaine de grammes par hectare et par an) provenant d'entraînements verticaux et latéraux sont généralement faibles. Par contre, les exportations par les récoltes correspondent à des quantités beaucoup plus

importantes, de l'ordre de 60 à 150 kg de P par hectare et par an (Pellerin *et al.*, 2005).

3.2.2. Formes du phosphore dans le sol

Au niveau du sol, deux pools principaux du P se distinguent : le phosphore organique et le phosphore minéral.

Le P organique (P_{org}) inclut le P lié directement à la matière organique et les composés biologiques tels que l'ADN et les phospholipides. Ce pool est cependant très complexe et une grande part n'a pas encore été identifiée. On distingue généralement trois groupes de composés organiques phosphorés sur base de la spectrométrie RMN du P^{31} et donc du type de liaison : (i) les phosphates monoesters, (ii) les phosphates diesters, et (iii) les pyrophosphates (Turner *et al.*, 2003). Les phosphates monoesters (P-O-C), les plus abondants, sont composés d'une liaison covalente. Ils sont présents dans les fumiers, composts et sewage sludge (Fuentes *et al.*, 2008). Parmi ceux-ci, l'inositol est généralement fortement adsorbé sur le sol, principalement avec les acides humiques et fulviques qui leur fournissent leur stabilité. Les phosphates diester (C-O-P-O-C), composés de 2 ponts ester, sont par contre moins stables et plus facilement dégradables par les enzymes (McDowell *et al.*, 2006). Enfin, les pyrophosphates (P-C) sont composés d'un pont reliant directement le P au C et contrairement aux deux autres formes de P_{org} (Fuentes *et al.*, 2008). Ils présentent une forte interaction avec les surfaces des minéraux du sol et forment des complexes avec les oxydes de Fe, Al et Ca. P_{org} peut représenter entre 20 et 80% du P total du sol, en fonction du type de sol et du système de culture et est généralement supérieure sous forêt ou en prairie permanente (Fardeau & Conesa, 1994).

Le P minéral (P_{inorg}) se compose quant à lui de différentes formes en équilibre, qui sont fortement disponibles pour les plantes. Ces formes incluent (i) des minéraux primaires (apatite, stregite et variscite), (ii) des minéraux secondaires (phosphates de Ca, Mg, Fe ou Al), (iii) le P adsorbé à la surface des argiles, (iv) la P lié à la matière organique via des cations métalliques, et (v) le P dissous ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}). Le P dissous représente plus de 96% du P prélevé par les plantes (Beck *et al.*, 1994), c'est pourquoi elle est généralement considérée comme la forme disponible pour les plantes.

Le cycle biogéochimique du P a la caractéristique de dépendre de l'équilibre dynamique entre une phase très insoluble majoritaire et une phase soluble très peu abondante. Le compartiment central du système est donc la solution du sol par l'intermédiaire de laquelle ont lieu les échanges entre le sol et les organismes vivants. Cependant, cette teneur est relativement faible. La solution du sol ne contient à un instant donné que de 2 à 5% de la quantité de P nécessaire aux plantes. L'équilibre dynamique régnant entre les ions de la solution et ceux adsorbés sous forme facilement échangeable est donc primordial (Destain, 1984 ; Morel, 1996 ; Pellerin *et al.*, 2005 ; Sims et Vadas, 2005). Le P est prélevé par les plantes dans la solution du sol et doit être renouvelé en permanence par une source de P du sol facilement disponible afin de compenser les quantités prélevées par les plantes.

L'ensemble de ces compartiments de même que les flux sont illustrés à la Figure 1-7.

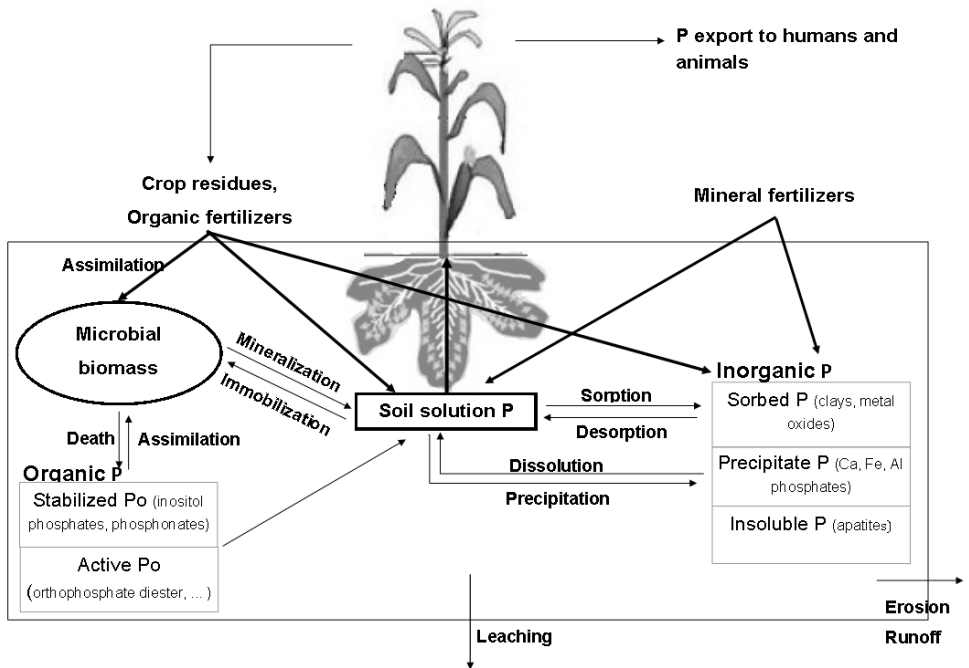


Figure 1-7 - Dynamique du phosphore dans les cultures (d'après Oberson *et al.*, 2011 cité par Pierzynski *et al.*, 2005).

Le P_{inorg} peut passer dans la solution du sol via des phénomènes de désorption ou de dissolution. La plupart des formes de P_{inorg} sont peu solubles. Cependant, les microorganismes peuvent faciliter cette dissolution grâce à deux mécanismes : la production d'acides organiques et l'excrétion de protons. Ces mécanismes de dissolution réalisés par les champignons et les bactéries du sol sont particulièrement importants pour les sols recevant peu ou pas de fertilisation phosphorée. Ces phénomènes sont gouvernés par le gradient de concentration existant entre la phase solide et la solution du sol (Frossard *et al.*, 2004).

A contrario, le P est fixé sur le sol par rétrogradation ou par adsorption à la surface d'oxyhydroxydes métalliques, d'argiles et de substances organiques. Par rétrogradation, on entend l'ensemble des phénomènes qui conduisent à une diminution de l'assimilabilité du P par les plantes. En général, la rétrogradation se déroule en deux étapes : l'une est très rapide, de l'ordre d'une heure, l'autre très lente, de l'ordre de la semaine, du mois voire de l'année (Gastuche *et al.*, 1963).

Lorsque la concentration du P en solution est supérieure à celle supportée par la solubilité chimique minérale (concentration en ions constitutifs qui peuvent être maintenus à l'équilibre), le P de la solution précipite et forme des minéraux phosphatés. Ces minéraux secondaires sont généralement formés par des liaisons Al-P, Fe-P ou Ca-P (Sims et Vadas, 2005). Le produit formé au cours de la réaction très rapide est relativement soluble et le P reste assimilable pour la plante. La solubilité décroît ensuite graduellement au cours du vieillissement (Gastuche *et al.*, 1963).

Hanotiaux (1985) estime que 50 à 75% du P absorbé par les cultures trouvent leur origine dans la minéralisation de la matière organique. Ainsi, des flux continus existent entre les fractions organiques et minérales via les phénomènes d'immobilisation et de minéralisation fortement dépendant de l'activité des microorganismes (Mullen, 2005 ; Oberson *et al.*, 1996 ; Richardson *et al.*, 2009 ; Sims et Vadas, 2005). Ces phénomènes d'hydrolyse pouvant être réalisés par les exoenzymes d'origine microbienne, mycorhizienne ou racinaire dépendent directement des conditions telles que l'humidité, la température, le pH et les propriétés chimiques du sol (pH, ...) et de la matière organique (rapports C/P et N/P) (Schvartz *et al.*, 2005). Le P de la biomasse microbienne est ainsi un pool très important dans les sols (Homsy, 2004). Dans les sols arables, il représente plus de 5% du P_{org} (Sims et Vadas, 2005).

3.2.3. Evaluation de la fraction biodisponible du phosphore du sol

Défini comme le P susceptible d'être transféré et incorporé vers les plantes via la solution du sol durant une période équivalente à une saison culturale (Dorioz et Trevisan, 2008 ; Johnston, 2000), le P biodisponible est le compartiment central qui conditionne le fonctionnement du cycle biogéochimique du P. Elle traduit la rapidité de mise à disposition du P pour les plantes. Il est cependant illusoire de s'imaginer qu'on arrive à estimer une forme précise du P. L'étape-clé qui conditionne et contrôle le transfert sol-plante est donc le passage des ions phosphates entre les constituants solides et la solution du sol.

On définit généralement la disponibilité du P sur base de 3 paramètres :

- INTENSITE : P directement disponible pour les plantes et présent dans la solution du sol.
- QUANTITE : P susceptible de passer en solution et de devenir disponible. Elle peut être estimé par des extractions de P disponible, des résines échangeuses d'anions ou par le P isotopiquement échangeable.
- CAPACITE : Capacité du sol à maintenir l'intensité constante quand la quantité varie. Cela correspond au pouvoir tampon du sol et indique la capacité d'un sol à résister à des changements de concentration du P.

Ainsi, de nouveaux indicateurs se développent et permettent d'estimer le P biodisponible du sol à long terme en fonction des pratiques agricoles (Fardeau *et al.*, 1991), notamment à l'aide des cinétiques de Freundlich.

Le P biodisponible est directement fonction d'une série de facteurs dont

- le pH,
- Compte tenu du pH de la solution du sol généralement compris entre 5 et 8,2 dans les sols cultivés, les deux espèces ioniques présentes en solution sont l'ion dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) et l'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) (Figure 1-8).

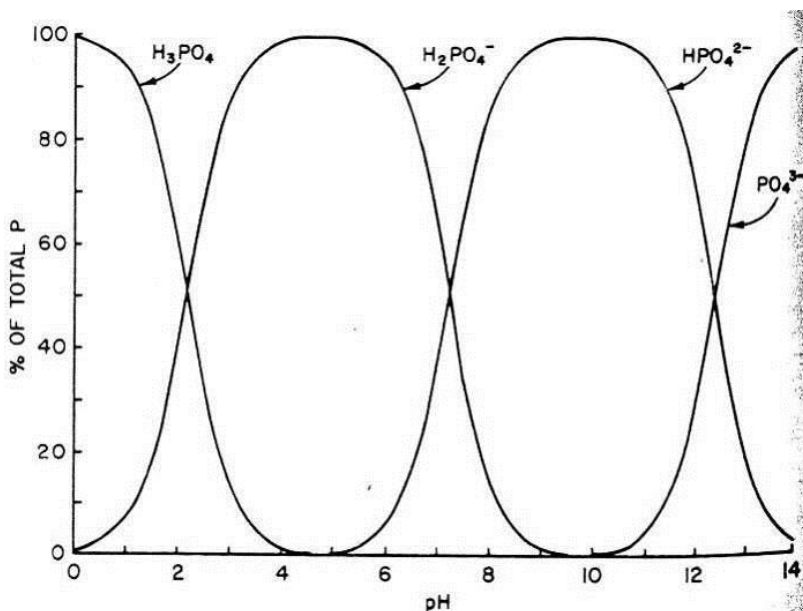


Figure 1-8 - Formes des orthophosphates en fonction du pH (Lindsay et Vlek, 1977).

- le taux d'argile ;
- la teneur en matière organique : à la fois élément fixateur du P et compétiteur potentiel sur la surface des oxydes, le rôle de la matière organique dans la fixation du P peut être antagoniste ;
- la teneur en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium ;
- le fond géochimique : le matériau parental définit le pouvoir fixateur du sol et donc son intensité ;
- la présence de calcaire : plusieurs études ont montré que la disponibilité du P dans les sols calcaires est négativement corrélée aux teneurs en CaCO₃ du sol (Borgaard *et al.*, 1990 cités par Halajnia *et al.*, 2009) ;
- les pratiques agricoles ;
- la concentration en P : la quantité de P sorbée est croissante avec l'augmentation de la concentration de P en solution (Barrow, 1983) ;
- la température : les résultats de l'influence de la température sur la fixation du P sont divers (Arai et Sparks, 2007) ;
- le potentiel rédox : la désorption du P est favorisée lorsqu'un sol est submergé (Dorioz et Trevisan, 2008) ;
- ...

4. Le phosphore dans les sols en Wallonie

Les teneurs en P dans les sols sont très variables entre les pays du fait de contextes géologiques différents mais varient également fortement au sein d'une même région.

En effet, les pratiques agricoles jouent un rôle majeur dans la détermination des teneurs et sont très variables spatialement.

On estime que les teneurs totales en P dans le sol varient dans la gamme entre 100 et 1 000 mg/kg, en relation avec la nature des matériaux parentaux et le degré d'altération des sols (Yang & Post, 2011). Batjes (2011) a également montré à travers la collection de larges bases de données mondiales que les teneurs disponibles en P variaient largement et dépendaient du type de sols (Groupe en classification WRB). Selon le contexte pédologique, des protocoles différents sont d'ailleurs conseillés pour extraire le P corrélé à la réponse plante (Olsen, Bray, Mehlich, Dyer...). Les ordres de grandeurs sont toutefois de l'ordre de quelques mg/kg à plusieurs dizaines dans les sols les plus riches.

Des inventaires cartographiques existent à l'échelle mondiale ou européenne et différentes cartes de l'état du P des sols d'Europe (Figure 1-9) ont été réalisées à partir de la base de données LUCAS (Toth *et al.*, 2014). Le réseau de suivi de l'état des sols de surface LUCAS est un réseau de suivi consistant en 22 000 points de mesure répartis sur l'ensemble du territoire européen, soit 27 états-membres. Parmi tous les paramètres analysés dans le cadre de cette étude, le P a été analysé selon la méthode Olsen (ISO 11263, 1994). La Wallonie figure dans les zones relativement bien pourvues en P disponible. Bien que les teneurs en P soient très élevées en Région flamande, c'est loin d'être le cas sur l'entièreté du territoire wallon.

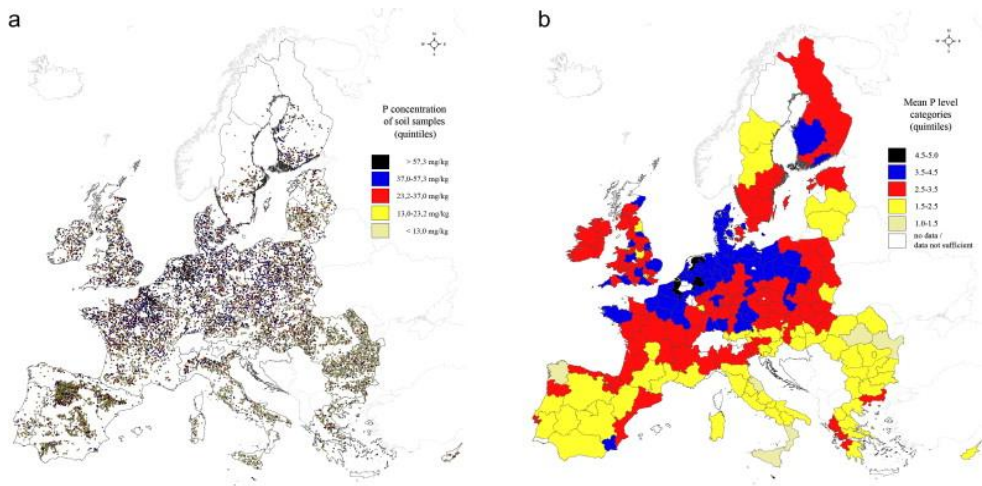


Figure 1-9 - Teneur en P disponible présente les sols de culture européens (issues de Toth *et al.*, 2014 et basées sur les données de la base de données Lucas).

En Wallonie, 5 laboratoires provinciaux réalisent des analyses de terre agricole en routine et conseillent les agriculteurs en matière de fertilisation. Depuis 1994, une base de données centralise l'ensemble des analyses de sol réalisées en Région wallonne par ces laboratoires. Actuellement, plus de 440 000 échantillons sont stockés et la base de données a permis de réaliser régulièrement un état des lieux des

sols de Wallonie (Colinet *et al.*, 2003 ; Genot *et al.*, 2011). Parmi les paramètres analysés, on retrouve le P disponible extrait selon la méthode de Lakanen et Erviö (1971), à l'acétate d'ammonium + EDTA, qui est la méthode de référence en Wallonie pour les conseils de fumure. Aucune autre forme du P n'est actuellement mesurée avec la même densité d'information, malgré leur intérêt potentiel, notamment en ce qui concerne les réserves totales susceptibles d'être emportées par érosion ou les formes solubles dans l'eau.

La carte obtenue à partir des données de P disponible en terres de culture (Figure 1-10) illustre la distribution géographique de cette propriété (Genot *et al.*, 2011). Les teneurs varient de moins de 10 à plus de 170 mg/kg. Les régions les plus touchées par des problèmes d'enrichissement des sols en P sont la région de Comines et le Nord-Ouest de région limoneuse. A contrario, les sols ardennais sont relativement pauvres en P disponible (Genot *et al.*, 2009). En 2008, respectivement 17% et 53% des teneurs mesurées dans les sols cultivés (0-25cm) et les prairies (0-15cm) étaient sous le seuil défini comme niveau à risque de carence pour la plante.

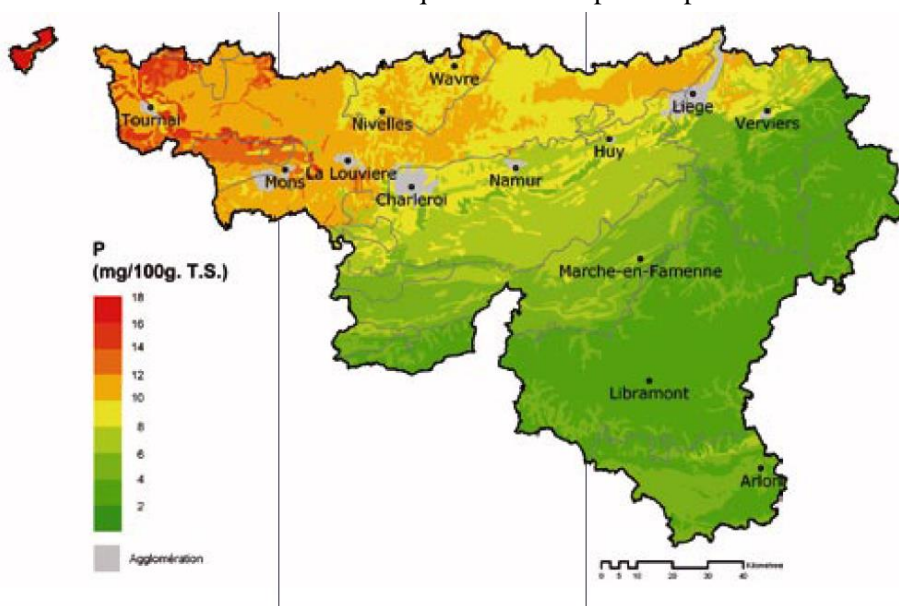


Figure 1-10 - Carte du P disponible en Wallonie issue de la base de donnée de REQUASUD pour le période 2004-2008 (Genot *et al.*, 2011).

5. Politiques actuelles en matière de gestion du phosphore

Le phosphore est un élément au centre des discussions de par sa faible disponibilité et par les problèmes d'eutrophisation des eaux de surface qu'il peut engendrer. Une des actions pour résoudre cette problématique est de limiter les quantités de P apportées via la fertilisation. Cependant, aucune législation européenne n'existe en la matière. Cependant, certains pays ou régions ont élaboré des réglementations spécifiques sur le phosphore ou l'ont intégrée dans d'autres législations plus générales (Directive Nitrates 91/676/EEC, Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/EC, ...). La politique européenne de gestion du P varie très fort d'un pays à l'autre (Amery & Schoumans, 2014). Certains pays présentant peu de problèmes environnementaux liés au P n'imposent pas de restrictions sur les quantités pouvant être apportées au sol. Dans ce cas, les seules législations qui limitent indirectement les quantités de P applicable sont la Directive Nitrates qui limite les quantités de matières organiques épandables et les programmes de bonnes pratiques agricoles en place dans certains pays.

Le tableau 1-1 illustre les politiques en place dans les différents pays européens. Celles-ci peuvent être très variables, que ce soit au niveau des systèmes de restriction utilisés (quantités maximales à apporter, système de l'équilibre, ...) ou du type de matière prise en compte (tous les types, seulement les apports organiques, seulement les apports minéraux, ...). Les pays imposant des limites strictes ont généralement un historique d'apport important en P induisant des teneurs élevées dans le sol.

Tableau 1-1 - Législation liée au P en place dans les différents pays européens (Source : Amery & Schoumans, 2014).

Pays	Législation sur le P	Principe
Allemagne	Inclus dans la directive nitrates	Analyse de sol au moins tous les 6 ans et apports basés sur un équilibre avec les apports. Le bilan ne peut excéder 20 kg P ₂ O ₅ /ha/an en moyenne pour les 6 ans pour tous les types d'apports phosphatés.
Angleterre	aucune	
Autriche	aucune	
Belgique (Flandre)	Décret sur les engrais de ferme	Les quantités de P applicables sont limitées en fonction des cultures (entre 55 et 95 kg P ₂ O ₅ /ha/an). Dans les zones saturées en P, les quantités ne peuvent dépasser 40 kg P ₂ O ₅ /ha/an si le taux de saturation en P est supérieur à 35%.
Belgique (Wallonie)	aucune	
Danemark	Taux maximum applicable mais dans un but consultatif	Une taxe sur le P pour l'alimentation du bétail a réduit le P dans les effluents
Ecosse	Réglementation sur l'eau	Pas d'engrais minéraux dans les zones en excès par rapport aux besoins des cultures.
Espagne	Aucune excepté dans la région d'Extremadura	Dans la région d'Extremadura : max 80 kg P ₂ O ₅ /ha/an.
Estonie	Législation sur l'eau	Limitation des apports organiques à 25 kg P ₂ O ₅ /ha/an. Limitations des apports totaux aux besoins de la culture et à un coefficient fonction des teneurs en P du sol, du taux de C et de la texture.
Finlande	Aucune mais 95% des agriculteurs ont rejoint un programme agro-environnemental	Le programme agro-environnemental conseille les doses à apporter en fonction des cultures et des teneurs en P du sol.
France	Décret ministériel pour les installations classées pour la	La fertilisation doit être en équilibre avec les exportations de la culture dans le cas des très grosses fermes (ICPE) et des quantités maximales sont définies

	protection de l'environnement et décret spécifique dans certains départements	de dans certains départements où le P pose problème.
Grèce	Aucune	
Hongrie	Aucune	
Irlande	Inclus dans la Directive Nitrates	Quantités maximales de P applicables en fonction de l'indice en P et du type de culture ou de prairie.
Irlande du Nord	Règlement sur l'utilisation du P en agriculture	Apports de P limités aux besoins des cultures. Les quantités applicables sont définies sur base d'une analyse de sol et de la culture.
Lettonie	Aucune	
Luxembourg	Aucune mais 85% des agriculteurs sont dans un programme agri-environnemental	Le programme agri-environnemental définit les quantités maximales de P applicables sur base d'une analyse de sol et du type de culture.
Norvège	Subsides pour diminuer les apports	Pas de quantité maximale applicable mais une densité de bétail par exploitation. Dans les zones à risque, des subsides peuvent être acquis si on respecte les recommandations.
Pays-Bas	Inclus dans la Directive Nitrates	Quantités maximales de P applicables en fonction des teneurs en phosphore et de l'occupation du sol (culture ou prairie). Pas de subsides.
Pays de Gales	Aucune	
Pologne	Aucune	
République Tchèque	Aucune	
Suède	Législation sur les effluents d'élevage	Aucune limite sur les engrais minéraux mais maximum 22 kg P/ha/an d'effluents d'élevage ou d'autres engrais organiques.

En Wallonie, aucune législation spécifique n'existe. Les seules législations qui jouent indirectement sur le phosphore sont :

- le *Plan de Gestion Durable de l'Azote* (application de la Directive Nitrates) qui définit les quantités maximales de matières organiques applicables sur les parcelles dans les zones vulnérables pour les nitrates. Cependant, aucune restriction sur les quantités de P minérale n'existe.
- La *Directive Cadre sur l'Eau* qui a permis la mise en place de système de dépollution de l'eau, notamment des systèmes de déphosphatation. Cependant, ceux-ci ne sont pas obligatoires pour les stations de moins de 10 000 équivalents habitant. Ainsi, en fonction des intercommunales chargées du traitement des eaux usées, des systèmes de déphosphatation sont mis en place ou pas pour ce type de station.
- Les législations liées aux cours d'eau comme le respect des 6 mètres de zone tampon le long des cours d'eau qui permet de limiter les pertes de P via le ruissellement de surface et l'érosion.
- Les *méthodes agro-environnementales et climatiques* telles que les bandes aménagées ou les haies qui permettent de limiter les pertes en P via le ruissellement et l'érosion.

Ces législations agissent cependant de manière indirecte et ne sont pas spécifiques au phosphore.

Le fait que les quantités d'apports d'engrais organiques soient limitées sur base des teneurs en azote est intéressant pour limiter les quantités épandues. Cependant, pour certains effluents tels les lisiers de porc ou les fientes de volaille, le rapport N/P est largement inférieur à celui dont ont besoin les cultures (entre 7 et 11), ce qui a pour effet d'apporter des quantités de P excédentaires vis-à-vis des besoins des cultures. C'est un des facteurs explicatifs des problèmes d'eutrophisation dans les régions où un épandage de lisier de porc est réalisé (Bretagne, Flandre, ...).

Un règlement européen sur les matières fertilisantes (organiques/minérales) est en projet au niveau européen. Il restera optionnel et coexistera avec les réglementations nationales, comme c'est le cas actuellement avec la réglementation sur les engrais organiques. C'est un texte lourd et complexe qui est actuellement en discussion avec les pays membres. Cette nouvelle réglementation risque d'avoir des conséquences sur le P car il prévoit notamment de revoir à la baisse les seuils autorisés pour les éléments trace métalliques dans les engrais organiques mais également minéraux. Cela aura des conséquences directes sur les sources de P minéral puisque la majorité des gisements de P présentent des teneurs en Cd élevées. C'est notamment le cas des roches phosphatées marocaines, principale source de P minéral sur le marché mondial.

6. Références Bibliographiques

Antoni V., 2009. *Le phosphore dans les sols nécessité agronomique, préoccupation environnementale*. In., Commissariat général au développement durable. Service de l'observation et des statistiques.

Amery F. & Schoumans O.F., 2014. *Agricultural phosphorus legislation en Europe*. ILVO. 46p.

Arai Y. & Sparks D.L., 2007. Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: a multiscale approach. *Advances in Agronomy*, **94**, 135-179.

Barrow N.J., 1983a. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*, **34**, 733-750.

Batjes N.H., 2011. *Overview of soil phosphorus data from a large international soil database*. Technical Report. IRISC.

Beaudin I., 2006. *Revue de littérature. La mobilité du phosphore*. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec.

Beck M.A. & Sanchez P.A., 1994. Soil Phosphorus Fraction Dynamics during 18 Years of Cultivation on a Typic Paleudult. *Soil Science Society of America Journal*, **58**(5), 1424-1431.

Boulaine J., 2006. Histoire de la fertilisation phosphatée. *Étude et Gestion des Sols*, **13**, 129-137.

Cantin J., 2002. *Les outils actuels de mesure du phosphore à la ferme*. Colloque sur le phosphore du 6 novembre 2002 de l'Ordre des agronomes du Québec.

Carpenter S.R. & Bennett E.M., 2011. Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environmental Research Letters*, **6**(1).

Cellule Etat de l'Environnement Wallon, 2007. *Rapport analytique sur l'état de l'environnement wallon 2006-2007*, MRW - DGRNE, Namur, 736 pp

Charlier I., 1994. Libération du phosphore par quelques sols agricoles de Belgique. Thesis. University of Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium.

Colinet *et al.*, 2003. *Base de données sols de REQUASUD. 2^{ème} synthèse*. REQUASUD. 36p.

Conesa A.P., Fardeau J.C. & Simon-Sylvestre G., 1979. Le phosphore et le soufre. In: Bonneau M. et Souchier B., éd. *Pédologie Constituants Propr. Sol.*, MASSON, 395-407.

Cordell D., Drangert J-O. & Whiteet S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, **19**, 292-305.

Desmidt E., Ghyselbrecht K., Zhang Y., Pinoy L., Van der Bruggen B., Verstraete W., Rabaey K. & Meesschaert B., 2015. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, **45**(4):336-384.

Destain J.-P., 1984. *Etude par différentes méthodes d'extraction de l'évolution des réserves nutritives en phosphore et potassium de sols soumis à 3 niveaux de fumure*. In., Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux (Belgique), pp. 117P. + annexes.

Dorioz J.-M. & Trévisan D., 2008. Le transfert diffus du phosphore dans les bassins versants agricoles : ordres de grandeur, mécanismes, maîtrise. *Ingénieries*, n°spécial, 27-47.

European Environment Agency, 2005. Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment. In. (ed N° 7/2005), *European Environment Agency*, pp. 48p.

Eveillard P., 2009. Le développement durable peut-il se passer d'engrais minéraux. In: *Les rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de la terre*. Blois.

Fardeau J.C. & Conesa A.P., 1994. Le phosphore. In: *Pédologie Tome 2. Constituants et propriétés du sol*. eds B. Bonneau & M. Souchier), Masson publishing, Paris, pp. 649-658.

Fardeau J.C., Morel C. & Boniface R., 1991. Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol : paramètres caractéristiques. *Agronomie*, **11**, 787-797.

Frossard E., Julien P., Neyroud J.-A. & Sinaj S., 2004. *Le phosphore dans les sols. Etat de la situation en Suisse. Cahier de l'environnement n°368.*, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Berne.

Fuentes B., de la Luz Mora M., Bolan N.S. & Naidu R., 2008. Assessment of phosphorus bioavailability from organic wastes in soil. *Developments in Soil Science*, **32**, 363-411.

Gastuche M.C., Fripiat J.J. & Sokolski S., 1963. Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés. *Pédologie*, **13**, 150-180.

Garrigues, A., 2007. Limiter l'impact du phosphore. *Hydroplus*, **169**, 29-36.

Genot V. *et al.*, 2011. *Base de données sols de REQUASUD. 3^{ème} synthèse*. REQUASUD.

Genot V., Colinet G., Brahy V. & Bock L., 2009. L'état de fertilité des terres agricoles et forestières en région wallonne (adapté du chapitre 4 - sol 1 de «L'État de l'Environnement wallon 2006-2007»). *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **13**, 121-138.

Gerdeaux 2007 Phosphore et eutrophisation des eaux douces. Mécanismes et conséquences dans les grands lacs. *Océanis*, n° **33**-1/2. 75-86.

Halajnia A., Haghnia G.H., Fotovat A. & Khorasani R., 2009. Phosphorus fractions in calcareous soils amended with P fertilizer and cattle manure. *Geoderma*. **150**, 209-213.

Hanotiaux, G. 1985. *L'analyse du sol*.

Homsy S. 2004. *Influence des conditions physico-chimiques et biologiques sur les mécanismes de transformation et de distribution du phosphore minéral et organique dans des agrosystèmes de régions tempérées*. Thèse de doctorat, Faculté

Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux (Belgique). Gembloux, 268p.

ISO 11263, 1994. *Qualité du sol - Dosage du phosphore - Dosage spectrométrique du phosphore soluble dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium*.

Johnston A.E., 2000. *Soil and plant phosphate*, Paris: International Fertilizer Industry Association.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agral. Fennica*, **123**, 223-232.

Lindsay W.L. & Vlek P.L.G., 1977. Phosphate minerals. In: Dixon J.B. & Weed S.B., *Minerals in Soil Environments*, 638-659.

McDowell R.W. & Stewart I., 2006. The phosphorus composition of contrasting soils in pastoral, native and forest management in Otago, New Zealand: Sequential extraction and 31P NMR. *Geoderma*, **130** (1-2), 176-189.

Morel R., 1996. *Les sols cultivés*. 2^{ème} édition, Lavoisier TEC&DOC.

Némery J., 2003. *Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la Seine des petits bassins amont à l'estuaire : rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation*. Thèse de doctorat. Université Paris VI - Pierre et Marie Curie (France).

Oelkers EH & Valsami-Jones E., 2008. Phosphate mineral reactivity and global sustainability. *Elements*, **4**, 83-87

Pellerin S., Morel C. & Dorioz J-M., 2005. *Bilan environnemental du phosphore*, in Girard et al., Eds, Paris, DUNOD, chap. 28, 1-18.

Pierzynski G.M., McDowell R.W. & Sims, J.T., 2005. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: Sims J.T. & Sharpley A.N., *Phosphorus: agriculture and the environment*. 53-86.

Richardson A.E., Barea J.M., McNeill A.M. & Prigent-Combaret C., 2009. Acquisition of phosphorus and nitrogen in the rhizosphere and plant growth promotion by microorganisms. *Plant Soil*, **321**(1-2), 305-339.

Schoumans O., Bouraoui F., Kabbe C., van Dijk K. & Oenema O., 2013. Phosphorus management in a changing world – coping with the effects of an increasing human population, resource scarcity and climate change. *7th International Phosphorus Workshop, IPW7*, Uppsala, Suède.

Schvartz C., Muller J.C. & Decroux J., 2005. *Guide de la fertilisation raisonnée : Grandes cultures et prairies*.

Sims, J. T. & Vadas, P. A. 2005. Phosphorus in soils. In: Hillel D., *Encyclopedia of soils in the environment*, Elsevier, 202-216.

Tóth G., Guicharnaud R.A., Tóth B., Hermann T., 2014. Phosphorus levels in croplands of the European Union with implications for P fertilizer use. *European Journal of Agronomy*, **55**, 42-52.

Turner B.L., Cade-Menun, B.J. & Westermann D.T., 2003. Organic phosphorus composition and potential bioavailability in semi-arid arable soils of the Western United States. *Soil Science Society of America Journal*, **67**(4), 1168-1179.

Ulén B., Bechmann M., Fölster J., Jarvie H. P. & Tunney H., 2007. Agriculture as a phosphorus source for eutrophication in the north-west European countries, Norway, Sweden, United Kingdom and Ireland: a review. *Soil Use and Management*, **23** (Suppl. 1), 5-15.

Yang X. & Post W.M., 2011. Phosphorus transformations as a function of pedogenesis: A synthesis of soil phosphorus data using Hedley fractionation method. *Biogeosciences*, **8**, 2907-2916.

2.

Questions de recherche

1. Introduction

De nombreuses recherches ont été menées sur le fonctionnement biogéochimique du cycle du P. Les compartiments écosystémiques et les flux qui les traversent sont ainsi relativement bien connus à l'échelle globale (figure 2-1) (Peñuelas *et al.*, 2013). Dans les sols, les fractions labiles correspondent à 2 à 20% de la réserve totale et les fractions dissoutes de 1 à 4%. En Belgique, les travaux d'Hanotiaux (1966), puis de Homsy (2004) ont confirmé l'ampleur des variations dans le fractionnement du P et donné des éléments de comparaison des différentes méthodes de caractérisation physico-chimique de la réactivité des compartiments.

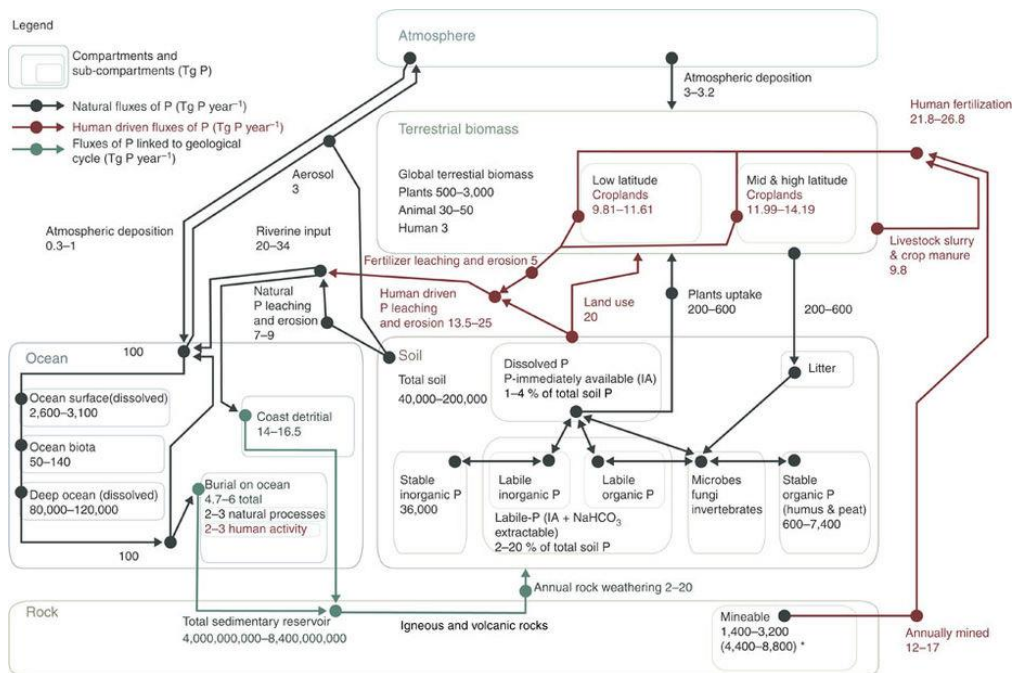


Figure 2-1 - Stocks et flux de P à l'échelle globale (Peñuelas *et al.*, 2013).

Bien que la problématique du P ait été traitée depuis de nombreuses années, il reste de nombreuses questions en suspens. C'est le cas en Wallonie autour de la question de l'inventaire des situations rencontrées en matière de stocks et de fractionnement dans les sols ainsi que de la pertinence des différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de ceux-ci. Le déterminisme spatial de l'état des sols en P, notamment, c'est-à-dire l'importance des facteurs qui régissent les stocks de P, la distribution de cet élément entre les différents compartiments solides et in fine la biodisponibilité de celui-ci, n'est pas complètement élucidé. Quelle est la part de déterminisme due à l'héritage du matériau parental ? Comment les pratiques

anthropiques liées à l'usage agricole des sols modifient-elles cette distribution spatiale ?

Comme évoqué par Desmidt *et al.* (2015), les cycles biogéochimiques, comme celui du P, sont ouverts car une grande quantité de P est extraite des réserves minérales et des sols pour finir dans les eaux de surface. La récupération du P des effluents des activités humaines (Figure 2-2) constitue une voie de fermeture des cycles. En outre, Schoumans *et al.* (2013) suggéraient comme piste de mieux valoriser le P du sol, ainsi que de réutiliser les engrais organiques. Or, la nécessité de rendre le P du sol davantage disponible passe inévitablement par celle de connaître parfaitement les stocks de cet élément et leur réactivité aux apports. Des investigations sont donc nécessaires pour évaluer l'impact d'apports d'intrants, selon leur nature et les propriétés du sol, sur la disponibilité du P. Outre l'aspect agronomique, la question de la disponibilité différentielle du P en fonction des pratiques par rapport au risque d'eutrophisation lorsque les sédiments sont arrachés des sols cultivés vers les eaux de surface reste entière.

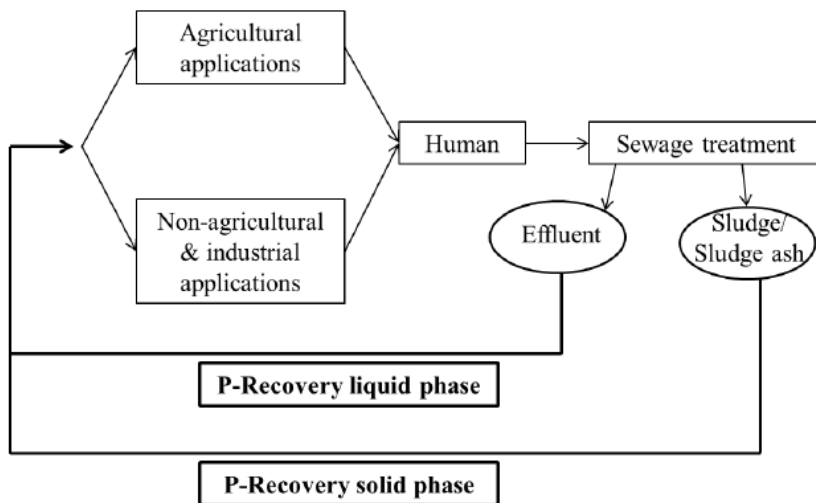


Figure 2-2 - Fermeture du cycle biogéochimique du P par la récupération du P des effluents des activités humaines (Desmidt *et al.*, 2015).

Enfin, les études menées actuellement dans un certain nombre de pays développés en butte aux problèmes de concilier les questions agronomiques et environnementales (Canada, USA, Pays-Bas...) montrent le besoin de définir des indicateurs appropriés de l'état des sols, c'est-à-dire des indicateurs qui soient à même d'indiquer des besoins en fertilisation comme des risques environnementaux. Un grand nombre de travaux ont été menés (cf revue bibliographique présentée dans ce document).

2. Objectifs et organisation de la thèse

Forts des constats faits en introduction, la thèse s'est construite autour d'un objectif général : caractériser l'état des sols en P et identifier les facteurs qui gouvernent sa disponibilité en vue d'adapter les pratiques agricoles aux contraintes environnementales.

La thèse a été organisée en 3 parties correspondant aux objectifs spécifiques de la thèse:

- La première partie vise à caractériser l'effet du fond géochimique et des pratiques agricoles sur les stocks de P dans les sols et la disponibilité de ce dernier. Pour ce faire, nous sommes partis sur une approche générale de caractérisation des principaux sols à l'échelle du territoire wallon.
- Dans la deuxième partie, la question de l'influence des apports organiques et minéraux et sur la disponibilité du P a été abordée notamment à travers des expérimentations en conditions contrôlées. Lors de cette deuxième phase de recherche, les questions ont été posées plus spécifiquement pour les sols limoneux, sols les plus couramment rencontrés en Wallonie et sur la question des matières organiques. Les aspects sur le devenir du P à plus long terme sont eux également abordés dans les discussions finales.
- La troisième partie consiste à faire le point sur les différents indicateurs existants en Wallonie et de discuter de leur pertinence. Les législations actuelles ou futures nécessitent l'utilisation d'indicateurs à la fois agronomiques et environnementaux. Un point a été fait sur les indicateurs utilisés ou utilisables en Wallonie et leur intérêt. La discussion s'est ensuite concentrée sur un indicateur en particulier qui est le taux de saturation en phosphore (TSP).

3. Références bibliographiques

Desmidt E., Ghyselbrecht K., Zhang Y., Pinoy L., Van der Bruggen B., Verstraete W., Rabaey K. & Meesschaert B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, **45**(4), 336-384

Hanotiaux G., 1966. L'étude de la dynamique du phosphore du sol par la méthode du fractionnement. Trans Comm. II & IV, *Int. Soc. Soil Sci.*, IRSIA, publication N°7, 161-174.

Homsy S., 2004. Influence des conditions physico-chimiques et biologiques sur les mécanismes de transformation et de distribution du phosphore minéral et organique dans des agrosystèmes de régions tempérées. Thèse de doctorat, *Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux (Belgique)*. Gembloux, 268p.

Peñuelas J., Poulter B., Sardans J., Ciais Ph., van der Velde M., Bopp L., Boucher O., Godderis Y., Hinsinger Ph., Llusia J., Nardin E., Vicca S., Obersteiner M. & Janssens I.A. (2013). Human-induced nitrogen–phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe. *Nature Communications* **4**, 2934.

Schoumans O., Bouraoui F., Kabbe C., van Dijk K. & Oenema O., 2013. Phosphorus management in a changing world – coping with the effects of an increasing human population, resource scarcity and climate change. *7th International Phosphorus Workshop*, IPW7, Uppsala, Suède.

Première partie

**Influence des propriétés édaphiques
et des pratiques agricoles
sur les formes du phosphore
et sa disponibilité dans les sols**

La Région wallonne présente un contexte géopédologique très variable et une diversité importante de pratiques agricoles. Bien que différentes études aient été faites en Région wallonne, aucune ne caractérise de manière complète l'entièreté du territoire wallon. Préalablement à toute étude plus approfondie, il est donc primordial de caractériser l'état des sols par des approches de fractionnement chimique. Pour ce faire une sélection d'échantillons de référence est nécessaire en vue d'évaluer l'importance respective des matériaux parentaux et de l'usage des sols sur les stocks et la disponibilité du P.

Véritable point d'entrée dans la thèse, cette campagne d'échantillonnage permet la mise en place de collaborations avec d'autres thématiques de recherche. Elle a en effet permis l'échantillonnage d'un nombre très important d'échantillons représentatifs des différents contextes pédologiques rencontrés en Wallonie.

De plus, cette étude globale permet d'évaluer la faisabilité de la prédiction des réserves totales en P dans les sols agricoles sur base de diverses propriétés. Il s'agit en effet d'un paramètre généralement méconnu malgré son importance dans l'évaluation des stocks de P présents dans le sol et des risques de perte par érosion.

Cette première partie de la thèse sera ainsi structurée en 3 chapitres :

- Un premier chapitre décrivant la méthodologie utilisée pour l'échantillonnage des sols à travers tous le territoire wallon et l'originalité de cet échantillonnage ;
- Un deuxième chapitre reprenant les résultats de la caractérisation de l'influence des matériaux parentaux et des pratiques agricoles sur les stocks de P et sa disponibilité tant en surface qu'en profondeur ;
- Enfin, un troisième chapitre évaluant le potentiel de prédiction des stocks de P dans les sols wallons.

3.

Méthodologie d'échantillonnage

Méthodologie de constitution d'une collection d'échantillons de sols en relation avec les principaux matériaux parentaux en Wallonie (Belgique méridionale)

LEGRAIN X., RENNESON M., GENOT V., DEMARCIN P., LIÉNARD A., BOCK L., & COLINET G. (2011). Méthodologie de constitution d'une collection d'échantillons de sols en relation avec les principaux matériaux parentaux en Wallonie (Belgique méridionale). *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **15(S2)**, 683-697.

1. Introduction et objectifs

Le matériau parental est la formation meuble à partir de laquelle se développe un sol. Il est soit autochtone, formé par désagrégation et altération de la roche en place, soit allochtone, transporté par le vent (lœss), les cours d'eau (alluvions), la force de gravité et le ruissellement (colluvions), les glaciers (moraines), ... Il peut être caractérisé globalement par sa composition chimique et minéralogique, ainsi que par ses caractéristiques physiques telle que la granulométrie. Les caractéristiques du matériau parental influencent fortement certaines propriétés des sols qui s'y développent et le matériau parental est reconnu comme un des facteurs majeurs de formation des sols (Jenny, 1941). Derrière l'apparente simplicité de la définition, la notion de matériau parental s'avère plus complexe. S'ajoute à cela une réelle difficulté lorsqu'il s'agit de l'identifier sur le terrain. En effet, bien que génétiquement très précis, le terme « matériau parental » est géologiquement très vague et correspond à une grande diversité de cas (Cornu, 2005). Dans le cadre de cette étude, la notion de matériau parental a été approchée d'une façon pragmatique, par l'identification de grands types de sols reposant sur une formation géologique distincte. Sur cette base, une stratégie d'échantillonnage a été développée afin de répondre aux objectifs suivants : caractériser les sols les plus représentatifs de la diversité des sols agricoles wallons, dans leur spécificité autant que leur variabilité, en relation avec la typologie de la Carte des Sols et avec les matériaux parentaux dont ils sont issus ; dégager la signature chimique, physico-chimique, physique, mécanique et spectrale infrarouge de ces matériaux parentaux, afin de discriminer leur influence de celle des pratiques agricoles sur les propriétés des horizons de surface et constituer une pédothèque et une base de données analytiques de référence en Wallonie, de manière à répondre aux différents projets de recherche actuels et futurs. Les étapes d'élaboration du protocole d'échantillonnage sont détaillées dans la partie méthodologique. La discussion porte sur la justification de la démarche et des choix portés, apporte des éléments de compréhension quant à la nature des matériaux parentaux, types de sols et horizons prélevés et aborde des aspects de représentativité des échantillons récoltés. L'article conclut par des perspectives en termes d'exploitation et d'extension de la collection ainsi constituée.

2. Méthodologie

La démarche mise en œuvre pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage repose sur la stratification du territoire en unités de milieu physique et sur l'identification au sein de celles-ci des matériaux parentaux et des sols dominants. Elle fut réalisée en cinq étapes, comprenant la sélection des matériaux parentaux, la délimitation de zones d'échantillonnage, le choix des types de sols à échantillonner, la localisation des sites de prélèvement et enfin le prélèvement des échantillons.

2.1. Sélection des matériaux parentaux

Malgré l'exiguïté de son territoire, la Wallonie présente un contexte géologique particulièrement varié et contrasté. En effet, hormis quelques lacunes stratigraphiques, les formations présentes en Wallonie s'étagent du Cambrien au Quaternaire. Suite à la succession de périodes de sédimentation, de phases de déformation et de cycles d'érosion, le territoire wallon a été configuré en un certain nombre d'unités structurales majeures. Les formations lithologiques sont principalement d'origine sédimentaire marine, à l'exception de la couverture loessique pléistocène qui forme un manteau quasi continu sur la moitié nord du territoire wallon. Par altération, remaniement, mélange et transport, les substrats géologiques ont donné lieu à une grande diversité de matériaux parentaux, à partir desquels se sont développés les sols que nous connaissons.

La Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250 000 (CNSW250) (Legrain *et al.*, 2011b), la Carte géologique de Belgique¹ à 1/40 000 et les feuillets édités de la Carte géologique de Wallonie² à 1/25 000, toutes disponibles sous format numérique, ont été utilisés pour orienter la sélection des matériaux parentaux. La distinction entre les classes de Principaux Types de Sols (PTS250) se base principalement sur la texture et la nature de la charge caillouteuse de la couverture pédologique, caractéristiques héritées en majeure partie du matériau parental. Pour une texture ou une charge donnée, la confrontation avec la carte géologique permet de différencier des matériaux parentaux soit par la nature lithologique du substrat géologique dont ils sont issus, soit par leur âge. Ainsi, un matériau parental de texture argileuse peut être issu d'une roche meuble argileuse, de l'altération d'une roche cohérente schisteuse ou encore constituer la part résiduelle de la décarbonatation d'une roche calcaire. En ce sens, la CNSW250 et la carte géologique sont deux documents complémentaires ; la première limitant son investigation aux 125 premiers centimètres du sol et la seconde ne renseignant pas ou que partiellement la présence éventuelle de formations superficielles, en ce compris les altérites, au sommet des formations géologiques.

¹ La Carte géologique de Belgique à 1/40 000, levée entre 1890 et 1920, couvre l'ensemble de la Belgique, exceptés les Cantons de l'Est, encore prussiens au moment des levés.

² La Carte géologique de Wallonie à 1/25 000 est en cours de réalisation. Environ un tiers du territoire wallon est actuellement couvert par des feuillets édités.

Par ailleurs, nous disposons du parcellaire agricole de 2007 du SIGEC (Système Intégré de Gestion et de Contrôle). Ce dernier délivre annuellement une information numérique spatialisée de l'occupation des terres agricoles sur le territoire wallon.

Le croisement des trois couches précitées a fourni la base de travail pour objectiver le choix des matériaux parentaux étudiés. Une première sélection consistait à retenir les unités les plus importantes d'un point de vue surfacique. Certaines adaptations ont été apportées pour assurer une bonne représentativité pédologique et couvrir une large gamme de textures. La justification des choix posés est détaillée dans la partie discussion (point 4.1.1).

Le nombre de matériaux parentaux étudiés a été fixé à 12, afin d'atteindre 10 répétitions par classe tout en respectant le nombre total de sites de prélèvement, limité à une centaine pour des raisons budgétaires. Le tableau 3-1 présente ces 12 matériaux (MP I à XII), indique les PTS250 concernés et la nature du substrat sous-jacent. Précisons que les matériaux parentaux n'entretiennent pas toujours de relation génétique avec ce substrat (exemple des MP I à IV) et que les propriétés du substrat ne sont pas nécessairement celles du matériau parental.

Tableau 3-1 - Matériaux parentaux sélectionnés et contexte géo-pédologique - Selected parent materials and geopedological context.

Matériau parental	PTS250 ¹	Substrat		
		Système	Étage	Lithologie (simplifiée)
I - Limons du Hainaut	4010-4020-4030	Paléogène	Thanétien (ex-Landénien) et Yprésien	sables argileux et argiles (sableuses)
II - Limons du Brabant	4010	Paléogène	Lutétien (ex-Bruxellien)	sables grossiers
III - Limons de Hesbaye	4010	Crétacé / Paléogène	Campanien / Priabonien (ex-Tongrien inférieur)	crâies / sables (argileux) micacés
IV - Limons sableux du NO hennuyer	3020	Paléogène	Yprésien	argiles sableuses et sables
V - Produits d'altération de psammites	7410	Dévonien	Famennien supérieur	psammites (grès micacés)
VI - Argiles de décarbonatation de calcaires	7510	Carbonifère	Tournaisien et Viséen	calcaires
VII - Argiles à silicite	7610	Carbonifère / Néogène	Tournaisien et Viséen / Mio-Pliocène	calcaires (à cherts) / argiles et sables
VIII - Argiles d'altération de schistes	5010-5020	Dévonien	Frasnien et Famennien inférieur	schistes
IX - Produits d'altération de phyllades	7110	Dévonien	Praquien (ex-Siegenien)	schistes, phyllades et quartzophyllades
X - Limons ardennais	6010	Dévonien	Lochkovien (ex-Gedinnien) et Praquien (ex-Siegenien)	schistes, phyllades et quartzophyllades
XI - Marnes de l'Hettangien	5010-5020	Jurassique	Hettangien	marnes
XII - Sables du Sinémurien	3010-2010	Jurassique	Sinémurien	grès calcaires

1 Voir légende à la figure 3-2 - See legend to the figure 3-2

2.2. Détermination des zones d'échantillonnage

La carte des Unités de l'Espace Rural (UER) constitue une stratification géomorphopédologique du territoire wallon. Les unités définies sont caractérisées par une spécificité régionale en termes de modèle d'organisation des sols et de relation roches – reliefs – sols – occupation des sols. Elles sont stratifiées en 2 niveaux, comprenant respectivement 24 Districts (DER) et 196 Secteurs de l'Espace Rural (SER) (Legrain *et al.*, 2011b).

La délimitation des zones d'échantillonnage s'est appuyée sur ce découpage cartographique. Pour chaque matériau parental, le SER où la proportion de ce dernier est la plus grande a été sélectionné. Le choix de se restreindre à un seul SER est d'ordre scientifique et pratique. La question de l'homogénéité des substrats géologiques et *a fortiori* des matériaux parentaux étudiés restant entière, l'échantillonnage a été réalisé dans un premier temps sur une zone la plus restreinte possible. Des analyses sur d'autres secteurs permettront ultérieurement d'assurer la validité géographique des informations acquises sur le secteur en question.

2.3. Choix des types de sols échantillonnés

Si le matériau parental, à travers ses propriétés, est reconnu comme un des principaux facteurs de la pédogenèse, il n'en est néanmoins pas le seul, d'où la diversité des sols ayant pu se développer à partir d'un même matériau parental. A *contrario*, des différences en termes de développement pédologique peuvent également refléter des nuances au niveau des propriétés du matériau parental. Pour ces raisons, les types de sols dominants, au sein des PTS250 concernés et sous occupation agricole, ont été sélectionnés pour chaque zone d'échantillonnage. La Carte Numérique des Sols de Wallonie à 1/20 000 (CNSW20) a été utilisée à cette fin (Legrain *et al.*, 2011b). Le tableau 3-2 détaille les types de sols échantillonnés, le nombre de sites de prélèvement et leur ventilation en termes d'occupation du sol.

Tableau 3-2 - Types de sols échantillonnés et nombre de sites de prélèvement

MP	Types de sols échantillonnés ¹				Nb	Occupation		
	Sigles	Texture	Charge	Substrat		C	Pt	Pp
I	Aca, Ada	limoneuse			5	5		
	AbB, AcB, AdB	limoneuse			5	5		
II	Aba(b)	limoneuse			5	5		
	AbB	limoneuse			5	5		
III	Aba	limoneuse			5	5		
	AbB	limoneuse			5	5		
IV	Lda	sablo-limoneuse			4	4		
	Ldc	sablo-limoneuse			6	6		
V	wGbap2	limono-caillouteuse	psammitique	argilo-sableux	5	3	2	
	wGbap4	limono-caillouteuse	psammitique	argilo-sableux	5	4	1	
VI	GbBK2	limono-caillouteuse	argilo-calcaire		5	5		
	GbBK4	limono-caillouteuse	argilo-calcaire		5	5		
VII	Gbax2	limono-caillouteuse	de silexite		4	2	2	
	Gbax4	limono-caillouteuse	de silexite		6	6		
VIII	(x)Edxy, f2EDxy, f2Ehxy	argileuse		schisteux	6	2	2	2
	Edpy, (kf)Ehpy	argileuse		schisto-calcaire	4	2	2	
IX	Gbbf0_1	limono-caillouteuse	schisto-phylladeuse		5	1	2	2
	Gbbfia0_1, Gcbfia2	limono-caillouteuse	schisto-phylladeuse		5	1	3	1
X	Gbb0_1	limoneuse peu caillouteuse			5	1	2	2
	Gbbz	limoneuse peu caillouteuse			5	1	2	2
XI	EDBy	argileuse			4	1	3	
	EDpy, Elpy	argileuse			2	1		1
	(x)-UDB, i/UDB	argileuse lourde		de calcaire mameux	2		1	1
	Ulp	argileuse lourde			2		2	
XII	(w)-Lba2, wLba2, j-wLba	sablo-limoneuse		argilo-grésosableux	6	1	3	2
	Lbp	sablo-limoneuse			2		1	1
	Sbazm, j-wSba	limono-sableuse		argilo-grésosableux	2		1	1

¹ La terminologie est celle de la légende de la Carte des Sols de la Belgique (Bah *et al.*, 2007).

C : culture ; Pt : prairie temporaire ; Pp : prairie permanente

¹ The terminology comes from the legend of the Soil Map of Belgium (Bah *et al.*, 2007).

C : culture ; Pt : temporary grassland ; Pp : permanent grassland

2.4. Localisation des sites de prélèvement

Chaque matériau parental a fait l'objet de prélèvements ponctuels en 10 sites. Un nombre identique de répétitions pour chaque matériau parental fut privilégié par

rapport à une ventilation respectant des proportions surfaciques (variant du simple au décuple), afin d'assurer une représentation minimum de chaque matériau en vue des analyses statistiques tout en respectant le nombre total de sites de prélèvement.

La répartition des 10 sites de prélèvement entre les différents sigles sélectionnés et les occupations prises en compte (terres de cultures – prairies temporaires – prairies permanentes) se veut représentative de la réalité, de légères adaptations étant toutefois apportées pour répondre aux besoins des projets impliqués dans l'étude.

En tenant compte de ces critères et de façon à se libérer du facteur « gestion agricole », 10 parcelles agricoles furent sélectionnées aléatoirement au sein de chaque zone d'échantillonnage, avec la contrainte de permettre un prélèvement à une dizaine de mètres minimum des limites de la plage de sols concernée (afin de se départir des incertitudes spatiales de ces limites liées au caractère continu de la couverture pédologique et à la résolution de la carte) et du bord des parcelles. La figure 3-1 localise les 120 sites de prélèvement au sein de leur zone d'échantillonnage respective.

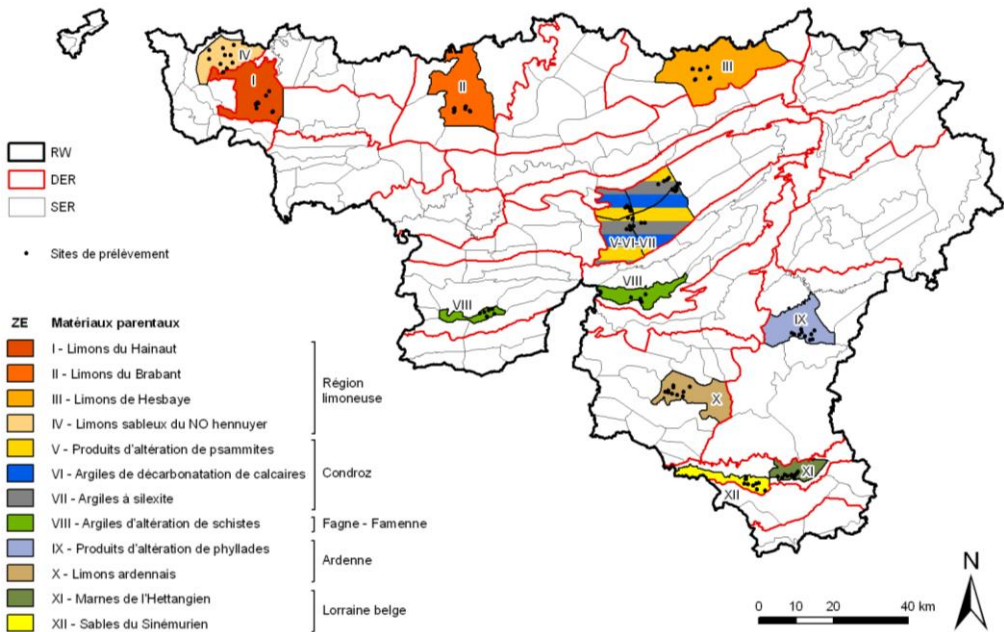


Figure 3-1 - Localisation des zones d'échantillonnage (ZE) et des sites de prélèvement pour les 12 matériaux parentaux sélectionnés en Wallonie.

2.5. Prélèvement des échantillons

En chaque site de prélèvement, géoréférencé *via* un récepteur GPS, un sondage de reconnaissance a été effectué à la tarière sur 125 cm (ou moins si un horizon impénétrable ou la roche étaient présents à moindre profondeur) afin de délimiter les différents horizons. L'horizon de surface (0-20 cm) a fait l'objet d'un échantillonnage composite de 4 prises à la tarière, sur une surface d'un mètre carré.

L'horizon le plus profond, déterminé lors du sondage de reconnaissance, a ensuite été échantillonné *via* un ou deux sondages contigus pratiqués à la tarière. Pour chaque échantillon, environ 2 kg de terre furent prélevés, émottés, séchés et tamisés à 2 mm avant stockage.

La campagne de prélèvement s'est étalée d'octobre à décembre 2008. Cent-vingt sites (76 sous terres de cultures, 15 sous prairies temporaires et 29 sous prairies permanentes) ont été échantillonnés.

2.6. Analyse en laboratoire

L'analyse granulométrique a été réalisée afin d'évaluer la représentativité de l'échantillonnage par rapport à la population globale, pour ce qu'on peut en percevoir par des inventaires plus complets, tels que la base de données *Aardewerk*, contenant pour la partie wallonne les données analytiques de près de 30 000 horizons de 6 000 profils (Van Orshoven *et al.*, 1993).

Les échantillons tamisés à 2 mm sont prétraités afin d'éliminer les ciments organiques et calciques et les carbonates. Les particules sont ensuite dispersées par l'hexamétaphosphate de sodium. Les particules sableuses (50-2 000 μm) sont séparées des particules les plus fines ($< 50 \mu\text{m}$) par sédimentation gravitaire et fractionnées (5 fractions) par tamisage à sec. La fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) et deux fractions limoneuses (2-20 et 20-50 μm) sont déterminées au moyen d'un granulomètre automatique TEXSOL 24B, selon la méthode à la pipette, Norme Afnor NF X31-107 (AFNOR, 2004).

3. Discussion

3.1. Matériaux parentaux

Choix et localisation. Le choix des UER pour déterminer les zones d'échantillonnage se justifie pleinement. En effet, la délimitation de ces unités tient compte de façon étroite des caractéristiques de l'environnement physique et en particulier des types de sols. C'est moins le cas pour la majorité des autres unités de territoire existantes, telles que les Régions agricoles, utilisées fréquemment comme outil de stratification. Ces dernières comptent en outre des unités vastes et hétérogènes du point de vue des caractéristiques géopédologiques (figure 3-2).

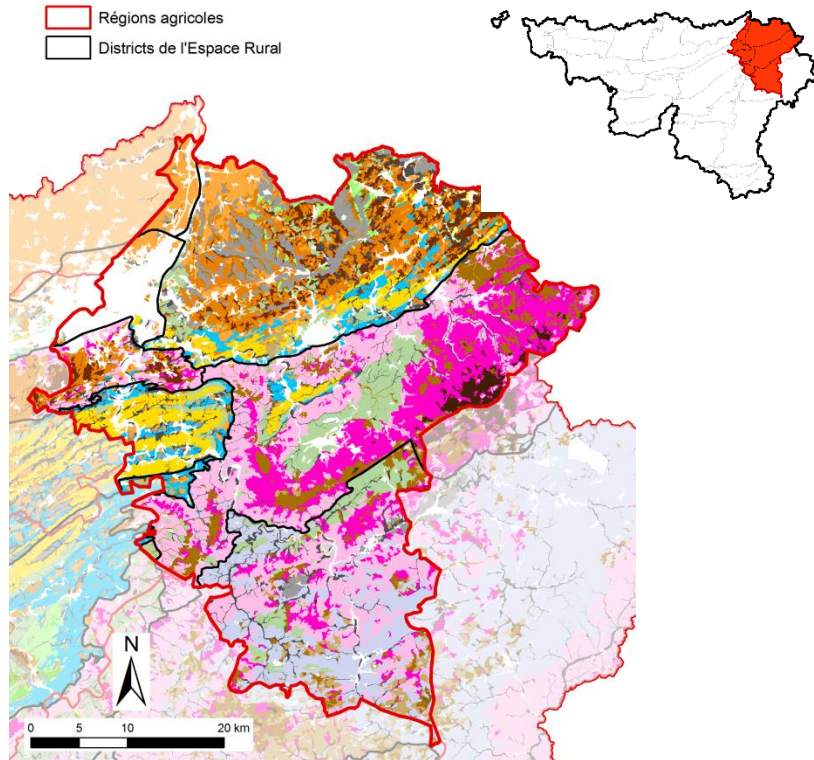


Figure 3-2 - Différence entre les délimitations des Régions agricoles et des Unités de l'Espace Rural – cas de la Région herbagère liégeoise.

Difference between the delimitations of the Agricultural Regions and the Unit of Rural Space – the “Région herbagère liége

Légende des PTS250 : voir Tableau 3-4. - Legend of the PTS250 : see Table 3-4.

En termes de répartition géographique, 10 des 24 Districts de l'Espace Rural (DER) sont représentés, répartis dans la majorité des grandes régions naturelles. L'Entre-Vesdre-et-Meuse, la frange méridionale de la Région limoneuse, le bassin de la Haine, le talus ardennais septentrional et la Lorraine belge méridionale n'ont toutefois pas été investigués en raison d'une représentation limitée des matériaux parentaux sélectionnés ou d'une utilisation agricole moindre.

Le tableau 3-3 présente les superficies, totale et agricole, couvertes par chacun des 12 matériaux parentaux au sein de leur zone d'échantillonnage respective. Ces zones ont été sélectionnées sur base de la dominance ou de la codominance d'un ou plusieurs des matériaux parentaux sélectionnés. De fait, ces derniers couvrent généralement plus de 50 % des zones d'échantillonnage, excepté dans le Condroz, du fait de la diversité des substrats. Le taux de couverture est généralement plus important lorsque la zone concernée est limitée à la surface agricole. De fait, l'orientation agricole faisait partie des critères de sélection des matériaux parentaux. Les écarts à cette règle s'expliquent généralement par la présence dans la zone

d'échantillonnage d'autres matériaux parentaux d'importance agricole (placages limoneux du Condroz essentiellement dédiés aux cultures, sols schisteux de Fagne-Famenne dominés par les prairies, etc.).

Tableau 3-3 - Importance surfacique des matériaux parentaux sélectionnés au sein des zones d'échantillonnage - Surface area of selected parent material within the sampling zones.

MP	Régions naturelles	TOT.		AGRIC.	
		ha	%	ha	%
I	Région limoneuse	17798	85	14927	94
II		18784	75	13908	86
III		28202	84	23463	93
IV		9394	77	8382	82
V	Condroz	15564	35	8983	34
VI		6009	14	3099	12
VII		4204	10	2933	11
VIII	Fagne - Famenne	2231	61	1150	65
		1471	17	871	19
IX	Ardenne	11527	77	6265	79
X		9322	62	3433	60
XI	Lorraine belge	2681	42	1742	50
XII		4662	67	2172	67

TOT. : superficie de la zone d'échantillonnage couverte par le matériau parental ; AGRIC. : superficie de la surface agricole (sur base du SIGEC 2007) de la zone d'échantillonnage couverte par le matériau parental.

TOT.: area of the sampling zone covered by the parent material ; AGRIC.: sampling zone's agricultural area (based on SIGEC 2007) covered by the parent material.

L'extension surfacique totale des matériaux parentaux au sein de leur zone d'échantillonnage respective est très variable, de dizaines de milliers d'hectares en Région limoneuse à moins de 1 000 ha en Fagne-Famenne. Les raisons sont diverses :

- matériaux parentaux d'extension variable : dépôts lœssiques couvrant de grandes surfaces en Région limoneuse, *versus* marnes de l'Hettangien d'extension limitée ;
- niveau de connaissance géologique variable : cas de l'Ardenne éodévotionienne, dont les limites lithostratigraphiques sont imprécises ou inexistantes sur les cartes géologiques existantes (les nouvelles cartes géologiques ne couvrent pas encore cette région).

Les différences de diminution surfacique des zones (de 15 à 65 %) suite à une restriction aux surfaces agricoles reflètent des différences de ventilation de l'occupation des sols entre régions : grandes cultures dominantes en Région limoneuse, surfaces forestières majoritaires en Ardenne, occupations variées ailleurs.

L'importance agricole de la Région limoneuse (36 % de la surface agricole wallonne) justifie le fait d'y multiplier les échantillons (MP I à III). La délimitation a

été guidée par la nature du substrat sous-jacent (tableau 3-1). Celle-ci se reflète à travers le drainage naturel dominant de la couverture limoneuse. Mais la distinction entre les 3 matériaux parentaux concernés se veut également géographique. D'une part, elle permet d'intercepter le gradient d'épaisseur de la couverture limoneuse, pouvant se traduire par une influence plus ou moins grande du substrat sous-jacent. D'autre part, elle apporte des éléments de réponse quant au niveau d'homogénéité de la couverture limoneuse. En effet, plusieurs sources potentielles d'hétérogénéité demandent à être étudiées :

- du fait du classement granulométrique propre aux dépôts d'origine éolienne, des différences en termes d'éloignement à la source devraient se marquer d'un point de vue textural ;
- des diverses générations de limons déposées successivement durant le Pléistocène, la dernière génération forme le plus souvent le matériau parental, sans qu'il ne soit exclu qu'en certains endroits ce ne soit une génération plus ancienne qui affleure. Les différences de caractéristiques chimiques et physiques entre ces générations restent à confirmer. Les études réalisées jusqu'à présent convergent de façon générale vers une absence de différence significative en termes de caractéristiques chimiques (Colinet, 2003).

Les matériaux sablo-limoneux situés au Nord-Ouest du Hainaut (MP IV) sont issus pour partie du remblaiement de la « Vallée flamande » dont l'extension méridionale atteint Tournai, pour partie d'apports éoliens de caractère plus grossier du fait du granulo-classement évoqué précédemment.

Contrairement à la Région limoneuse relativement homogène du point de vue de sa couverture superficielle, le Condroz contraste par la variété de ses substrats. Région agricole d'importance au sud du sillon sambro-mosan, elle est représentée dans notre étude par 3 matériaux parentaux : produits d'altération de psammites (MP V), argiles de décarbonatation de calcaires (MP VI) et argiles à silexite (MP VII).

Si les régions de Fagne-Famenne et de l'Ardenne ont une vocation agricole moins marquée, la superficie de leur territoire et la place importante qu'occupent les prairies justifient leur prise en considération dans la sélection des matériaux parentaux. Ainsi sont repris les argiles d'altération de schistes (MP VIII), les produits d'altération de phyllades (MP IX) et les limons ardennais (MP X).

Les deux derniers matériaux parentaux sélectionnés (marnes de l'Hettangien – MP XI – et sables du Sinémurien – MP XII), d'une surface marginale pour le premier, de moindre utilisation agricole pour le second, permettent d'étendre la couverture spatiale et texturale des matériaux parentaux.

Caractéristiques géopédologiques. Mis à part les distinctions de drainage naturel des sols, la majorité des PTS250 ont été considérés à travers le choix des matériaux parentaux (figure 3-4). Les sols limono-caillouteux à charge schisto-gréseuse (7210 et 7220), importants d'un point de vue surfacique, sont très majoritairement sous forêt, tandis que ceux à charge de grès calcaire ou de grès argilo-calcaire (7710) ou à charge crayeuse (7810) ne couvrent que des surfaces limitées (0,2 et 0,1 % du territoire wallon, respectivement) et très localisées. Les sols schisteux (7310),

dominants en Fagne-Famenne, n'ont pas été étudiés, mais bien les sols argileux (5010 et 5020) issus des argiles d'altération de ces schistes. Les sols tourbeux (1000), les complexes de sols divers (10000) et les sols artificiels et non cartographiés (30000) ont été d'emblée écartés car non pertinents dans le cadre de cette étude.

Tableau 3-4 - PTS250 concernés par la sélection des matériaux parentaux (encadrés rouge).
PTS250 related to the selected parent materials (red boxes).

Sols organiques		% RW	% AGRIC.
	1000 - Sols tourbeux ou tourbières	0,5	0,1
Sols minéraux			
Sols à charge caillouteuse inférieure à 5%			
	2010 - Sols sableux ou limono-sableux à drainage naturel excessif ou légèrement excessif	1,7	0,8
	2020 - Sols sableux ou limono-sableux à drainage naturel principalement modéré ou imparfait	0,5	0,4
	3010 - Sols sablo-limoneux à drainage naturel principalement favorable	1,6	1,9
	3020 - Sols sablo-limoneux à drainage naturel principalement modéré ou imparfait	2,7	3,9
	4010 - Sols limoneux à drainage naturel favorable	16,2	27,7
	4020 - Sols limoneux à drainage naturel modéré ou imparfait	11,3	17,3
	4030 - Sols limoneux à drainage naturel assez pauvre à très pauvre	2,8	3,1
	5010 - Sols argileux à drainage naturel favorable à imparfait	2,1	2,5
	5020 - Sols argileux à drainage naturel assez pauvre à très pauvre	1,0	1,2
Sols à charge caillouteuse de 5% à 15%			
	6010 - Sols limoneux peu caillouteux à drainage naturel favorable	5,2	4,8
	6020 - Sols limoneux peu caillouteux à drainage naturel principalement modéré à assez pauvre	3,4	2,6
Sols à charge caillouteuse supérieure à 15%			
	7110 - Sols limono-caillouteux à charge schisto-phylladeuse et à drainage naturel quasi exclusivement favorable	12,2	9,8
	7210 - Sols limono-caillouteux à charge schisto-gréseuse ou gréseuse et à drainage naturel favorable	7,4	2,9
	7220 - Sols limono-caillouteux à charge schisto-gréseuse ou gréseuse et à drainage naturel modéré à assez pauvre	3,2	1,2
	7310 - Sols limono-caillouteux à charge schisteuse et à drainage naturel principalement favorable	5,6	4,6
	7410 - Sols limono-caillouteux à charge psammitique ou schisto-psammitique et à drainage naturel principalement favorable	4,0	4,8
	7510 - Sols limono-caillouteux à charge calcaire et à drainage naturel quasi exclusivement favorable	3,0	3,1
	7610 - Sols limono-caillouteux à charge de silicite ou de gravier ou de conglomérat et à drainage naturel principalement favorable	1,8	2,4
	7710 - Sols limono-caillouteux à charge de grès argilo-calcaire et à drainage naturel favorable à imparfait	0,2	0,2
	7810 - Sols limono-caillouteux à charge crayeuse et à drainage naturel favorable	0,1	0,2
Complexes de sols			
	10000 - Regroupement de complexes de sols de textures différentes ou sur fortes pentes et de sols de fonds de vallons limoneux ou rocailleux	2,9	2,7
Sols artificiels			
	30000 - Sols artificiels ou non cartographiés	10,5	1,9

% RW : pourcentage du territoire wallon couvert par le PTS250 ;
 % AGRIC. : pourcentage de la surface agricole wallonne (sur base du SIGEC 2007) couverte par le PTS250

% RW : percentage of the Walloon territory covered by the PTS250 ;
 % AGRIC. : percentage of the Walloon agricultural surface (based on the 2007 SIGEC) covered by the PTS250

Cette diversité en termes de principaux types de sols se reflète au niveau des textures des échantillons prélevés (figure 3-3). La comparaison avec la figure 3-4, indiquant la gamme de textures présentes au niveau des sols wallons, le confirme. Seules les classes contenant moins de 10 % d'argile, la classe argileuse légère (AL) pour les horizons de surface et la classe argilo-sableuse (AS) pour les horizons de profondeur ne sont pas ou peu représentées.

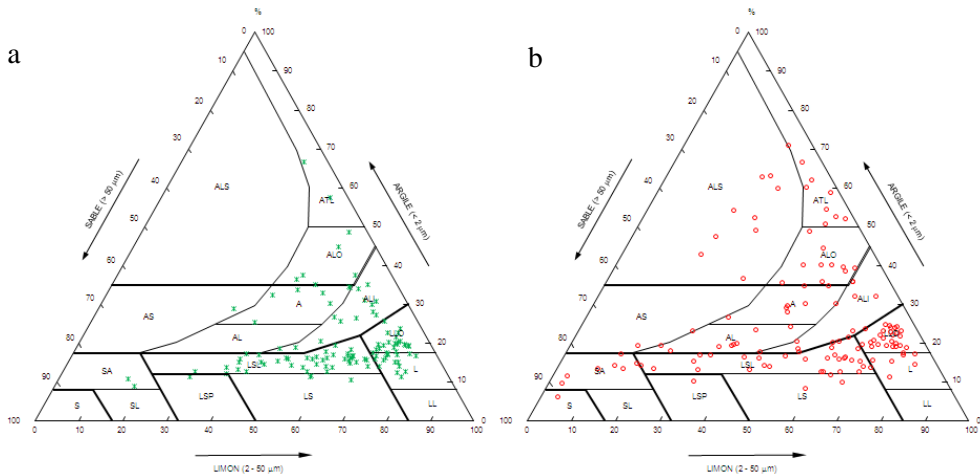


Figure 3-3 - Localisation dans le diagramme belge des textures des échantillons analysés
 Localization of the analysed parent materials in the Belgian texture diagram.

a. horizons de surface ; b. horizons de profondeur
 a. topsoil horizons ; b. subsoil horizons

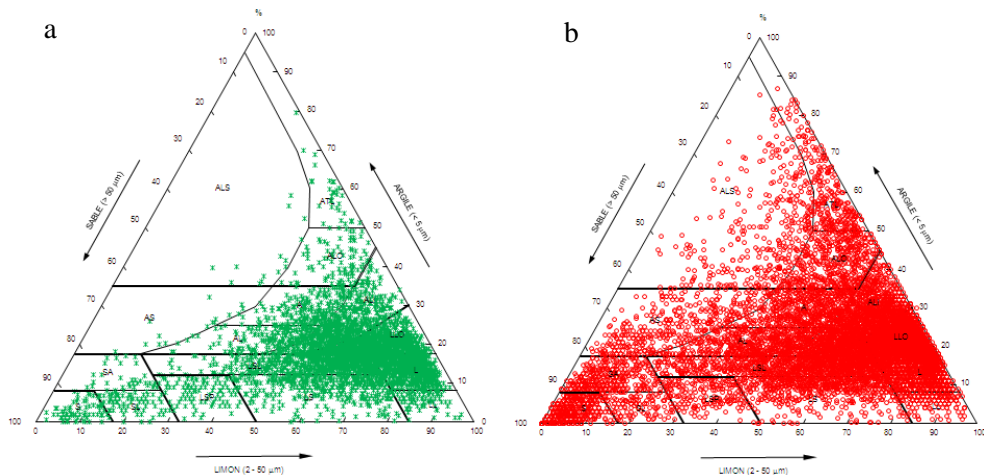


Figure 3-4 - Localisation dans le diagramme belge des textures des échantillons d'Aardewerk - Localization of the Aardewerk samples in the Belgian texture diagram.

a. horizons de surface ; b. horizons de profondeur
 a. topsoil horizons ; b. subsoil horizons

Les substrats géologiques impliqués sont d'âges variés : 6 sont paléozoïques, 3 mésozoïques et 5 cénozoïques (Tertiaire), ces derniers étant en majeure partie enfouis sous une couverture lœssique pléistocène métrique à décamétrique. Il s'agit exclusivement de roches d'origine sédimentaire, soit détritiques terrigènes, meubles ou consolidées, soit biodétritiques carbonatées.

Les feuillets édités de la Carte géologique de Wallonie couvrent 6 des 12 zones d'échantillonnage. Une plus grande précision des limites, mais surtout l'adoption d'un principe lithostratigraphique et non chronostratigraphique rendent cette nouvelle carte plus pertinente par rapport à l'ancienne Carte géologique de Belgique pour identifier des matériaux parentaux distincts. Les deux exemples suivants illustrent le propos :

- Les matériaux parentaux VI et VII ont une origine commune : il s'agit du produit résiduel de la décarbonatation d'un substrat calcaire. Les argiles à silicite se distinguent toutefois par la présence abondante d'éléments grossiers, principalement de nature siliceuse (cherts, calcaire silicifié, quartz, etc.). Cette charge provient pour partie d'éléments grossiers présents originellement dans la roche calcaire. Si la Carte géologique de Belgique ne permet pas d'établir cette distinction, la Carte géologique de Wallonie, en cartographiant des formations distinctes sur base de leur lithologie, le permet.
- Dans le cas des psammites du Famennien supérieur (MP V), la Carte géologique de Wallonie distingue une série de formations, toutes de nature gréseuse, mais différant par la finesse du grain ou par le caractère plus ou moins carbonaté. Contrairement à l'exemple précédent, la Carte des Sols n'apporte pas d'éléments de

discrimination, car l'utilisation du symbole « G » (sols caillouteux) ne permet pas de mettre en évidence d'éventuelles différences texturales et le caractère plus ou moins carbonaté du matériau d'origine n'intervient pas dans l'attribution du sigle.

Les cartes géologiques, anciennes comme nouvelles, ne représentent pas la couverture lœssique, mais donnent des indications ponctuelles sur son épaisseur. Un gradient croissant d'ouest en est laisse présager une influence plus marquée du substrat sous-jacent à l'ouest, là où une épaisseur sub-métrique n'est pas rare.

Les matériaux parentaux I à IV trouvent leur origine dans cette couverture lœssique. Différentes générations de dépôts se sont succédées durant le Pléistocène (Gullentops *et al.*, 2001). Actuellement, il n'est pas possible de les distinguer sur une base cartographique. En termes de composition, le lœss est originellement carbonaté. La partie supérieure a subi par la suite une décarbonatation, ouvrant la voie au processus de lessivage d'argile. Selon l'épaisseur des dépôts lœssiques, leur degré de décarbonatation, le niveau de développement et de troncature du profil, ce lœss originel peut subsister, à profondeur variable.

Les matériaux parentaux V à XII sont issus de l'altération du substrat sous-jacent. Deux remarques s'imposent :

- De nombreuses études ont démontré que les apports éoliens ont couvert la totalité du territoire wallon (Bourguignon *et al.*, 1955 ; Manil, 1958 ; Bourguignon *et al.*, 1961). En couverture continue sur les plateaux de Moyenne Belgique, leur présence en Haute Belgique est plus inégale. S'ils forment par endroits des dépôts relativement homogènes, préservés de l'érosion à la faveur du contexte topographique, ils sont le plus souvent mélangés intimement et dans des proportions variables aux produits d'altération en place.
- A la faveur des cycles glaciaires du Quaternaire, la couverture superficielle a subi en de nombreux endroits des phénomènes de cryoturbation et de solifluxion. Il découle de ces remaniements une relation plus ténue, plus complexe, entre cette couverture et le substrat sous-jacent.

Ce double constat explique la prudence à avoir lorsqu'il s'agit d'associer étroitement le terme de « matériau parental » à la notion de « produit d'altération du substrat », cet accord étant l'exception plutôt que la règle dans le contexte des sols wallons.

Par ailleurs, si la couverture superficielle est d'épaisseur modeste, une érosion ultérieure et/ou la pédogenèse qui s'y développe peuvent entraîner la disparition ou la transformation du matériau parental.

3.2. Types de sols échantillonnés

Les sigles de la Carte des Sols correspondant aux types de sols échantillonnés renseignent les classes texturales limono-sableuse, sablo-limoneuse, limoneuse, argileuse et argileuse lourde (tableau 3-2). Les sigles relatifs aux sols limono-caillouteux (MP V, VI, VII, IX et X) ne mentionnent pas la nature texturale de la

terre fine, généralement sablo-limoneuse, limoneuse ou argileuse. Le cartographe assignait un symbole de classe texturale sur base des sensations tactiles dans les 50 premiers centimètres du sol. La texture des horizons de profondeur peut différer plus ou moins fortement de celle en surface pour diverses raisons :

- développement pédogénétique menant à la formation d'horizons présentant des textures contrastées (exemple des horizons B texturaux des MP I à IV) ;
- présence d'un substrat, de nature lithologique différente de la couverture sus-jacente (exemple des MP VI et VII) ;
- couche superficielle constituée d'apports éoliens mélangés aux produits d'altération locaux, rendant la texture plus légère (symbole « y » des MP VIII et XI) ou plus lourde (symbole de texture « L » ou symbole « z » du MP XII) par rapport aux matériaux autochtones de profondeur ;
- couche superficielle constituée d'une nappe de solifluxion reposant sur des matériaux d'origine différente (cas fréquent lorsque la nature lithologique du substrat varie sur de courtes distances).

Les types de sols échantillonnés ont pour la plupart un horizon diagnostique de type B textural (éventuellement dégradé) ou B structural. On notera les exceptions suivantes :

- dans le cas du MP VIII, les teneurs élevées en argile conduisent à une morphologie de profil qui rend délicate la distinction d'horizons ;
- les sols issus des matériaux parentaux VI et VII sont de type polycyclique : la couche argileuse ou argilo-sableuse, située entre 20 et 80 cm de profondeur et surmontée d'une couverture superficielle d'origine éolienne, présente régulièrement dans sa partie supérieure un paléosol, plus ou moins tronqué et remanié, au niveau duquel se surimposent des processus pédogénétiques (de type lessivage) en cours actuellement ;
- des sols sans développement de profil (colluviaux ou alluviaux) ont été échantillonnés lorsque leur importance relative au sein de la zone d'échantillonnage était significative (cas des MP VIII, XI et XII).

Pour un matériau parental donné, les types de sols retenus se différencient par :

1. la prise en compte de sols colluviaux ou alluviaux (MP VIII, XI et XII) ;
2. leur stade d'évolution pédogénétique (MP IV) ;
3. le degré d'altération de la charge caillouteuse (MP IX) ;
4. l'importance de la couverture superficielle d'origine éolienne (MP X) ;
5. des nuances granulométriques (MP XI et XII), en relation avec le point 4 ;
6. leur degré d'érosion (MP I à III) ;
7. leur profondeur (MP V à VII), en relation éventuelle avec les points 4 ou 6.

L'importance surfacique des types de sols échantillonnés au sein des zones d'échantillonnage est indiquée dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5 - Importance surfacique des types de sols échantillonnés au sein des zones d'échantillonnage.

Surface area of sampled soil types within the sampling zones.

MP	TOT.			AGRIC.		
	ha	% ZE	% MP	ha	% ZE	% MP
I	11614	55	65	10047	63	67
II	13948	56	74	10428	64	75
III	17546	52	62	14838	59	63
IV	4338	35	46	4001	39	48
V	1009	2	6	682	3	8
VI	2971	7	49	2058	8	66
VII	3575	8	85	2480	9	85
VIII	2106	57	94	1095	62	95
	966	11	66	569	13	65
IX	4789	32	42	2771	35	44
X	6665	44	71	2271	39	66
XI	2681	42	100	1742	50	100
XII	4662	67	100	2172	67	100

TOT. : superficie totale ; AGRIC. : surface agricole (sur base du SIGEC 2007) ; % ZE : proportion de la zone d'échantillonnage (totale ou agricole) couverte par le(s) sigle(s) échantillonné(s) ; % MP : pourcentage de la surface (totale ou agricole) du matériau parental au sein de la zone d'échantillonnage couverte par le(s) sigle(s) échantillonné(s).

TOT.: total area ; AGRIC.: agricultural area (based on SIGEC 2007) ; % ZE : proportion of the sampling zone (total or agricultural) covered by the sampled sigle(s) ; % MP : proportion of the area (total or agricultural) of the parent material within the sampling zone covered by the sampled sigle(s).

La comparaison avec les chiffres relatifs aux matériaux parentaux (tableau 3-2) montre des tendances identiques, à savoir :

- une extension surfacique (totale ou agricole) de plus de 10 000 ha à moins de 1 000 ha ;
- une couverture de la zone d'échantillonnage variant entre 35 et 70 %, sauf pour le Condroz pour les raisons citées plus haut ;
- une augmentation sensible de proportion lorsque la zone d'échantillonnage est limitée à sa surface agricole. Le caractère dominant du (des) sigle(s) échantillonné(s) se traduit par une emprise variant entre 40 et 100 % de la superficie totale du matériau parental. Le matériau parental V est l'exception, les types de sols échantillonnés (wGbap2 et wGbap4) se distinguant des types de sols majoritaires (Gbap2 et Gbap4) par un substrat fortement altéré (raison

de leur sélection), dont l'extension est limitée aux replats sommitaux des bombements psammitiques.

3.3. Horizons prélevés

Les échantillons de surface ont été prélevés dans l'horizon A. En prairie, il s'agit de l'horizon héli-organique (A1). En culture, il s'agit de la couche arable (Ap) dont la profondeur est celle du labour. Lorsque le sol échantillonné a subi une érosion importante, cet horizon Ap peut se former en partie dans l'horizon minéral sous-jacent.

Les échantillons prélevés en profondeur visent à couvrir une diversité de situation, en relation avec les principaux types de sols issus de chacun des matériaux parentaux sélectionnés. Ces échantillons proviennent donc d'horizons divers : horizons B textural (Bt), B structural (Bw), roche-mère pédologique (C), substrat meuble sans relation avec le dessus (D). Au sens strict, seul l'horizon C se définit comme le matériau parental du sol qui le recouvre. Dans l'étude menée, cet horizon C n'a pas toujours pu être prélevé. Deux raisons principales l'expliquent :

- seuls les 125 premiers centimètres du sol (profondeur d'investigation lors du levé de la Carte des Sols) ont été pris en considération pour l'attribution des sigles pédologiques. La stratégie d'échantillonnage se basant sur la typologie de la Carte des Sols, les échantillons ont été prélevés dans les 125 premiers centimètres. Or, il arrive que l'horizon C ne soit pas atteint à cette profondeur, correspondant le plus souvent à un horizon de transition de type BC. C'est le cas des sols limoneux lessivés préservés de l'érosion (partie des MP I à IV) ;
- l'horizon C original a parfois totalement disparu, transformé par évolution pédogénétique. En effet, si le sol issu du matériau parental est de faible épaisseur (parce que le matériau parental est lui-même peu épais ou suite à une érosion importante), les processus de pédogenèse peuvent atteindre la totalité du solum, horizon C y compris. C'est le cas d'une partie des sols sablo-limoneux du Nord-Ouest hennuyer (MP IV), où la couverture limoneuse est par endroit très peu épaisse : l'horizon C n'est parfois plus présent, un horizon BD faisant la transition entre l'horizon B textural et le substrat sablo-argileux sous-jacent (horizon D). C'est le cas également de la majorité des sols développés dans une couverture superficielle sub-métrique issue d'apports éoliens et d'éléments locaux mélangés et transportés par ruissellement et solifluxion (MP V à VII).

4. Perspectives

4.1. Exploitation de la collection

Cette collection de matériaux a été constituée en vue de répondre aux besoins spécifiques de plusieurs projets et thèses menés actuellement au sein de l'Unité de Science du Sol de Gembloux Agro-Bio Tech. Outre le menu d'analyses de base (humidité résiduelle, pH H₂O et KCl, carbonates, carbone organique total) et en fonction des objectifs recherchés, un panel d'analyses varié est programmé :

- détermination des formes du phosphore (total, minéral, organique ou disponible) dans le cadre d'une thèse visant à mieux caractériser les formes de phosphore au sein des principaux types de sols wallons et à distinguer l'effet du fond géopédochimique et de l'occupation du sol sur les teneurs en phosphore observées ;
- détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et utilisation des échantillons pour contribuer à la constitution d'une base de données spectrales infrarouge caractéristique des sols agricoles wallons. Cette base permettra de prédire les taux de carbone organique total, d'azote total, d'argile et la CEC des échantillons provenant des sols agricoles wallons (Genot *et al.*, 2011a) ;
- contribution à la connaissance de la variabilité intra-parcellaire des sols et de leurs propriétés, notamment utile pour une meilleure gestion des parcelles agricoles et du suivi de leur fertilité (Genot *et al.*, 2011b).
- détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques dans le cadre de recherches menées au sein de l'Unité en matière de fond pédogéochimique ;
- détermination de la granulométrie, des limites d'Atterberg, des valeurs au bleu et des courbes pF (sur échantillons remaniés) dans le cadre des travaux menés par le Projet de Cartographie Numérique des Sols de Wallonie (PCNSW) en matière de caractérisation physique des principaux types de sols wallons.

La valeur de cette collection tient autant à la multiplicité des analyses dont elle fait l'objet qu'à la façon dont elle a été constituée. De ce fait, elle contribue efficacement à une des missions du PCNSW, à savoir le développement de systèmes régionaux d'information sur les sols et leurs propriétés. Parmi les objectifs visés, citons :

- la caractérisation chimique, physico-chimique, physique et spectrale infrarouge des principaux types de sols wallons, en relation avec leur matériau parental ;
- la mise en évidence des spécificités régionales ;
- l'étude de la variabilité des unités cartographiques.

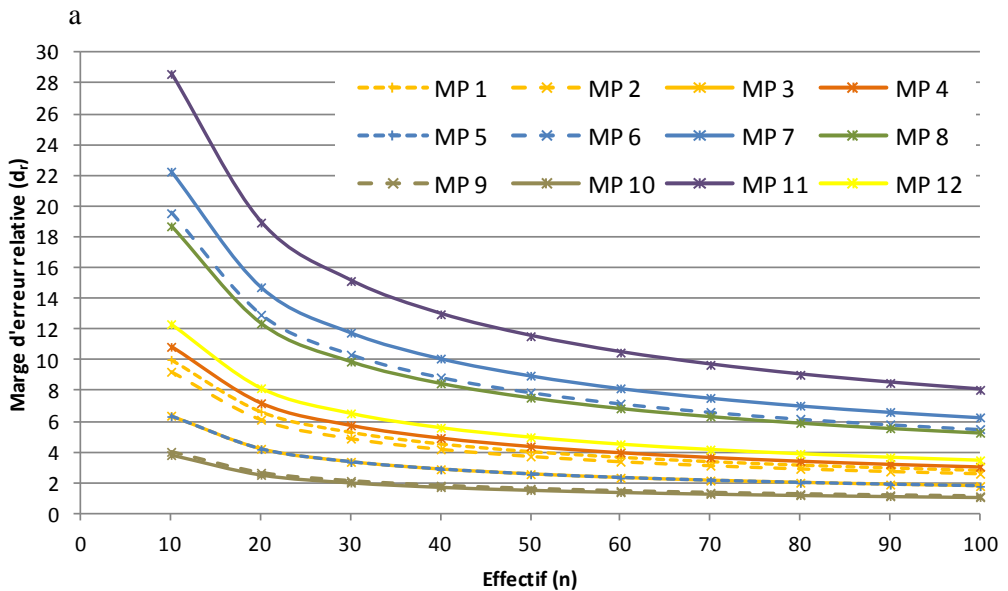
La quantité de terre disponible (environ 2 kg par échantillon) doit permettre de mener à bien d'autres investigations à l'avenir (caractérisation minéralogique, etc.).

4.2. Extension de la collection

Cette première campagne de collecte visait à couvrir une diversité de situations parmi les sols agricoles développés à partir des matériaux parentaux sélectionnés. En fonction des questions de recherche envisagées, la multiplication des répétitions pour un matériau parental ou un type de sol donnés seront indispensables pour améliorer la précision de l'estimation de paramètres statistiques. A titre d'illustration, la figure 3-5 montre la marge d'erreur relative d'estimation de la teneur moyenne en argile pour les 12 matériaux parentaux étudiés en fonction de l'intensité d'échantillonnage. Ces courbes ont été tracées à partir de l'équation (1) (Dagnelie, 1975).

$$D_R = \frac{t_{1-\alpha/2} \cdot V}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

où d_r est la marge d'erreur relative ; t est la variable t de Student à $n-1$ degrés de liberté pour un degré de confiance de $\alpha-1$ (α pris ici égal à 0,05) ; V est le coefficient de variation estimé, exprimé en pourcent de la moyenne ; n est l'effectif.



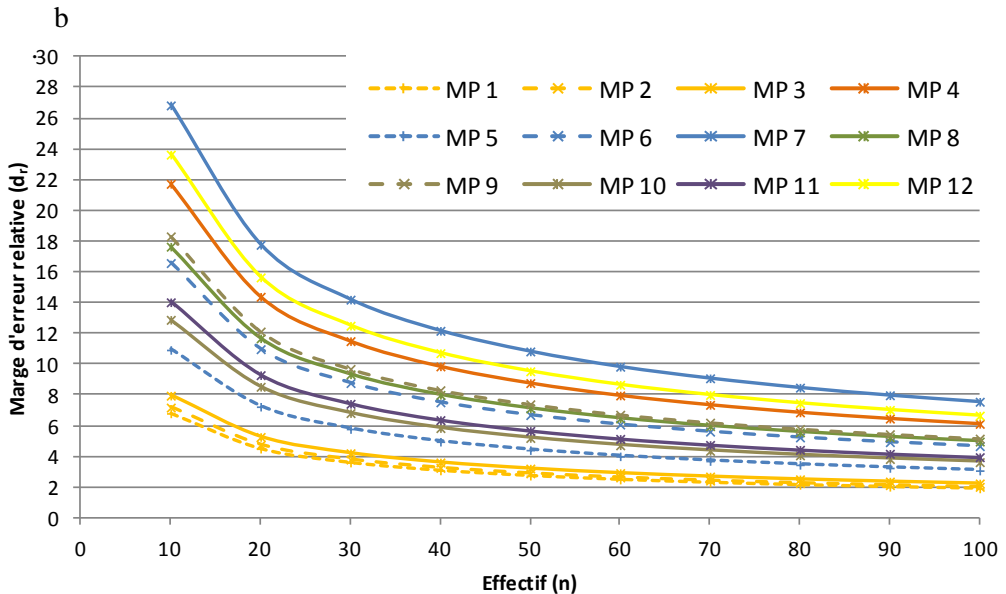


Figure 3-5 - Erreur relative d'estimation de la teneur moyenne en argile pour les 12 matériaux parentaux étudiés en fonction de l'intensité d'échantillonnage.

a. horizons de surface ; b. horizons de profondeur

Relative error of the estimated mean clay content for the 12 studied parent materials according to the sampling intensity.

a. topsoil horizons ; b. subsoil horizons

Les principaux enseignements sont les suivants :

- l'intensité de sondage actuelle (soit 10 échantillons par classe) permet d'estimer la teneur moyenne en argile avec une erreur relative de 5 à 30 %, en surface comme en profondeur ;
- pour les horizons de surface, les matériaux parentaux argileux (MP VI, VII, VIII et XI) sont marqués par une variabilité plus importante, qui se traduit par un marge d'erreur relative plus élevée ;
- exception faite de ces matériaux parentaux argileux, la marge d'erreur relative ne dépasse pas 12 % pour un effectif de 10 échantillons en surface ;
- un même niveau d'erreur relative maximum en profondeur demanderait de porter l'effort d'échantillonnage à 25 pour 9 des 12 matériaux parentaux et de 40 à 60 pour les 3 autres ;
- ces derniers se caractérisent soit par une diversité de substrats plus importante (MP IV et XII), soit par un degré d'altération variable et donc des teneurs en argile et sables très différentes (MP VII).

Cette campagne d'échantillonnage avait comme contrainte un prélèvement à partir de sondages réalisés à la tarière. Le prélèvement d'échantillons non remaniés à partir

de fosses permettrait d'élargir la palette des mesures envisagées, notamment les caractéristiques physiques des échantillons (densité apparente, courbes pF, etc.).

Les échantillons ont été prélevés au sein de zones d'échantillonnage définies en fonction de la dominance d'un des matériaux parentaux sélectionnés. Pour chacun de ceux-ci, le prélèvement d'échantillons dans d'autres zones permettrait d'assurer la validité géographique des informations acquises sur une zone d'échantillonnage (exemple : argiles à silexite en Condroz, voire dans l'Entre-Vesdre-et-Meuse).

Des campagnes ultérieures permettront d'élargir les investigations à d'autres matériaux parentaux :

- matériaux parentaux différant des premiers investigués uniquement par l'âge de la formation géologique (exemples : sables de couverture dans la vallée de la Haine ou marnes du Keuper en Lorraine belge) ;
- matériaux parentaux à l'origine des sols à charge gréseuse, schisteuse, crayeuse ou de macigno, correspondant aux quatre classes de Principaux Types de Sols écartées de la première campagne.

5. Conclusions

Nous assistons actuellement à un regain d'intérêt sur la connaissance des sols et de leurs propriétés, en relation avec une prise de conscience accrue de leur importance dans un grand nombre de questions environnementales liées au développement des activités humaines. Cet intérêt se traduit par un besoin d'informations quantifiées sur les propriétés et le fonctionnement des sols. Affirmer qu'il n'existe pas de données concernant les sols serait inexact, mais leur utilité est fréquemment limitée pour diverses raisons :

- nombreuses données « grises », disséminées dans des rapports, thèses, expertises et projets divers, sans être répertoriées ni diffusées ;
- échantillons mal localisés ;
- échantillons dont la méthode de prélèvement ne prend en compte ni la typologie des sols ni la différenciation en horizons ;
- échantillons limités à l'horizon de surface ou à un horizon de profondeur ;
- données ne mentionnant pas les méthodes analytiques utilisées ;
- nombre d'analyses limitées pour un même échantillon, sans que ce dernier soit encore disponible pour conduire de nouvelles analyses.

Sans délaisser pour autant les données « historiques », la constitution d'un nouveau jeu de données tenant compte de ces éléments s'avère nécessaire. La collection d'échantillons de sols récemment constituée à l'Unité de Science du Sols de Gembloux Agro-Bio Tech répond partiellement à ce besoin. Elle se caractérise par une stratégie d'échantillonnage qui repose sur la stratification du territoire en unités physiques et sur l'identification au sein de celles-ci des matériaux parentaux et des sols dominants. Ainsi, l'importance attachée à la représentativité des échantillons fait de cette collection et de la base de données analytiques associée des outils de référence en Wallonie qui pourront répondre aux besoins de nombreux

projets de recherche actuels et futurs. Par ailleurs, les sites de prélèvement gardent leur pertinence dans la perspective d'une mise en place de réseaux de monitoring sur la qualité des sols.

6. Remerciements

Ce travail a été en partie financé par l'ASBL REQUASUD. Nous remercions également tous les agriculteurs ayant autorisé les prélèvements sur leurs terres, ainsi que le Centre provincial de l'agriculture et de la ruralité (La Hulpe) pour la mise à disposition de sa pulvérisette.

7. Abréviations

CNSW20 : Carte Numérique des Sols de Wallonie à 1/20 000

CNSW250 : Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250 000

DER : District de l'Espace Rural

MP : matériau parental

PTS250 : Principaux Types de Sols de la CNSW250

SER : Secteur de l'Espace Rural

SIGEC : Système Intégré de Gestion et de Contrôle

UER : Unité de l'Espace Rural

8. Bibliographie

AFNOR, 2004. *Evaluation de la qualité des sols. Vol. 2. Méthodes d'analyses physique et biologique*. Paris : AFNOR.

Bah B., Legrain X., Engels P., Colinet G., Bock L., 2007. *Légende de la Carte Numérique des Sols de Wallonie – version 2*. Convention pour le compte de la Région Wallonne (DGA, MRW). Gembloux, Belgique : Unité Sol-Écologie-Territoire (Laboratoire de Géopédologie), Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux.

Bourguignon P. & Delecour F., 1955. Identification de loess en Gaume. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, **78**, 317-334.

Bourguignon P. & Delecour F., 1961. Superposition de loess dans l'Entre-Sambre-et-Meuse. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, **84**, 377-400.

Colinet G., 2003. *Éléments traces métalliques dans les sols. Contribution à l'étude de leur déterminisme spatial en Région limoneuse belge*. Thèse de doctorat : Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux (Belgique).

Cornu S., 2005. *Pédogenèses d'hier et d'aujourd'hui*. Mémoire pour l'Habilitation à diriger les recherches : Université d'Orléans (France).

Dagnelie P., 1975. *Théorie et méthodes statistiques: applications agronomiques* (vol. 2). Gembloux : Presses agronomiques.

Genot V. *et al.*, 2011a. Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **19**(2), 117-138.

Genot V. *et al.*, 2011b. Pour un échantillonnage et un conseil agronomique raisonné, les outils d'aide à la décision. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **15**(S2), XX-XX.

Gullentops F., Bogemans F., De Moor G., Paulissen E. & Pissart A., 2001. Quaternary lithostratigraphic units (Belgium). *Geologica Belgica*, **4**(1-2), 153-164.

Jenny H., 1941. *Factors of Soil Formation. A System of Quantitative Pedology*. New York : McGraw-Hill, 109p.

Legrain X., Demarcin P., Colinet G. & Bock L., 2011a. Cartographie des sols en Wallonie (Belgique méridionale) : aperçu historique et présentation des travaux actuels de valorisation et de révision de la Carte Numérique des Sols de Wallonie. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **15**(S2), 647-656.

Legrain X., Bock L. & Colinet G., 2011b. Note technique : carte des sols et produits dérivés en Wallonie. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **15**(S2), XX-XX.

Manil G., 1958. Contribution à l'étude des lœss ardennais. *Bull. Soc. Belg. Geol. Paleontol. Hydrol.*, **67**(1), 128-140.

Van Orshoven J. & Vandenbroucke D., 1993. *Guide de l'utilisateur de Aardewerk – Base de données de profils pédologiques*. Rapport 18B. Louvain, Belgique : Instituut voor Land- en Waterbeheer, Katholieke Universiteit Leuven.

4.

Effets des matériaux parentaux et des pratiques agricoles sur le statut des sols en phosphore

Relationships between the P status of surface and deep horizons of agricultural soils under various cropping systems and for different soil types: a case study in Belgium

RENNESON M., DUFEY J., LEGRAIN X., GENOT V., BOCK L., & COLINET G. (2013). Relationships between the P status of surface and deep horizons of agricultural soils under various cropping systems and for different soil types: a case study in Belgium. *Soil Use and Management*, **29(S1)**, 103-113.

1. Introduction

Phosphorus (P) along with nitrogen (N) and other elements are essential for the growth and function of terrestrial and aquatic plants. However, excessive P from point and nonpoint sources can cause environmental degradation through, for example, eutrophication of surface waters. Anthropogenic sources of P are wastewater treatment plants and soil runoff. The essential but potentially problematic nature of P must be considered when developing management strategies for this element as stated in the EU Water Framework Directive (European Union, 2000). It is important, therefore, to have an accurate and thorough understanding of quantities and forms of P in soil, and of its tendency to migrate to other parts of ecosystems. The movement of P depends both on mobilization factors and P content in the soil. Substantial data have been collected to indicate that the risk of P loss is directly proportional to the soil P content.

There are several factors that determine the total P content in soil (P_{tot}), which are related to sources or losses in the biogeochemical cycle. A fraction of P in soils originates from the weathering of rocks, the speed of release being 0.01 to 1 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ (generally between 0.05 and 0.20 in Europe) (Newman, 1995). However, the amount of P derived from the geochemical background can vary substantially, depending on the characteristics of local minerals. Sedimentary rocks are dominant in Belgium. The P content of shales, for example, can be as high as 700 mg kg⁻¹, while in sandstones 170 mg kg⁻¹ is a more typical P content (ISMA, 1982). Pedogenesis leads to modifications of rock properties; the more developed a soil, the less likely parent materials will have a major impact on P content (Zhang *et al.*, 2002). Comparison of topsoil content with deeper horizons may be useful in order to assess the respective contributions of geogenic and anthropogenic sources in cultivated soils (Zhang *et al.*, 2002).

P is also available for plant growth through the decomposition and transformation of organic matter. The mineralization process is influenced by soil biota, the type and complexity of soil organic matter and various physical and chemical factors such as temperature, soil moisture or pH. The contribution of organic P to the total

nutrient load may be especially important in pastures that experience significant livestock grazing over several years (Johnston, 2000).

In many environments a large proportion of the P in soil may be anthropogenic, mainly from organic or inorganic fertilizers. Several studies have documented the positive correlation between soil P content and fertilizer application rates (Shepherd & Withers, 1999; Wang *et al.*, 2010) or livestock density (De Smet *et al.*, 1996). After decades of increase in the use of mineral fertilizers, application rates have begun to drop in Belgium as a result of increases in fertilizer prices and environmental awareness.

In the biogeochemical cycle, P inputs are counterbalanced by P losses. While P can be lost through leaching which generally occurs at higher rates in sandy soils receiving high inputs of pig manure, this process is considered negligible in Wallonia. Most P losses occur via runoff and erosion, which are affected by soil relief and cover. P loss occurs through plant uptake, the magnitude of this pathway being dependent on plant species.

Because of the importance of pedogenesis and geochemistry, some researchers have suggested that soil type is a main driving factor for P content and should therefore be taken into consideration in both agronomic and environmental questions. Beauchemin & Simard (1999) propose a classification of soils into homogeneous groups for the implementation of strategies to minimize P loss. Similar reasoning has also been used for sulphates (Barton *et al.*, 1994) and trace elements (Zhang *et al.*, 2002; Colinet *et al.*, 2004).

In soil, P can be divided into various compartments or pools according to soil constituents. The first step in determining the appropriate pool involves quantifying the organic (P_{org}) and inorganic (P_{inorg}) fractions. Although most of the P used by plants is in an inorganic form, soil P_{org} reserves can play a significant role by acting as a reservoir from which usable P is obtained (Cross & Schlesinger, 1995). The proportion in each compartment depends on different factors such as land use or soil development. Surface P_{org} represents 25-30% of total P in cropland and <75-80% in grasslands and forests (Fardeau & Conesa, 1994). The P_{org} concentration is likely to be higher in well-developed soils, where P_{inorg} should be less available because of the occlusion of P in minerals.

The migration of P from soil to plants or to surface waters is influenced by the total amount in the various compartments and also by the forms of P in soil. The P sorption capacity of soils should play a major role in the fate of this element in soil-water systems. The concentration gradient between media determines whether soil is a sink or source for P. The general objective of this study was not, however, to quantify P mobility relative to soil, but to investigate relationships between parent material, land use and P status (amount and forms) of agricultural soils. Wallonia (Southern Belgium) is an appropriate area for a study case as it has variable lithology and agrosystems over a small area. The specific objectives of this study were to (i) characterize P content and forms in agricultural soils, (ii) investigate the relationships between soil properties that govern P availability and mobility, and (iii) assess the respective contributions of geogenic sources and human activities on topsoil P content by comparing topsoil and deeper horizon.

2. Material and methods

2.1. Study Area and Soil Sampling

Soil was sampled as part of a multi-purpose project designed to characterize the soil parent materials in Wallonia (Legrain *et al.*, 2011). The sampling sites were selected in order to obtain spatially-representative data and to reflect the diversity of natural environments in Wallonia. Twelve parent materials (PMs) were selected according to (i) their spatial coverage and (ii) differences in mineralogical composition (Figure 4-1). The land uses (LU) of the various sites were continuous cropland (cc), temporary grassland (tg) and permanent pasture (pp). Permanent pasture for grazing covers 45% of agricultural area of Wallonia. It differs from temporary grassland which is included in crop rotations, is used for hay production and is <5 yr in age. Temporary grassland is not grazed, but P can be added by organic or mineral fertilizers. However, P inputs are generally lower in temporary grassland than in pasture. No information was available about how long land had been under temporary grassland at the time of sampling. Major crops in Wallonia are wheat, maize, sugar beet and potatoes which cover 18%, 7.7%, 5.6% and 3.5% respectively of the agricultural area (Cellule Etat de l'environnement wallon, 2010). Regional differences in cropping systems were not taken into account and contributed to the within-unit variability. One local area was defined for each parent material in order to limit the variability that would occur when different geologies occurred in the same area. Within each area, the dominant “parent material / land use” (PM/LU) combinations were selected and 10 fields from different farms were selectively sampled (composite sample from 1 m²). A manual auger was used to a depth of ca. 120 cm. Soil morphological characteristics were observed from the material that was removed. Soil samples were collected from the surface horizon (0-25 cm) and at a depth of 100-120 cm (deep horizon). Between October and December 2008, 120 surface samples and 120 deep samples (240 total) were collected. It is important to note that the land uses were not distributed equally among the different parent materials since land use is often determined by soil characteristics.

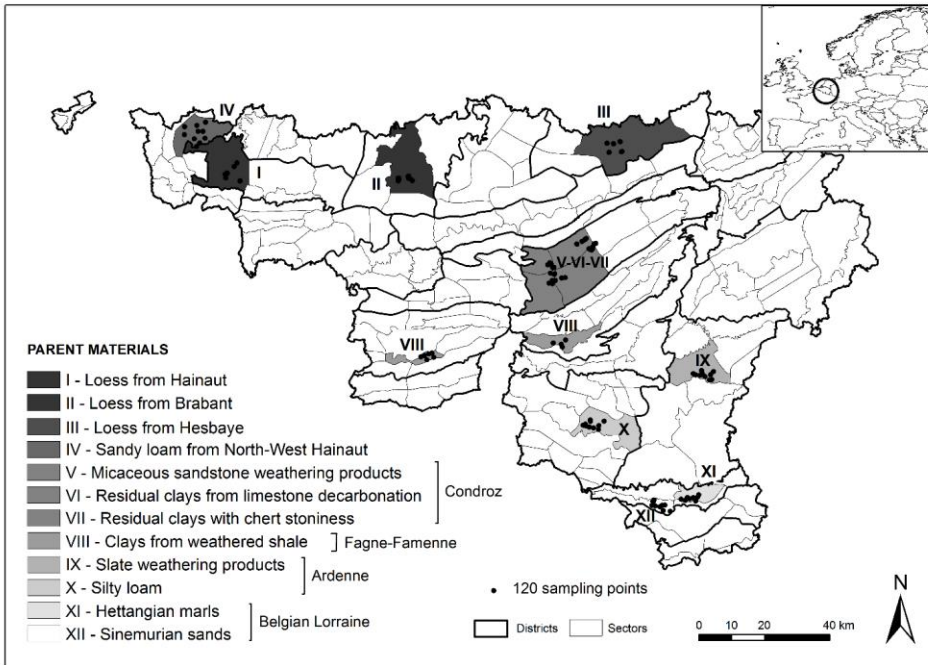


Figure 4-1 - Study area and sampling locations in Wallonia and Europe.

Wallonia is divided into different regions according to geology, relief and landscape. In the North (PM I to IV), silty soils developed from Quaternary aeolian loess that is several meters in thickness. This overlies Cretaceous carbonate rich deposits (PM III) or Tertiary marine sand and clay of the Middle (PM I and IV) to Late (PM II) Eocene. Altitude increases to the south, the climate is harsher and older geological formations are more common. In Condroz, central Wallonia, Upper Devonian micaceous sandstone (PM V) and Carboniferous limestone (PM VI and VII) outcrop in a succession of anticlines and synclines. PM VIII is found in Fagne-Famenne, a large depression composed mainly of Upper Devonian shale. PMs IX and X are in a part of the Ardenne anticline, composed of Lower Devonian detritic terrigenous rocks (shale, sandstone, slate and quartzite). The southern part of Wallonia corresponds to Belgian Lorraine (PM XI and XII), composed of Late Triassic to Middle Jurassic formations consisting of marl (PM XI), sand (PM XII), calcareous sandstone and limestone which are on the north east border of the Paris Basin. These weak southern dipping pseudo-monoclinial sediments form a typical cuesta landscape due to differential erosion. Additional information regarding the sampling procedure and biophysical environment of the study areas is provided by Legrain *et al.* (2011).

2.2. Chemical analyses

All samples were dried at 40°C and sieved to 2 mm; a subsample of each sample was finely ground (<200 µm) for total analyses. Total organic carbon (TOC) concentrations in surface samples were determined according to the Springer-Klee method. The pH of soil solution mixtures (1:5, v:v ratio) was determined in water (pH_{water}) and 1N KCl (pH_{KCl}). Particle size distribution was determined by sedimentation using the pipette method. Cation exchange capacity (CEC) was determined by the modified Metson method (Pansu & Gautheyrou, 2006).

Total, inorganic, organic and available P were determined for the soil samples. Total P (P_{tot}) was measured after total solution using HClO₄, HF, and HCl according to NF X 31-147 (AFNOR, 1996). Inorganic P (P_{inorg}) was extracted by the addition of 20 ml of H₂SO₄ to 0.5 g of <200 µm soil. The mixture was heated, allowed to boil for 10 min, and then placed in a 100 ml flask. The solutions were filtered, and P_{tot} and P_{inorg} in the extracts were measured colorimetrically by the molybdenum blue method at 880 nm (Murphy & Riley, 1962). Organic P (P_{org}) was calculated as the difference between P_{tot} and P_{inorg}.

Available P (P_{av}) was determined in surface samples following the Lakanen-Erviö method which is the standard one in Wallonia. The soil was mixed with CH₃COONH₄ (0.5 M) and EDTA (0.02 M) at pH 4.65 (w:v 1:5 ratio) and shaken for 30 min (Lakanen & Erviö, 1971). The concentration of P in the resulting extract was determined by colorimetry at 430 nm.

The phosphorus sorption capacity of soils was evaluated by the sum of oxalate extractable Fe and Al (Fe_{ox} and Al_{ox}). These were determined by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN 220) after 2 hours of extraction in the dark with oxalate solution (0.2 m ammonium oxalate + 0.2 m oxalic acid) using a 1:20 (w:v) soil:solution ratio (Schwertzmann, 1964; Ross & Wang, 1993).

2.3. Statistical Analyses

Prior to statistical analyses, outlier observations were identified using a boxplot procedure and then removed from the datasets. Outliers were defined as unusually large or small values lying outside an interval around the median. The interval was calculated by multiplying the interquartile range by 1.5. Data normality and equality of variances were checked with a Ryan-Joiner's and Levene's test, respectively. When necessary, a log transformation was applied in order to meet parametric assumptions. The effects of land use and parent material on the proportion of the various P fractions were evaluated for each depth through analysis of variance (ANOVA) using the general linear model procedure in Minitab 15 (Minitab Inc., State College, PA, USA). ANOVA was conducted with a two-way factor model; differences were considered significant at $p \leq 0.05$.

Correlation analyses (correlation matrix and principal components) were done in order to identify significant relationships between P fractions and other soil characteristics in the topsoil. Cluster analysis of sampled sites was done using

Ward's linkage to identify groups with similar topsoil. All the statistical analyses were performed with Minitab 15.

3. Results and discussion

3.1. Soil properties and phosphorus content

Soil properties in topsoil and subsoil were highly variable (Tableau 4-1). Soil pH_{water} ranged from 4.62 to 8.40, TOC from 0.42 to 9.71%, clay content from 6.2 to 67.2% and CEC from 2.5 to 71.2 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$. Oxalate Al and Fe contents were also variable with maximum values about an order of magnitude higher than the minimum (Tableau 4-2). Variability between parent materials was significant. Cropland was the most common land use ($n=76$) and was represented by all parent materials. Temporary grasslands ($n=15$) and pastures ($n=29$) were present on only 5 and 7 parent materials, respectively (Tableau 4-3). The highly fertile soils from the northern area (PMs I to IV) on loess deposits are used exclusively for crops to illustrate the heterogeneous distribution of land uses on the various parent materials.

Tableau 4-1 - Summary statistics for soil parameters in topsoil and subsoil samples.

	pH_{water}	pH_{KCl}	Clay content (%)	TOC (%)	CEC ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)
Topsoil properties ($n=120$)					
Mean	6.97	6.08	21.77	2.1	17.9
Median	6.89	6.18	18.15	1.7	16.0
SD	0.68	0.90	9.71	1.3	8.5
Min	5.74	4.39	9.53	0.4	7.7
Max	8.39	7.96	67.92	9.7	71.2
Subsoil properties ($n=120$)					
Mean	7.20	5.86	27.34	Not determined	15.8
Median	7.35	6.03	21.53	Not determined	13.8
SD	0.71	0.82	15.10	Not determined	7.1
Min	4.62	3.81	6.12	Not determined	2.5
Max	8.40	7.80	71.92	Not determined	38.3

Tableau 4-2 - Characteristics of the phosphorus sorption capacity in topsoil according to parent materials.

Parent materials	Al _{ox} (g kg ⁻¹)		Fe _{ox} (g kg ⁻¹)		Al _{ox} + Fe _{ox} (g kg ⁻¹) ¹⁾	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
I	0.68 ^{ab}	0.05	2.26 ^a	0.69	2.93 ^a	0.68
II	0.78 ^{ab}	0.07	2.66 ^{ab}	0.47	3.43 ^a	0.48
III	0.81 ^a	0.12	1.75 ^a	0.47	2.56 ^a	0.57
IV	0.42 ^a	0.04	1.95 ^a	0.37	2.37 ^a	0.37
V	0.96 ^a	0.18	2.69 ^{ab}	0.39	3.65 ^a	0.43
VI	1.18 ^{ab}	0.34	3.20 ^{ab}	0.81	4.38 ^{ab}	1.06
VII	0.85 ^{ab}	0.10	2.26 ^a	0.18	3.12 ^a	0.25
VIII	1.62 ^b	0.51	5.94 ^c	1.68	7.56 ^{bc}	1.98
IX	3.89 ^c	0.87	5.12 ^{bc}	1.19	9.01 ^c	2.00
X	3.91 ^c	0.80	5.37 ^c	0.92	9.28 ^c	1.42
XI	1.33 ^{ab}	0.79	5.90 ^c	3.00	7.23 ^{bc}	3.75
XII	1.11 ^{ab}	0.22	2.67 ^{ab}	1.09	3.78 ^{ab}	1.22

The same letter as an exponent means that results are not significantly different ($P < 0.05$).

Soil P_{tot} was generally greater in the surface samples (Tableau 4-3) than in the deeper ones (Tableau 4-4). Soil P_{tot} ranged from 167 to 2294 mg P kg⁻¹; surface and deep sample means were 904 and 401 mg kg⁻¹, respectively, with considerable variability between and within PMs. The large variability in P_{tot} results from a wide range of circumstances and emphasises the interest of this case study. Similarly, P_{inorg} ranged from 148 to 1323 mg P kg⁻¹ in topsoil samples, and between 69 and 720 mg P kg⁻¹ in the deeper samples. Not surprisingly the P_{org}/P_{tot} ratio was also variable (7.9 to 73.9%), with a mean value of 30% in both topsoil and subsoil, which is similar to literature values (Fardeau & Conesa, 1994; Linquist *et al.*, 2011). This ratio is expected to vary according to horizon (Charlier, 1994; Simard *et al.*, 1995). In topsoil and deep soil samples, the mean P_{org}/P_{tot} ratios were 33% and 27%, respectively. Similar P_{org} contents between topsoil and deep horizon have been reported and attributed to P transport via microbial cells and cellular debris (Hannapel *et al.*, 1964) or mobility of soluble organic C (Donald *et al.*, 1993). The higher P_{org}/P_{tot} ratio may also be an artefact resulting from the limitations of the inorganic P analytical technique, particularly in heavy clay soils where the inorganic P content was lowest relative to total P. However, because higher P_{org}/P_{tot} ratios were mainly found in pasture and temporary grassland soils, the impact of biological activity on the vertical redistribution of P should not be underestimated.

Soil properties can have a significant impact on P content. Characteristics such as Fe_{ox} or Al_{ox} content, clay content, TOC or pH are considered as indicators of the number of P adsorption sites within a soil matrix. Significant positive linear correlations were found between P_{tot} and Al_{ox} , Fe_{ox} , TOC and CEC for topsoil (Tableau 4-5). On the other hand, a negative trend was also found between P_{tot} content and pH which influences the P sorption capacity. P in the studied soils is thus highly dependent on soil properties, and more particularly on Al_{ox} ($r=0.740$) which governs P fixation.

Similarly, a principal component analysis (PCA) of the surface soil data showed that the first three principal factors accounted for 40, 22 and 14% of the total variance, respectively. P_{tot} , P_{inorg} , P_{org} , Fe, Al, clay and TOC content all contributed positively on factor 1, which reflects both P content and parameters explaining the soil fixation capacity (Figure 4-2). In contrast, P_{av} and pH made negative contributions. The greatest amounts of P_{av} were found in soils with the highest pH on parent materials I to IV. Sand is on the positive side of factor 2 while silt is on the negative. These parameters appear rather independent of P content and P availability.

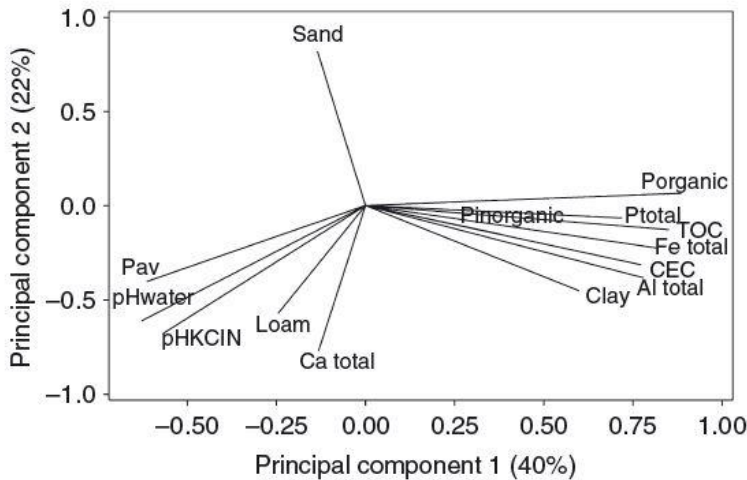


Figure 4-2 - Principal component analysis of topsoil characteristics (pH_{water} , pH_{KCl} , loam, sand, clay, Ca_{tot} , Al_{tot} , Fe_{tot} , TOC and CEC) and P forms (available, total, organic and inorganic). Positions indicate the correlations with the first two axes. Al_{ox} and Fe_{ox} are respectively oxalate-extractable Al and Fe contents. TOC and CEC are respectively total organic carbon and CEC. Percentage value in brackets is the proportion of the total variance accounted by each principal component.

Tableau 4-3 - Content (mean and standard deviation) of total (P_{tot}), inorganic (P_{inorg}) and organic (P_{org}) phosphorus according to parent material and land use for surface samples.

Parent materials	Land use	n	P_{tot} (mg P / kg)		P_{inorg} (mg P / kg)		P_{org} (mg P / kg)		$P_{\text{inorg}}/P_{\text{tot}}$ (%)		P_{av} (mg P / kg)		$P_{\text{av}}/P_{\text{tot}}$ (%)	
			Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
I	cc	10	743	143	560	128	183	39	75.0	6.0	134.7	62.9	17.3	5.9
II	cc	10	741	85	532	42	174	33	74.5	6.2	119.6	36.6	16.0	3.9
III	cc	10	804	59	617	61	187	59	76.9	7.0	101.1	23.0	12.5	2.4
IV	cc	10	580	67	437	78	143	24	75.0	5.2	126.2	35.9	23.4	6.7
V	cc	7	802	153	583	94	218	85	73.5	8.9	59.7	8.0	8.5	2.1
	pp	3	931	170	552	76	380	113	59.8	6.5	66.6	17.8	7.1	0.9
VI	cc	10	887	212	611	187	277	58	68.1	6.8	37.9	15.2	5.0	2.3
VII	cc	8	847	59	574	80	273	49	67.6	6.3	61.2	23.5	7.3	2.7
	pp	2	678	41	460	4	218	37	67.9	3.5	39.7	34.2	6.0	5.4
VIII	cc	4	978	139	538	75	439	129	55.6	8.9	40.6	15.7	4.3	2.0
	tg	2	819	193	378	102	440	91	73.6	1.5	28.8	13.1	3.4	0.8
	pp	4	1089	217	580	134	509	112	53.1	5.1	48.3	31.3	4.3	2.1
IX	cc	2	1173	127	793	180	380	53	67.1	8.1	42.1	2.7	3.6	0.2
	tg	3	1340	196	985	125	355	72	46.9	1.6	58.1	17.8	4.4	1.5
	pp	5	1438	312	944	272	494	169	65.4	9.4	65.4	18.8	4.6	1.0
X	cc	1	1535	0	958	0	577	0	62.4	0.0	63.3	0.0	4.1	0.0
	tg	5	1213	311	742	211	471	146	61.4	6.8	33.4	5.1	2.9	0.7
	pp	4	1609	295	982	228	627	135	60.7	6.8	52.4	17.7	3.3	1.1

XI	cc	2	672	117	361	57	311	60	53.8	0.9	37.6	2.0	5.7	0.7
	tg	2	457	266	210	88	247	177	48.7	9.0	26.5	0.8	7.0	4.3
	pp	6	977	311	467	150	511	217	48.1	9.4	42.5	14.5	4.5	1.5
XII	cc	2	877	129	524	11	352	118	60.4	7.65	49.5	19.1	5.9	3.0
	tg	3	726	25	405	73	321	48	55.6	8.0	28.0	8.6	3.8	1.1
	pp	5	978	281	643	223	335	84	65.2	5.5	43.3	22.0	4.4	1.3
cc		76	801	187	562	132	235	103	71.0	8.8	87.2	48.8	12.0	7.4
tg		15	987	380	604	305	384	130	58.9	10.9	35.7	14.7	4.0	2.0
pp		29	1134	370	674	268	459	175	59.0	9.7	51.0	21.4	4.7	1.9
All parent materials		120	904	303	595	203	308	160	66.6	10.9	71.6	45.2	9.2	7.0

Cc, continuous cropland; tg, temporary grassland; pp, permanent pasture. For parent material types, see Figure 4-1.

Tableau 4-4 - Content (mean and standard deviation) of different P forms depending on parent material for deep samples. For parent materials types, see Figure 4-1.

Parent materials	P_{tot} (mg P / kg)		P_{inorg} (mg P / kg)		P_{org} (mg P / kg)		$P_{\text{inorg}}/P_{\text{tot}}$ (%)	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
I	402	35	331	35	71.0	22.55	82.4	5.5
II	441	38	332	59	91.4	32.6	78.4	6.9
III	492	128	399	135	92.7	33.6	80.3	7.8
IV	268	87	211	82	57.2	18.37	77.3	7.8
V	376	84	292	87	83.4	31.3	75.6	9.7
VI	482	139	362	124	120.2	42.2	74.4	7.9
VII	482	188	353	170	105.5	40.3	72.4	12.0
VIII	378	134	175	88	201.9	88.2	46.0	14.8
IX	409	174	329	97	79.5	106.7	83.6	12.8
X	346	113	259	89	86.4	31.8	75.0	6.9
XI	391	159	229	121	161.8	82.8	57.0	15.5
XII	346	119	252	68	94.1	72.3	74.4	10.8
All parent materials	401	136	294	118	104	68	73.1	14.4

Tableau 4-5 - Correlation matrix for the variables shown in Tables 4-1 and 4-2 for the surface horizon. Correlation coefficients in bold are significant at the 0.05 probability level.

	P _{av}	Surface P _{tot}	Deep P _{tot}	Surface Al _{ox}	Surface Fe _{ox}	Surface clay	Deep clay	Surface TOC	Surface CEC	Deep CEC	Surface pH _{KCl}
Surface P _{tot}	-0.19										
Deep P _{tot}	-0.03	0.15									
Surface Al _{ox}	-0.35	0.74	-0.07								
Surface Fe _{ox}	-0.42	0.58	0.04	0.50							
Surface clay	-0.35	0.16	0.29	-0.05	0.52						
Deep clay	-0.31	-0.15	0.32	-0.26	0.20	0.74					
Surface TOC	-0.35	0.57	-0.04	0.42	0.69	0.57	0.17				
Surface CEC	-0.35	0.42	0.12	0.26	0.76	0.82	0.38	0.82			
Deep CEC	-0.26	-0.08	0.30	-0.23	0.35	0.79	0.90	0.28	0.54		
Surface pH _{KCl}	0.63	-0.34	0.23	-0.50	-0.50	0.04	0.16	-0.37	-0.22	0.15	
Deep pH _{KCl}	0.30	-0.43	0.23	-0.59	-0.43	0.20	0.36	-0.23	-0.11	0.27	0.66

3.2. Influence of parent materials and land use

Differences in P content according to parent materials were found for all P forms and either at the surface or at depth. Sandy loam (PM IV) is characterized by a lower P_{tot} concentration, while PMs III, VI and VII generally had a high P_{tot} content. Loess from Hesbaye (PM III) cover rocks contains phosphate nodules. Despite the thickness of the loess, it is possible that some mixing with underlying material occurred during deposition and redistribution that occurred during the last glacial period allowing older rocks to influence surface P levels. Residual clays from limestone decarbonation (PM VI) and residual clays with chert stones (PM VII) suggest a similar origin where P was concentrated along with other mineral products. However, over time, soils formed on these residual materials lost their calcareous properties to result in high contents of amorphous Al and low pH, as in other limestone landscapes (Alvarez *et al.*, 2002).

For topsoil, the results suggest that both land use and parent material have a significant effect on P_{tot} , P_{inorg} , P_{org} and P_{av} . Statistical analyses revealed that a lower P_{tot} content was present in soils developed from aeolian loess and sandy loams (PM I to IV) (Figure 4-3) in contrast to PMs IX and X. These loamy and sandy loamy soils are characterized by a low total P content but higher P availability, a trend that was common through all parent materials, which can be explained by differences in P sorption capacity (Tableau 4-2). In soils with a high ($\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}$) content, P is highly sorbed, leading to P accumulation and high P_{tot} content. The sorption strength can reduce P availability. The relative importance of P_{org} and P_{inorg} also differed from one PM to another, but these differences were limited (Figure 4-3). Another important factor that must be considered is land use history, in particular, the long agricultural legacy of regions dominated by loess soils.

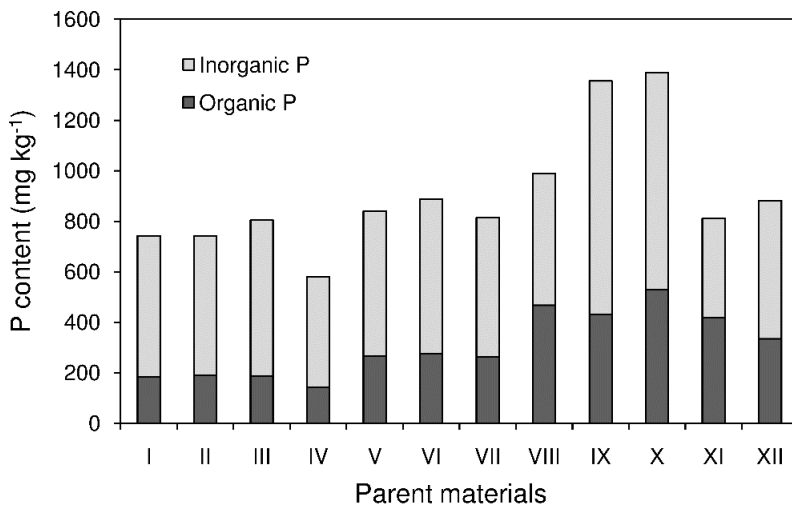


Figure 4-3 - P_{tot} content according to parent materials and its distribution in inorganic and organic P in the surface horizon.

Cluster analysis of topsoil samples using the data on physical and chemical properties (pH, TOC, clay content, CEC, P contents) led to the recognition of five groups which can be linked to specific parent materials (Tableau 4-6). Some parent materials were more difficult to classify because of internal variability. This is the case for residual clays with chert stones. The characteristics of some of these samples were similar to clays from decarbonated limestone, while others bore a resemblance to the weathered products of micaceous sandstones. The distinctive characteristic between these two soil groups is the clay content and the same situation was found for Hettangian marls (PM XI). Stratification of the soil samples according to parent material seemed appropriate in order to identify contrasting situations in terms of P content, fractionation, availability and soil sorption capacity. In Group 4 for, example, pH appears to be a significant factor affecting P fixation capacity, as also are Fe and Al. The validity of these groupings regarding P behaviour in the soil-plant system in response to fertilizer practices still needs to be investigated.

Tableau 4-6 - Groups of soils defined by the cluster analysis and their characteristics in the surface layer (0 - 25 cm).

Group	Parent materials	Characteristics
1	Loess from Hainaut	$P_{av} \gg$
	Loess from Brabant	$P_{org} \ll, P_{tot} <$
	Loess from Hesbaye	$pH >$
	Sandy loam from North-West Hainaut	$TOC <$
2	Slate weathering products	$P_{tot} \gg$
	Silty loam	$Al_{ox} >$ and $pH <$
3	Micaceous sandstone weathering products	Sand \gg
	Sinemurian sands	P contents are medium
	Residual clays with chert stoniness (clay<30%) Hettangian marls (clay<30%)	Fe_{ox} and $Al_{ox} <$, $CEC <$
4	Residual clays from limestone decarbonation	$P_{av} >$
	Residual clays with chert stoniness (clay>30%)	Clay content $>$ but $CEC <$ $pH >$ P contents are medium
5	Clays from weathered shale	Clay content \gg and $CEC >$
	Hettangian marls (clay>30%)	$COT \gg, P_{org} \gg$ $P_{av} <$ $Al_{ox} >$

CEC, cation exchange capacity

Land use and vegetation type play key roles in governing soil P_{tot} . Because parent materials and land uses are often related, our statistical analysis considered both

factors. For the deep horizon samples analysed in this study, land use did not have a significant effect on P_{tot} , P_{org} and P_{inorg} . In the topsoil samples, however, the land use effect on P_{tot} and P_{inorg} showed the following pattern (most to least impact of land use): pasture \geq cropland \geq temporary grassland (Figure 4-4). In cropland, P_{tot} represented 81% of that found in permanent pastures, a difference that may be explained by variability in P input/output balance. In cropland, higher exports of P would be expected, both through plant removal from harvesting and land clearance and through nonpoint source runoff that transports nutrients and other constituents. Nair *et al.* (1995) report a relatively strong relationship between P_{tot} and animal density which may also contribute to P content in pastures. However, there does not appear to be a general trend in land use effects on soil P levels. Indeed, Wright (2009) found that temporary grasslands had higher P content than crops or pastures. Other studies, however, do not report significant differences in P_{tot} forms between land uses. It should be noted that land use effects differ irrespective of parent material influence. Tableau 4-3 shows that soils under continuous cropping have lower P_{tot} contents, which is not the conclusion when parent material is included in the statistical analysis (Figure 4-4). Parent material thus plays a key role in the P content even of topsoil.

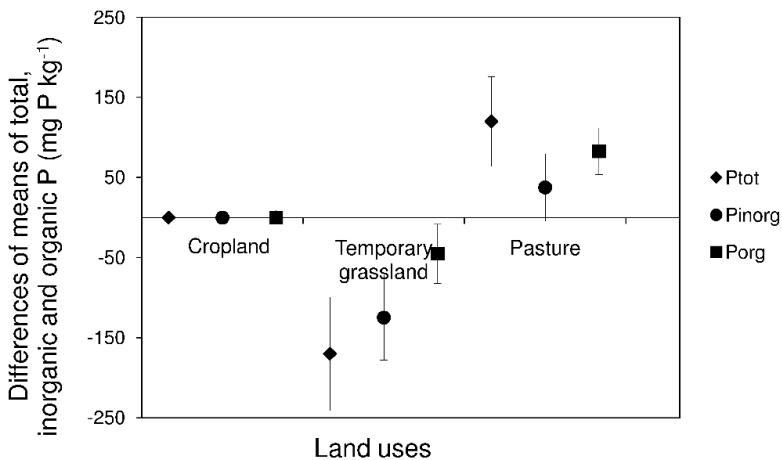


Figure 4-4 - Difference in P_{tot} , P_{inorg} and P_{org} means between land use types and permanent cropland before taking into account the parent material influence. ANOVA.

3.3. Comparison between surface and deep P content

An assessment of the geochemical background is essential for understanding the origin of soil P. Leaching of P is negligible in the soils in Wallonia. Therefore, P in the deeper soil layers is primarily geogenic in origin, resulting from the weathering of parent material, and then modified by pedogenetic and biological processes. The differences between surface and deep contents are due to the effects of the biogeochemical cycle and application of fertilizers. This explanation does not take into account possible disturbances due to mesofauna, the importance of which is

difficult to quantify, and may range from negligible to significant depending upon the particular soil type, land use and general ecosystem health.

However, no significant linear relationship has been found between the P_{tot} content of the topsoil and the deep horizon (Tableau 4-5); therefore, geochemical background is not the main factor which determines P_{tot} in topsoil. The difference in P_{tot} between topsoil and deep horizons is an indicator of past and recent agricultural activities. The enrichment values are associated with parent materials and are greater in PMs IX and X, while in loessic soils, the difference is less (Figure 4-5). These differences can be partly explained by interactions between parent materials and land use as PM IX and X are mainly covered by pasture and loessic PM by intensive crops. Greater enrichment factors have been found for clayey soils, where higher fertilizer rates were applied. Higher clay contents impair the extraction method's ability to separate P_{av} (Tran & Giroux, 1985). Therefore, for clayey soils, P_{av} may have been underestimated in the agronomic evaluation and fertility thresholds overestimated, leading to an overuse of mineral and organic fertilizers by farmers. Clayey soils are also characterized by a greater Al_{ox} content which induces a higher P fixation capacity and thus the storage of P is in forms weakly available for plants. In this study we are not able to discriminate between the effects of fertilizers or soil behaviour as both are linked

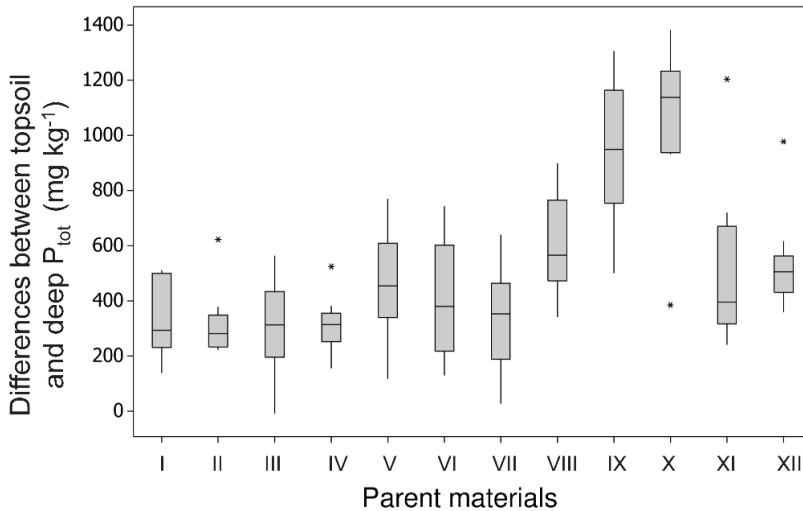


Figure 4-5 - Differences between surface P_{tot} and deep P_{tot} according to parent materials.

3.4. Impact on phosphorus availability

It is to be expected that factors influencing P_{tot} have also an influence on P availability. Only a small portion of P_{tot} is available for plant nutrition (P_{av}). P_{av} in topsoil ranged from 15.5 to 210.6 mg P kg⁻¹ (mean of 71.6 mg P kg⁻¹). An optimal value for a silty soil is considered to be between 46 and 75 mg kg⁻¹ but recommendations vary according to pH and soil texture. Overall 22% of topsoil P

values are low, 37% optimal and 41% high. Our results are similar to those reported in other studies in Wallonia (Genot *et al.*, 2009).

While P_{av} represented on average ca. 9% of the P_{tot} in topsoil, substantial variability was found (Tableau 4-4), probably due to variability in fertilizer application. However, significant differences were detected between parent materials (Figure 4-5). Higher P_{av} values have been recorded for the north of Wallonia (PM I to IV), which has been intensively cultivated with high P inputs and where soils have poor P sorption capacity.

The availability of P according to parent materials can be related to soil properties in the topsoil (Tableau 4-5). P_{av} correlated negatively with Fe_{ox} , Al_{ox} , clay, TOC and CEC, and correlated positively with pH and Ca. We expected that P availability would be dependent on P stocks in the soil, but no significant relationship was found between P_{tot} and P_{av} in topsoil irrespective of land uses ($r=-0.193^{NS}$). This may be due to high diversity in parent materials and cropping systems, but previous studies also note the lack of relationship between these two phosphorus components (Jordan *et al.*, 2002).

Land use also influences P_{av} and for the topsoil, mean P_{av} was on average 65% and 138% higher in cropland than in permanent pasture and temporary grassland, respectively. These differences are probably linked to a higher availability of P in fertilizers as applied to cultivated soils. Pastures may also have added fertilizers which are not necessarily optimal for rapid release and plant availability of P. Permanent pastures had higher P_{av} than temporary grasslands because of the manure provided by animals during grazing (De Smet *et al.*, 1996).

P availability is linked with topsoil properties, but also can be correlated with deep properties at depth. Tableau 4-5 illustrates the relationships between topsoil P_{av} and deep soil properties such as CEC, clay content and pH_{KCl} . However, these correlation coefficients are always lower than those with topsoil properties and can be explained by the genetic link between topsoil and deep horizons.

4. Conclusion

Our studied soils have a large range in values for all properties. For P_{tot} content, some significant relationships were established with other soil characteristics such as Al_{ox} , Fe_{ox} , TOC, CEC and pH. These properties are indicative of soil P sorption capacity and the initial impression is that agricultural soils behave as P accumulators since the higher the sorption capacity, the higher the P_{tot} content.

The P_{tot} content of agricultural soils is associated with the parent materials from which the soils are derived, both on the surface and in deeper layers. While this effect was particularly marked for P_{tot} , it was also evident for P_{org} , P_{inorg} and P_{av} . Less P_{tot} was found for sandy loamy soils, while greater contents were in the silty loamy soils and soils on slate (MP IX and X) which also had more P fixation sites. Land use has a significant effect on soil P and the proportions of various P components.

Both land use and parent material affect P in the surface soil horizon. The land use effect on P_{tot} follows the pattern: pasture \geq cropland \geq temporary grassland. These differences are influenced to a great extent by the rates of fertilizer application for each land use. This study demonstrates that it is necessary to take soil parent material into account in land use comparisons.

Differences in P_{tot} between topsoil and deeper horizons also indicate fertilizer practices. P_{tot} in the topsoil originates mainly from the soil geochemistry and P fertilizers. Knowledge of the geochemistry permits estimation of the enrichment factor which can be explained by human activities. This factor also correlates well with Al_{ox} which governs P sorption. The differences of soil properties according to parent material and land use also reflect differences in relative availability of P in soils. A soil's capacity to supply plants with P depends on both soil P stocks and sorption strength. However, no relationship was found between P_{tot} and P_{av} in topsoil.

In summary, our data reveal regional differences in soil P, P fractions and P sorption capacity, all of which can be associated with parent material and land use. Account needs to be taken of soil type when comparisons are made of P_{tot} contents. Knowledge of soil properties from depth provides a basis for estimating the enrichment factor which is determined by human activities.

5. Acknowledgements

This study was supported by the Belgian National Fund for Scientific Research. We would like to thank Dr Viviane Planchon (Walloon Agriculture Research Centre of Gembloux, Agriculture and Natural Environment Department) for assistance with the statistical analyses and Françoise Toussaint (University of Liege, Soil Science Unit) for her advice on the laboratory analyses. We also extend our thanks to all of the farmers who allowed us to collect samples in their fields.

6. References

AFNOR 1996. *Qualité des sols. Vol 1: Recueil de normes*. AFNOR (Association Française de NORmalisation), Paris.

Alvarez, E., Monterroso, C. & Marcos, M.L.F. 2002. Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. *Forest Ecology and Management*, **166**, 193-206.

Barton, D., Hope, D., Billet, M.F. & Cresser, M.S. 1994. Sulphate adsorption capacity and pH of upland podzolic soils in Scotland: Effects of parent material, texture and precipitation chemistry. *Applied Geochemistry*, **9**, 127-139.

Beauchemin, S. & Simard, R.R. 1999. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Quebec, Canada. *Canadian Journal of Soil Science*, **79**, 615-625.

Cellule Etat de l'environnement wallon. 2010. *Tableau de bord de l'environnement wallon*.

Charlier, I. 1994. *Libération du phosphore par quelques sols agricoles de Belgique*. Thesis. University of Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium.

Colinet, G., Laroche, J., Etienne, M., Lacroix, D. & Bock, L. 2004. Intérêt d'une stratification pédologique pour la constitution de référentiels régionaux sur les teneurs en éléments traces métalliques dans les sols de Wallonie. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **8**, 83-94.

Cross, A.F. & Schlesinger, W.H. 1995. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*, **64**, 197-214.

De Smet, J., Hofman, G., Vanderdeelen, J., VanMeirvenne, M. & Baert, L. 1996. Phosphate enrichment in the sandy loam soils of West-Flanders, Belgium. *Fertilizer Research*, **43**, 209-215.

Donald, R.G., Anderson, D.W. & Stewart, J.W.B. 1993. Potential role of dissolved organic-carbon in phosphorus transport in forested soils. *Soil Science Society of America Journal*, **57**, 1611-1618.

European Union 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water Policy. *Official Journal of the European Communities*, **L327/1**.

Fardeau, J.C. & Conesa, A.P. 1994. Le phosphore. In: *Pédologie Tome 2. Constituants et propriétés du sol*. eds B. Bonneau & M. Souchier, Masson Publishing, Paris, pp. 649-658.

Genot, V., Colinet, G., Brahy, V. & Bock, L. 2009. L'état de fertilité des terres agricoles et forestières en région wallonne (adapté du chapitre 4 - sol 1 de «L'État de l'Environnement wallon 2006-2007»). *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **13**, 121-138.

Hannapel, R.J., Fuller, W.H. & Fox, R.H. 1964. Phosphorus movement in a calcareous soil. II. Soil microbial activity and organic phosphorus movement. *Soil Science*, **97**, 421-427.

Herlihy, M. & McGrath, D. 2007. Phosphorus fractions and adsorption characteristics in grassland soils of varied soil phosphorus status. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **77**, 15-27.

ISMA 1982. Guide de la fertilisation phosphatée, ISMA Ltd, Paris.

Johnston, A.E. 2000. *Soil and plant phosphate*, International Fertilizer Industry Association, Paris.

Jordan, C., Smith, R.V., Hamill, K.P. & Higgins, A.J. 2002. The influence of parent material and livestock intensification on plant-available phosphorus values by the Olsen method in Northern Ireland. *Soil Use and Management*, **18**, 208-215.

Lakanen, E. & Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agralia Fennica*, **123**, 223-232.

Legrain, X., Renneson, M., Genot, V., Demarcin, P., Liénard, A., Colinet, G. & Bock, L. 2011. Methodology of acquisition of a collection of soil samples relating to parent materials in Wallonia (Text in French). *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **15 (S2)**, 683-697.

Linquist, B.A., Ruark, M.D. & Hill, J.E. 2011. Soil order and management practices control soil phosphorus fractions in managed wetland ecosystems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **90**, 51-62.

Murphy, J. & Riley, J.R. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chemistry*, **27**, 31-36.

Nair, V.D., Graetz, D.A. & Portier, K.M. 1995. Forms of phosphorus in soil profiles from dairies of South Florida. *Soil Science Society of America Journal*, **59**, 1244-1249.

Newman, E.I. 1995. Phosphorus inputs to terrestrial ecosystems. *Journal of Ecology*, **83**, 713-726.

Pansu, M. & Gautheyrou, J. 2006. *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*, Springer, Heidelberg.

Ross, G.J. & Wang, C. 1993. Extractable Al, Fe, Mn, and Si. In: *Soil sampling and methods of analysis* (ed. M.R. Carter), pp. 239-246. Lewis, Boca Raton.

Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Boden durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, **105**, 194-202.

Shepherd, M.A. & Withers, P.J. 1999. Applications of poultry litter and triple superphosphate fertilizer to a sandy soil: effects on soil phosphorus status and profile distribution. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **54**, 233-242.

Simard, R., Cluis, D., Gangbazo, G. & Beauchemin, S. 1995. Phosphorus status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *Journal of Environmental Quality*, **24**, 1010-1017.

Tran, T.S. & Giroux, M. 1985. Comparison of several methods of extracting available P in relation with the chemical and physical properties *Canadian Journal of Soil Science*, **65**, 35-46.

Wang, J., Liu, W.Z., Mu, H.F. & Dang, T.H. 2010. Inorganic phosphorus fractions and phosphorus availability in a calcareous soil receiving 21-year superphosphate application. *Soil Science Society of China*, **20**, 304-310.

Wright, A.L. 2009. Soil phosphorus stocks and distribution in chemical fractions for long-term sugarcane, pasture, turfgrass, and forest systems in Florida. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **83**, 223-231.

Zhang, X.P.P., Deng, W. & Yang, X.M.M. 2002. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **21**, 167-174.

5.

**Prédiction des stocks de P dans les sols
agricoles**

Assesment of soil phosphorus stocks according to soil properties

RENNESON M., DUFÉY J., BOCK L. & COLINET G. Assesment of soil phosphorus stocks according to soil properties. Not published.

1. Introduction

Essential element for plant growth, phosphorus (P) is brought by both fertilization and soil weathering. Often analyzed by laboratories, available P is generally used for fertilization advice because it is closely related to soil productivity. These values strongly vary according to regions and fertilization practices (Genot *et al.*, 2012; Renneson *et al.*, 2013). In some areas, a lack of P can be observed and lead to loss of fertility and decrease of yields. This lack can be partly explained by a reduction of P mineral fertilizers (a decrease of nearly 80% over the past 30 years; www.unifa.fr) and a high P fixation in these soils. Indeed, the availability and accumulation of P depends on sorption on soil structure, and more particularly on Al and Fe oxides, Ca content, clay or organic matter contents. P content is higher in soils with high organic matter and clay contents than in sandy soils (Frossard *et al.*, 2004; Sims & Vadas, 2005).

From another side, in intensive cultivated fields, an excess of P can be encountered. This excess can cause P loss and so, environmental degradation as eutrophication of surface waters or loss of biodiversity. P is transferred to surface waters as particulate P by erosion or as soluble P by runoff. Particulate P represents more than 80% of P lose to waters according to Withers *et al.* (2007) and Borda *et al.* (2010). However, the proportion can highly vary according to soil order, fertilizer, soil cover or topography. Other studies give lower or higher particulate P proportions according to soil and region. Borda *et al.* (2011) e.g. said that 92% of P is transported as suspended solids. Moreover, these two transfers of P are hard to differentiate and are often estimated together.

Some studies showed that P lost is linked to available P (Pote *et al.*, 1996) while other studies showed the opposite (Borda *et al.*, 2011). Indeed, movement of P depends both on mobilization factors (erosion and runoff factors) and P content (available or total content) in the soil. Borda *et al.* (2011) and Mallarino *et al.* (2005) showed that particulate P in sediments is correlated with total soil P, whereas Vadas *et al.* (2005), Mallarino *et al.* (2005) and Pellerin *et al.* (2006) showed high correlation between dissolved P in runoff waters and available soil P or degree of P saturation. It is important, therefore, to have an accurate knowledge of both total and available P in Walloon soils to cross this information with erosion and runoff amount.

Although a lot of information are available concerning available P in Walloon soils (Genot *et al.*, 2012), no map exist concerning total P content, on the contrary

on $P_{AA-EDTA}$. Indeed, the P_{tot} determination could be long and difficult and so, is not made routinely. So, a determination of P_{tot} and other forms of P according to soil characteristics could be an interesting tool. Pedotransfer rules can be determined to predict P_{tot} . Without total P content knowledge, an evaluation of P loss by erosion can be compromised. Renneson *et al.* (2013) showed that total P is highly variable and correlated with parent materials and land use. Five groups of soils were defined by a cluster analysis according to soil parameters and P forms as P management units (Tableau 5-1) (Renneson *et al.*, 2013). These groups with homogeneous P status permit to take into account specific properties of these soils. Stratification of the soil samples according to PM seemed appropriate to identify contrasting situations in terms of P content, by also availability and soil sorption capacity. So, this classification could improve regressions for total P content estimation, this latter parameter being dependent on background and fertilization.

Tableau 5-1 - Groups of soils defined by the clustering analysis and their characteristics.
Source: Renneson *et al.*, 2011.

Group	Parent materials	Characteristics
1	Loess from Hainaut Loess from Brabant Loess from Hesbaye Sandy loam from North-West Hainaut	$P_{av} \gg$ $P_{org} \ll$, $P_{tot} <$ pH > TOC <
2	Slate weathered products Slightly stony loamy soils	$P_{tot} \gg$ Al > and pH <
3	Micaceous sandstone weathered products Sinemurian sand Residual clays with chert stoniness (clay<30%) Hettangian marl (clay<30%)	Sand >> P contents are medium Fe and Al <, CEC <
4	Residual clays from limestone decarbonatation Residual clays with chert stoniness (clay>30%)	$P_{av} >$ Clay content > but CEC < pH > P contents are medium
5	Clays from Fagne-Famenne weathered shale Hettangian marl (clay>30%)	Clay content >> and CEC > COT >>, $P_{org} \gg$ $P_{av} <$ Al >

Some studies (NRCS-IOWA, 2004 ; Mallarino *et al.*, 2005) developed quantitative tools to estimate P exportations from agricultural soils. Mallarino *et al.* (2005) showed that particulate P concentration in sediments from agricultural fields can be linked to total soil P. During the transport by erosion, a selection of particulate engender an enrichment of sediment by P and organic matter. So, according to total

soil P content and enrichment factor, P loss by erosion can be predicted. To estimate total P content which is not routinely determined for farmers, Giroux *et al.* (2008) established a regression between total soil P, natural P content and anthropic P. This equation was adapted according to experimental site.

This study aimed to develop tools to estimate soil P forms according to available data as available P or soil parameters, which are mapped at regional scale. The specific objectives were to (i) understand the relationship between soil P forms and other soil properties to establish linear simple or multiple regression equations to estimate total P content for all the Wallonia, (ii) evaluate the interest of using the soil classification defined by Renneson *et al.* (2013) in total P content estimation, and (iii) estimate if the deterministic relationship between natural and anthropic P contents can help to predict total P content.

2. Material and methods

2.1. Soil sampling

Soil was sampled as part of a multi-purpose project design to characterize the soil parent materials in southern Belgium. Twelve parent materials were selected to reflect the diversity of agricultural soils met in Wallonia, within 10 topsoil samples (0-25 cm) and corresponding deep samples (100-120 cm) were taken (composite sample of 1 m²). Then, 120 surface samples and 120 deep samples were collected and covered three different land uses: continuous croplands, temporary grasslands and pastures. Additional information regarding the sampling procedure and biophysical environment of the study are provided in Legrain *et al.* (2011).

2.2. Soil analysis

The samples were analysed in laboratory to characterize soil parameters and P forms. All samples were air-dried and sieved to 2 mm and a subsample of each sample was finely ground to 200 µm before chemical and physical analyses were undertaken.

Different soil parameters were determined as total organic carbon (TOC) according to Springer-Klee method (ISO 14235, 1998), particle size distribution by sedimentation according to pipette method, or cation exchange capacity (CEC) by the modified Metson method (Pansu & Gautheyrou, 2006). Moreover, the pH of soil solution mixtures (1:5, v:v ratio) were determined in water (pH_{water}) and 1N KCl (pH_{KCl}) according to ISO 10390 (2006).

P forms (total, inorganic, organic and available) were measured in the soil samples. Total P (P_{tot}) was extracted by total solubilisation using HClO₄ and HF, and P dissolution in HCl according to NF X 31-147 (AFNOR, 1996). In this extract, total Fe, Al and Ca concentrations were also determined by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN 220). P indicating inorganic P content (P_{inorg}) was extracted

by boiling a mixture of 20 ml of H₂SO₄ 6 N to 0.5 g of 200 µm soil for 10 min. Then, this extract was placed in a 100 ml flask and filtered before P measuring out. Total and inorganic P contents were measured by colorimetry according to the molybdenum blue method at 880 nm (Murphy & Riley, 1962) after specific extractions. The difference of P_{tot} and P_{inorg} permitted to estimate organic P (P_{org}). Available P (P_{AA-EDTA}) was determined following the Lakanen-Erviö method which uses a CH₃COONH₄ (0.5 M) and EDTA (0.02 M) solution at pH 4.65 (Lakanen & Erviö, 1971), which has been adopted as a standard in Wallonia. The extraction is made according to w:v 1:5 soil:solution ratio for 30 min and the P content in the resulting extract was determined by colorimetry at 430 nm.

2.3. Statistical analyses and defining predictive models

Correlation analysis was performed in order to build univariate or multivariate regression models. Best subset multiple regression analysis was used to select the soil properties (P_{AA-EDTA}, P_{inorg}, pH, TOC, clay content, etc.) which best related to soil P contents. Only statistically significant relationships at $p < 0.05$ were considered.

Two models were tested to estimate total P content: (i) empiric model which consist of determining the better relationship amongst many parameters, and (ii) mechanistic model which is based on soil processes explaining total P content.

The empiric regression models were defined to estimate P_{tot} with P_{AA-EDTA} in a first time and P_{inorg} in a second time. These models were developed with or without other edaphic factors, globally or within each 5 groups defined by Renneson *et al.* (2013).

The mechanistic model was developed based on studies of Giroux *et al.* (2008). They showed that total soil P is determined by parent material influence but also by fertilization practices. It can be estimated with natural P content and the enrichment with anthropic P, according to equation 1.

$$P_{\text{tot, soil}} = P_{\text{tot, nat}} + k_1 (P_{\text{av, soil}} - P_{\text{av, nat}}) \quad (1)$$

Where P_{tot, soil} = total P content of the soil ; P_{tot, nat} = natural P content ; k₁ = proportionality factor ; P_{av, soil} = soil available P and P_{av, nat} = natural available P.

Total P content was determined in deep horizon. This background P corresponding to P_{tot, nat} is not affected by fertilization inputs. Total P content was also determined in surface horizon to know P_{tot, soil} and calibrate the model. P_{av, nat} corresponds to P_{AA-EDTA} in the deep horizon which is not influenced by anthropic practices.

The proportionality factor k₁ corresponds to the increase of total P for an increase of one mg/100g of P_{AA-EDTA}. This factor is determined according to regression equations established for each soil group with Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA).

The effects of soil group on proportionality factor was evaluated through analysis of variance (ANOVA) using the general linear model procedure. ANOVA was conducted with a one-way factor model; differences were considered significant at $P \leq 0.05$.

All the statistical analyses were performed with Minitab 17 (Minitab Inc., State College, PA, USA) and Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA).

2.4. Model validation

All the models established were applied to validation samples. A selection was made in a soil databases to choose 55 soil samples establishing the independent validation dataset. All the samples used to validate the models were sampled in the surface horizon in the different parent materials.

As far as possible and according to available dataset, number of samples of the validation set is proportional to the calibration set (Tableau 5-2). A proportional factor of 2 between the number of samples in the calibration and validation sets is generally respected. However, the group 5 is not very represented in the validation set because of the few number of agricultural fields in these soils. These validation samples are located in the representativeness areas showed by Legrain *et al.* (2011).

The validation soil samples cover the large range of values representing by the calibration set (Tableau 5-3). A statistical comparison between the 2 datasets was performed with Minitab 15 (Minitab Inc., State College, PA, USA) to prove the comparability of the 2 datasets before validation.

In a first time, quality of the prediction was evaluated by the study of correlation between $P_{tot, soil}$ predicted and P_{tot} measured in surface horizon.

Secondly, the external validation quality was estimated by some parameters. The root mean square error (RMSE) was used as estimator (Equation 1) but it varies according to both prediction bias and precision. So, we have also computed the mean error (ME) which estimates the bias and the standard deviation of prediction (SDP) for assessment of precision (Equations 2 and 3). A positive ME indicates whether the model overestimates the P_{tot} content of the soil.

$$RMSE = \left(\frac{1}{n} \sum (P_{tot, p} - P_{tot, m})^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_{tot, p} - P_{tot, m}) \quad (2)$$

$$SDP = \left[\frac{1}{n} \sum_i \{ (P_{tot, p} - P_{tot, m}) - ME \}^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

where $P_{tot, p}$ is the P_{tot} content predicted by the model; $P_{tot, m}$ the P_{tot} content measured in laboratory and n is the number of samples.

All these analyses were performed with Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA).

3. Results

3.1. Soil characterization

The calibration and the validation datasets cover a large range of soil types and soil characteristics. These soils developed on different materials as e.g. loess, sandy loam, marl or residual clays from limestone decarbonatation are consistent of the Walloon soil diversity. This diversity of soil characteristics can be seen in the textural triangle (Figure 5-1). Similarly, soils characteristics (Tableau 5-2) (Renneson *et al.*, 2011) cover a large range of values of soil P fertility and soil properties measured in the different regions of Wallonia (Genot *et al.*, 2012).

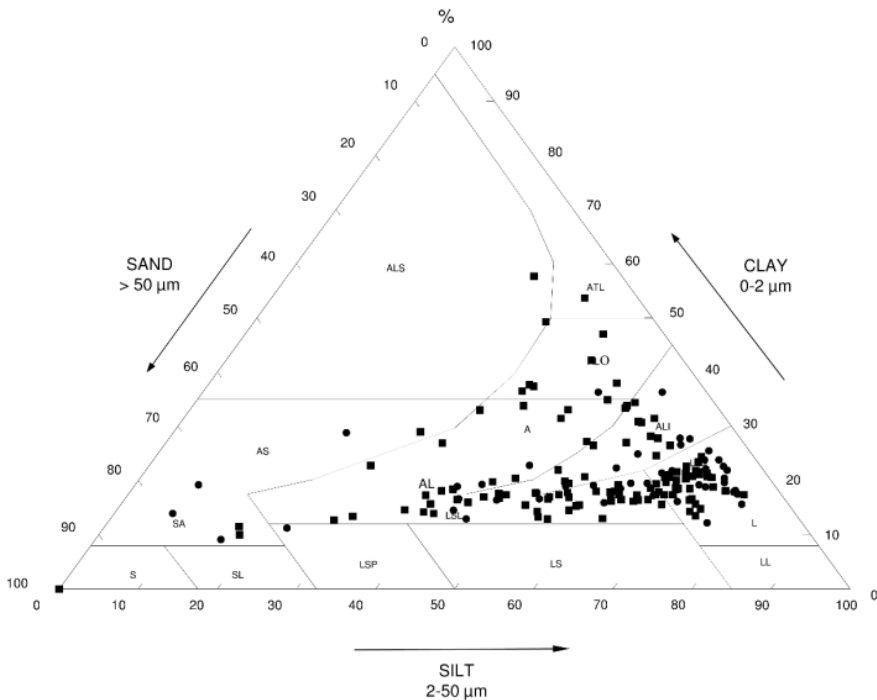


Figure 5-1 - Calibration soil samples in the Belgian textural triangle. The square represent the calibration dataset and the points the validation dataset.

Tableau 5-2 - Number of samples according to soil group and land use in the calibration set and the validation set.

	Calibration set			Validation set		
	Total	Croplands and temporary grasslands	Pastures	Total	Croplands and temporary grasslands	Pastures
Group 1	40	40	0	20	20	0
Group 2	20	11	9	10	9	1
Group 3	31	19	12	15	12	3
Group 4	14	13	1	7	4	3
Group 5	15	8	7	3	0	3
All samples	120	91	29	55	45	10

The independent validation dataset has been chosen to correspond to calibration samples. All soil characteristics are in the range of values of the calibration dataset and cover all the range of values (Tableau 5-3). P_{tot} ranges from 269 to 2017 mg P kg^{-1} in the calibration dataset and from 519 to 1679 mg P kg^{-1} in the validation dataset. Similarly, pH_{water} ranges from 5.74 to 8.39 for the calibration and from 5.30 to 8.00 for the validation. An ANOVA study permitted to show the correspondence between calibration and validation datasets.

3.2. Prediction of P contents with empiric models

Knowledge of P stocks in the soil for plant growth involves P_{tot} and $P_{\text{AA-EDTA}}$ determination. $P_{\text{AA-EDTA}}$ is generally determined routinely for fertilization advice and so, well known, just the opposite of P_{tot} . Pedotransfer rules have been determined to predict P_{tot} according to values spatialized at the regional scale or easily available. Simple and multiple regression models were built using P contents and soil analyses of the calibration dataset of 120 soils of the study (Tableau 5-3).

Tableau 5-3 - Comparison between the means of the calibration set and the validation set used for the external validation, for the different groups of soils used in this study. The standard deviations are presented in brackets.

	P_{tot} (mg kg ⁻¹)		P_{inorg} (mg kg ⁻¹)		pH _{water}		clay content (%)	
	Calibrati on set	Validati on set	Calibrati on set	Validati on set	Calibratio n set	Validati on set	Calibrati on set	Validati on set
Group 1	717 (124)	778 (87)	537 (105)	547 (79)	7.58 (0.46)	7.46 (0.44)	18.2 (3.2)	20.2 (3.6)
Group 2	1380 (291)	1304 (278)	893 (218)	841 (206)	6.39 (0.33)	6.20 (0.40)	17.4 (1.1)	19.5 (2.4)
Group 3	841 (172)	929 (322)	542 (136)	609 (300)	6.67 (0.49)	6.43 (0.74)	17.4 (3.5)	17.9 (6.4)
Group 4	875 (184)	1108 (312)	593 (164)	734 (201)	7.28 (0.52)	7.16 (0.58)	21.8 (7.5)	22.8 (4.4)
Group 5	929 (309)	724 (187)	461 (163)	341 (152)	6.45 (0.54)	6.57 (0.78)	36.5 (9.6)	31.0 (4.6)
Globally	905 (303)	954 (309)	595 (203)	601 (234)	6.97 (0.68)	6.84 (0.76)	21.8 (8.7)	20.1 (5.4)

Tableau 5-4 - Prediction of total P content according to simple and multiple regression with $P_{\text{AA-EDTA}}$. All the p-values are significant.

Soil group	Equation	R ²
Globally	$P_{\text{tot}} = 996.3 - 11.89 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.036
	$P_{\text{tot}} = 760.5 - 1.9 P_{\text{AA-EDTA}} - 8.35 \text{ clay} + 161.5 \text{ TOC}$	0.36
1	$P_{\text{tot}} = 587.3 + 10.54 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.15
	$P_{\text{tot}} = -35 + 29.33 \text{ clay} + 18.03 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.62
2	$P_{\text{tot}} = 963 + 81.4 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.26
	$P_{\text{tot}} = 250 + 65.7 P_{\text{AA-EDTA}} + 275.5 \text{ TOC}$	0.57
3	$P_{\text{tot}} = 674.9 + 29.6 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.16
	$P_{\text{tot}} = 409.7 + 29.4 P_{\text{AA-EDTA}} + 145.3 \text{ TOC}$	0.42
4	$P_{\text{tot}} = 700.4 + 41.9 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.29
	$P_{\text{tot}} = 74 + 42.52 P_{\text{AA-EDTA}} + 19.64 \text{ clay}$	0.84
5	$P_{\text{tot}} = 708 + 66.9 P_{\text{AA-EDTA}}$	0.24
	$P_{\text{tot}} = -43 + 76.4 P_{\text{AA-EDTA}} + 14.38 \text{ clay} + 44.5 \text{ TOC}$	0.85

P_{tot} is expressed in mg.kg⁻¹ and $P_{\text{AA-EDTA}}$ are expressed in mg/100g

Tableau 5-5 - Results of simple and multiple regressions with P_{inorg} in surface horizon to estimate P_{tot} content (p-values are significant).

Equation	R ²
$P_{tot} = 154.4 + 1.27 P_{inorg}$	0.74
$P_{tot} = 30 + 1.13 P_{inorg} + 94.4 \text{ TOC}$	0.89
$P_{tot} = 371.2 + 1.14 P_{inorg} + 80.5 \text{ TOC} - 51.9 \text{ pH}_{KCl}$	0.91
$P_{tot} = 371.1 + 1.17 P_{inorg} + 67.4 \text{ TOC} + 2.7 \text{ clay} - 59.8 \text{ pH}_{KCl}$	0.92

P_{tot} and P_{inorg} are expressed in mg.kg^{-1}

In a first step, P_{tot} was estimated according to $P_{AA-EDTA}$ which is routinely analysed and for which map exist in Wallonia (Tableau 5-4). This parameter measured for fertilization advice is not well correlated with P_{tot} ($R^2=-0.19$; Renneson *et al.*, 2013). So, regressions coefficients were very low ($R^2=0.036$). Although that introduction of other edaphic parameters improved the regression, P_{tot} stayed not well predicted ($R^2=0.36$).

In a second step, total P content was predicted according to P_{inorg} and edaphic factors (Tableau 5-5). Renneson *et al.* (2013) showed that P_{inorg} is the main form of P which determines total P content in Walloon soils. P_{tot} in surface horizon can be estimated correctly with P_{inorg} alone ($R^2=0.74$). So, P_{inorg} explained 74% of the variability of P_{inorg} . However, introduction of edaphic parameters as total organic carbon, pH or clay content permitted to improve the regression (R^2 from 0.89 to 0.92). These three predictors correspond to P fixation sites of the soil (carbon or clay) or determine the fixation power of the soil for P (pH). P_{org} did not seem to explain P_{tot} content in the soil, on contrary to P_{inorg} which is proportionally more important than P_{org} in our soils and also have a more important influence in P_{tot} determination.

These equations have been established for all the samples together. However, a diversity of soils with different P status has been studied. So, specific regression models according to soil groups defined beforehand (Tableau 5-6) should improve the regression quality.

3.3. Prediction of P_{tot} according to soil groups

The classification established with the cluster analysis in Renneson *et al.* (2013) (Tableau 5-6) can be used to determine specific regression models to estimate P_{tot} , taking into account regional specificities. In each soil group, local simple and multiple regressions were established with $P_{AA-EDTA}$ in a first time and with P_{inorg} in a second time (Tables 5-4 and 5-5). Only significant regressions were considered.

Tableau 5-6 - Regression equations for each group of soils to estimate P_{tot} with edaphic parameters and or not P content. All the p values are significant.

Soil group	Equation	R ²
1	$P_{\text{tot}} = 147 + 1.05 P_{\text{inorg}}$	0.84
2	$P_{\text{tot}} = -1154 + 1.16 P_{\text{inorg}} + 68.1 \text{ clay} + 109 \text{ TOC}$	0.87
3	$P_{\text{tot}} = 199 + 1.03 P_{\text{inorg}} + 28 \text{ CEC} - 17.4 \text{ clay}$	0.91
	$P_{\text{tot}} = 301 + 14.5 \text{ Fe} + 133 \text{ TOC}$	0.41
4	$P_{\text{tot}} = 616 + 1.02 P_{\text{inorg}} + 0.18 \text{ Ca}_{\text{tot}} - 56.7 \text{ pH}_{\text{water}}$	0.94
	$P_{\text{tot}} = 238 + 1.07 P_{\text{inorg}}$	0.92
5	$P_{\text{tot}} = 63 + 0.94 P_{\text{inorg}} + 8.56 \text{ clay} + 35.8 \text{ TOC}$	0.88
	$P_{\text{tot}} = -481 + 132 \text{ Fe} + 87 \text{ TOC} + 107 \text{ pH}_{\text{KCl}}$	0.70

P_{tot} and P_{inorg} are expressed in mg.kg^{-1}

Regression equations with $P_{\text{AA-EDTA}}$, alone or with edaphic parameters were defined (Tableau 5-4). Taking into account soil groups permitted to improve regression coefficients compared to global equation. R^2 varies from 0.15 to 0.29 for $P_{\text{AA-EDTA}}$ alone and from 0.42 to 0.85 when edaphic parameters (carbon or clay content) are introduced.

The local regression models were also defined with soil parameters alone or with P_{inorg} content. For some groups only one equation was significant, whereas in others, two equations models were defined. R^2 vary from 0.41 to 0.99 according to soil group and type of equation. In comparison to coefficients of 0.74 to 0.92 for the global regression, the use of local regression models permitted to improve slightly the prediction of P_{tot} .

The dominant soil properties in the relationship depend on parent material. Thus, the content of the regression equation can vary according to group of soils because it depends on soil characteristics which determine P sorption. So, in soils developed from calcareous soils, as group 4, Ca plays a part in P_{tot} determination on contrary on other groups of soils or global regression model. Similarly, soils with high clay and organic matter contents as the group 2 can be evaluated according to these parameters. This recognition of specific P fixation sites can lead to an improvement of P_{tot} prediction but also to an adaptation of fertilization practices according to soil group.

3.4. Prediction of P_{tot} according to natural and anthropic P contents

$P_{\text{tot, nat}}$ measured in deep horizon (100-120 cm) varied from 17 and 506.5 mg P/kg according to soil group. Mean content was 428.1 mg P/kg with a standard deviation of 246 mg P/kg. $P_{\text{av, nat}}$ of soils had a mean of 0.64 mg/100g. These values can be

considered as a constant in the equations. Total P content in Walloon soils can therefore be calculated by equation 3.

$$P_{\text{tot, soil}} = 39.25 + 11.7 (P_{\text{av, soil}} - 0.64) \quad (3)$$

$P_{\text{tot, nat}}$ and $P_{\text{av, nat}}$ were also determined in the different groups of soils determined by Renneson *et al.* (2013) and specific equations were defined (Tableau 5-7).

Tableau 5-7 - Estimation of total P content according to natural and anthropic P.

Soil group	Equations
Globally	$P_{\text{tot}} = 392.5 + 117 (P_{\text{AA-EDTA}} - 0.64)$
1	$P_{\text{tot}} = 387 + 32 (P_{\text{AA-EDTA}} - 0.97)$
2	$P_{\text{tot}} = 377.3 + 229 (P_{\text{AA-EDTA}} - 0.38)$
3	$P_{\text{tot}} = 432.3 + 109 (P_{\text{AA-EDTA}} - 0.39)$
4	$P_{\text{tot}} = 506.5 + 124 (P_{\text{AA-EDTA}} - 0.52)$
5	$P_{\text{tot}} = 398.9 + 200 (P_{\text{AA-EDTA}} - 0.51)$

P_{tot} is expressed in mg.kg^{-1} and $P_{\text{AA-EDTA}}$ in $\text{mg}/100\text{g}$

The proportionality factor k_1 was also calculated for each group of soils. The ANOVA showed highly significant differences between the groups of soils. The proportionality factors were higher for groups 5 and 2 and lower for group 1 (Tableau 5-7). This means that for soils in groups 2 and 5, an increase of 1 $\text{mg } P_{\text{AA-EDTA}}/100\text{g}$ due to anthropic activities engendered a higher increase of P_{tot} in the soil. This situation was found in soils with high contents of fixation sites as Fe and Al hydroxides, organic matter or clay.

Low differences exist between soil groups for natural available P. Indeed, in all groups of soils available P was low in deep horizon due to the high fixation of the P. In the opposite, natural total P differed from one group to another. $P_{\text{tot, nat}}$, corresponding to P from parent materials varied from 37.73 to 50.65 $\text{mg}/100\text{g}$.

The correlation between P_{tot} predicted and P_{tot} determined in laboratory showed a significant r-value of 0.04 globally (p-value = 0.038) and a highly significant r-value of 0.77 (p-value = 0.000) if we distinguish soils according to groups of soils.

3.5. Validity of the pedotransfer functions

An evaluation of these pedotransfer functions for prediction of P_{tot} contents has been made with independent dataset, corresponding to an external validation.

The Figures 5-2 and 5-3 illustrate the relationship between estimated values of P_{tot} by regression models and P_{tot} measured in laboratory when empiric and mechanistic models were developed. The regression quality was also estimated by parameters as RMSE, SDP or ME, presented in these figures 5-2 and 5-3 and Tableau 5-8.

	Mean Error (mg kg ⁻¹)		Standard Deviation of Prediction (mg kg ⁻¹)		Root Mean Square Error (mg kg ⁻¹)	
	Locally	Globally	Locally	Globally	Locally	Globally
Group 1	-51	-28	34	62	55	68
Group 2	148	-20	247	92	231	94
Group 3	-85	-6	101	74	116	71
Group 4	-85	-75	116	103	122	110
Group 5	37	-12	81	79	66	79

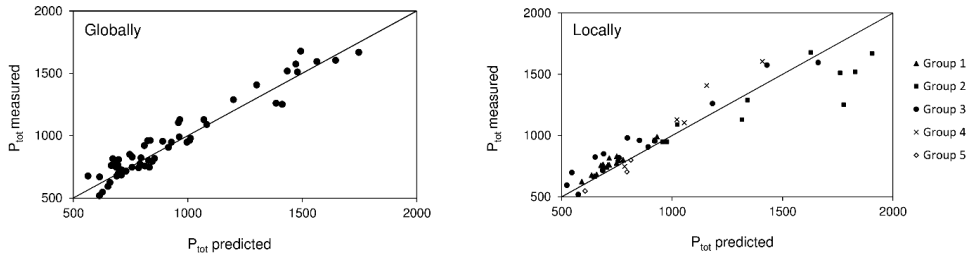


Figure 5-2 - Regression empiric lines of measured versus predicted P_{tot} values (mg kg⁻¹ dry soil) according to groups of soils (a) or globally (b).

	Mean Error (mg kg ⁻¹)		Standard Deviation of Prediction (mg kg ⁻¹)		Root Mean Square Error (mg kg ⁻¹)	
	Locally	Globally	Locally	Globally	Locally	Globally
Group 1	-34	809	136	593	97	861
Group 2	158	-513	362	836	326	555
Group 3	208	237	510	532	532	580
Group 4	326	181	494	420	498	414
Group 5	225	52	131	200	226	57

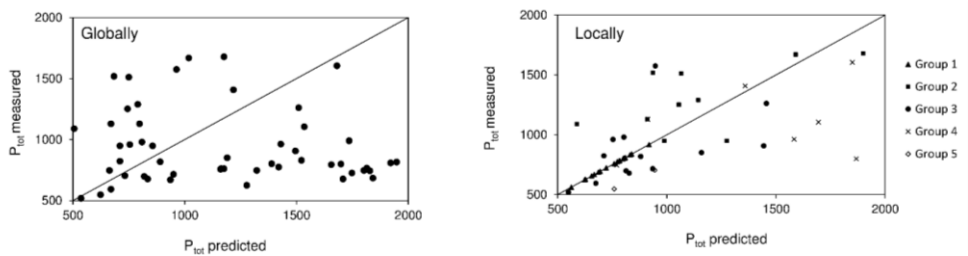


Figure 5-3 - Regression mecanistic lines of measured versus predicted P_{tot} values (mg kg⁻¹ dry soil) according to groups of soils (a) or globally (b).

Tableau 5-8 - Estimation of the quality of the prediction of P_{tot} (mean error, standard deviation of prediction and root mean square error) with a local regression model or with a global model.

	Mean Error (mg kg^{-1})		Standard Deviation of Prediction (mg kg^{-1})		Root Mean Square Error (mg kg^{-1})	
	Locally	Globally	Locally	Globally	Locally	Globally
Group 1	-48	23	21	212	53	210
Group 2	149	-72	178	98	232	107
Group 3	-87	-2	79	124	118	123
Group 4	21	-2	55	73	55	72
Group 5	-36	-153	26	140	45	153

The validation with local empiric regression models, as well as the global empiric model on an independent database, gave good results. Observed versus predicted P_{tot} contents feel close to the 1:1 line (Figure 5-2 a and b). The improvement in the performance of P_{tot} regression after stratification by soil group is not always clear. R^2 was slightly improved but it is not clear for the validation dataset. Results differ according to soil order.

Error of prediction is shown by the mean error, expressing the difference between predicted P_{tot} and P_{tot} measured in laboratory. These relationships are relatively good, whereas the interpretation of these results is clearly dependent of the group of soil. For example, group 1 underestimates slightly P_{tot} content with local model, similarly than global model, as indicated by the 1:1 line (Figure 5-2). The results were different with group 2. The prediction can sometimes give good results as with the group 5 which presents low ME and SDP whatever the model used. It is not the case for each group. The differences between local and global models can be important, whatsoever in one direction or in the other. So, it is difficult to estimate quality of prediction.

However, at the precision outlook (SDP and RMSE), the local regression models seem to be more adequate to evaluate P_{tot} of groups. But it is not the case for each group.

Apart from the soils of group 2, the relative mean error is lower than 10% (3.9 to 10.7% of P_{tot}) for the local models. Compared to laboratory precision (AFNOR, 1996), the error was moderate and showed the potentiality to use regression models to estimate P_{tot} in the soils.

For the mechanistic model, validation gave lowest prediction indicators. Indeed, values were more scattered and not so close of line 1:1. The model is very good for the group 1, on the contrary of other groups of soils. This variability of results could partly be explained by soil properties as clay content and the power of the extraction

which can vary. Parameters of the model are close to those of Giroux *et al.* (2008) which studied also loamy and sandy soils.

No validation has been made for predictive models according to $P_{AA-EDTA}$ because of the low coefficients of determination of these equations.

4. Discussion

The availability of P is an important parameter in P estimation for plant growth but also as environmental indicator to predict P runoff. This P content depends on soil characteristics but also on P fertilization management (Renneson *et al.*, 2013). Routinely analyzed, $P_{AA-EDTA}$ is mapped across all the Walloon Region (Genot *et al.*, 2012) and generally well known. However, an important part of P is lost by particulate erosion which is correlated with P_{tot} of the soil, a parameter rarely analyzed by farmers. It represents the stock of P in the soil and corresponds to the P likely to be transformed into P available for plant growth and to be carried to surface waters *via* erosion.

P_{tot} , time consuming, should be estimated by prediction from more readily available parameters. Although the relationship between available and total P is used by some authors, in Wallonia, this relationship is low (Tableau 5-4). Addition of other edaphic parameters in the equation improved slightly the relationship ($R^2=0.36$) but not sufficiently to be used for models.

These regression equations are clearly linked to soil order and we could expect that a classification according to parent material permits to improve prediction of the P stock. The classification established with the cluster analysis in Renneson *et al.* (2013) (Tableau 5-1) was used to determine specific regression models for P_{tot} prediction (Tableau 5-4), this parameter being partly determined by soil characteristics. Soils in a group present similar behaviour concerning P and soil characteristics. Thus, the use of soil groups improved the prediction of P_{tot} , taking into account regional specificities. According to $P_{AA-EDTA}$ and edaphic parameters easily available, we reach regression coefficient of 0.85 in some soil groups, but not in all, showing the possibility using soil classification in P_{tot} estimation. Nair & Cottenie (1971) have already shown the importance to establish regression equation according to soil order for trace elements. Jordan *et al.* (2002) have also estimated P_{tot} with P_{av} according to parent material, similarly than Sharpley *et al.* (1984) who distinguished prediction equations of labile P, organic P and P availability index according to soil group. The use of local regression needs only the knowledge of parent material on which the soil is developed to classify the soil sample in the right group.

Correlations study with P_{tot} (Renneson *et al.*, 2013) showed a higher estimation of P_{tot} according to inorganic forms. Indeed, comparatively to relationship with $P_{AA-EDTA}$, determination coefficients were higher between P_{tot} and P_{inorg} , without or with other edaphic parameters (Tableau 5-5). Although this parameter is not routinely analysed, it is more easily determinable than P_{tot} .

The R^2 values of these relationships showed that the distinction of soil groups (Tableau 5-1) improves gently the regression (Tableau 5-6). The use of a local regression equation seems to be adequate for Walloon soils with a diversity of soils. Estimation only with edaphic parameter, without P_{inorg} content, gave coefficients of determination almost as well as equations with P_{inorg} . This means that soil characteristics permit to well estimate P_{tot} content in the soil, parent material being an important factor of determination. However, a prediction with soil parameters alone generally presents lower coefficients of determination than regression models including P_{inorg} content. So, in spite of the soil parameters is the major factor of determination of P_{tot} , P inputs expressed by P_{inorg} content (Herlihy & McGrath, 2007) is an important factor which we have to take into account.

Although the equations are empirical, variables chosen in the best subset regression (Tableau 5-6) were consistent with the P fixation sites and the fixation power. The better equation was developed with TOC, clay content and pH, with are considered as fixation sites or parameters which influence the P fixation on the soil. This recognition of specific P fixation sites as Ca or clay content can lead to an improvement of P_{tot} prediction but also to an adaptation of fertilization practices according to soil group. Indeed, the regression establishment permitted to show the importance of Ca content and pH in soils from the group 4 developed on calcareous parent materials. This finding is important because this parameter is rarely considered in P fixation in the Walloon soil in comparison of Al and Fe hydroxides. Other studies have also shown the importance of P fixation on Ca compounds in calcareous soils from other countries (Burt *et al.*, 2002). The clay content and TOC can also be fixation factors, mainly in clayey soils under pastures of the group 2. So, main fixation sites can vary according to soil groups and engender different estimation of P content. TOC permits to estimate indirectly the organic forms of P in the soil, which was not directly introduced into the equation because of its difficulty to be analysed (Renneson *et al.*, 2013).

On the other hand, despite P_{tot} is determined by both soil characteristics and fertilization practices, distinction according to land use did not permit to improve P_{tot} estimation.

To be used routinely and to highlight the interest of the use of local equations, the validation should be made for a large range of soils. Model validation is very important in the process of regression establishment because many predictive models based on soil properties were not robust when tested across a broader range of soil orders, despite good coefficients of prediction (Burkitt *et al.*, 2006). It is necessary to know the limits of the models. The validation set was selected to cover the range of values of the calibration set. The use of local regression models permitted to show a small improvement of P_{tot} estimation, in comparison to global regression model. So, the improvement of the coefficients of determination observed when the local regression models were established has not clearly been confirmed by the external validation. Global models seem also adapted for all soils. Moreover, mean error with local prediction was less than 10% and often less than 5% of P_{tot} content, considering as a good evaluation of prediction quality, in comparison to analytical repeatability. These values of mean error were higher for mechanistic models (until 30% of P_{tot}) but this difference stay acceptable for models.

To be extended to larger soil contexts, the pedotransfer functions should be tested in different soil orders. The study concentrated on 12 major parent materials from Walloon region but this study is not exhaustive. Although this study cover a large part of Wallonia, other parent materials may be analyzed in subsequent similar studies. Similarly, this study could be extended to other P forms or other soil parameters which depend on soil characteristics as phosphorus sorption capacity, texture or trace elements content.

Empiric models permits to well predict P_{tot} context but are not always logical. Moreover, there often require many data difficult to obtain. So, another approach has been developed and tested with parameter usually known, as $P_{\text{AA-EDTA}}$ according to scientific model. Whereas correlation between P_{tot} and $P_{\text{AA-EDTA}}$ was low (Renneson *et al.*, 2013), Giroux *et al.* (2008) showed that P_{tot} in the soil can be estimated according to P from parent material and P due to anthropic activities as fertilization. The latter can be estimated by available P and a proportionality factor (k_1) which expressed the enrichment between P_{tot} and $P_{\text{AA-EDTA}}$. Method to estimate available P (Lakanen & Erviö, 1971) being different from the original equations, new parameters have to be defined. This theory permitted to developed tools in the United State to model P_{tot} in the soil and study the relationship between P_{tot} and particulate P lost by erosion (NRCS-IOWA, 2004; Mallarino *et al.*, 2005).

A global mecanistic regression is not interesting, given the R^2 value close to 0 and values of the validation. These equations present more interest when there are used according to soil groups, taking into account natural P values specific of each group (Tableau 5-7). In groups 2 and 5 for example, P inputs engender a higher P_{tot} increase expressed by the high k_1 values. Whereas the change of P content due to P inputs appears slightly in the analysis of $P_{\text{AA-EDTA}}$ in these soils, it can be expected that a significant effect on total P could be observed. It is reflected by high P_{tot} values observed in these soils, on contrary of soils from group 1. The values (k_1 , P_{tot}) of group 1 were consistent with those of Giroux *et al.* (2008). The other soils are slightly different and model is not so efficient (Figure 5-3). It could be partly explained by efficiency of $P_{\text{AA-EDTA}}$ extraction which depends on clay content.

These equations can be applied in all soils corresponding to these 5 groups and permit to estimate easily P_{tot} of the soil. These pedotransfer functions could be applied to $P_{\text{AA-EDTA}}$ already mapped at the Walloon scale and P_{tot} could also be mapped to improve models of erosion.

The choice of a model is a compromise between prediction quality and parameters which have to be determined. Empiric models have the advantage of well predicting the P stock of the soil but necessitate many parameters not always known. On the opposite, mechanistic models were simple and just need $P_{\text{AA-EDTA}}$ for which maps exist and could be used.

5. Conclusions

The soils of southern Belgium, presenting a large range of soil properties, are highly influenced by parent materials, both in surface and deeper horizon. This

influence was marked on P_{tot} , parameter rarely determined. However, P_{tot} is highly correlated to P lost by erosion and should be used to improve predictive models related to fertility and environmental studies.

Many correlations can be developed according to parameters. The better equation is a compromise between (i) using simple parameters easily available and mapped, and (ii) obtain a high prediction of P_{tot} . Two types of models exist and were tested in this study. Deterministic models can be used. They consist in an estimation of regression equation by introducing different edaphic parameters and P forms. Other models are based on a scientific theory.

Firstly, equations were developed with $P_{\text{AA-EDTA}}$ which is routinely analysed and for which regional map exists. However, prediction was low, even if edaphic parameters were introduced in the model. Models with P_{inorg} predict better P_{tot} content. Equations were developed in some soil groups only with edaphic parameters, but it was not possible for all soils. To improve P_{tot} prediction, the clustering of soils into 5 groups developed by Renneson *et al.* (2013) was used. This classification permitted (i) to improve P content assessment by specific regressions. Specific equations were developed with $P_{\text{AA-EDTA}}$ and P_{inorg} . Distinguish prediction according to soil groups permitted to improve regression of P_{tot} and take into account specificities of each soil. Parameters chosen into the model generally correspond to P fixation sites and the fixation power. It was checked by applying these equations to an independent validation set.

Secondly, a model developed in North America was applied in Wallonia to estimate total P content in our soils. It consists in the sum of soil P content due to parent material (P in deep horizon) and P coming from anthropic activities as fertilization. This second parameter is evaluated according to $P_{\text{AA-EDTA}}$ and a proportionality k_1 which illustrate the increase of total P content for an increase of $P_{\text{AA-EDTA}}$. Specific equations were established for the different Walloon soils. Prediction quality is slightly lower than with deterministic equations but this second approach permit to used parameter easily mapped and is more understandable and didactic. Existing maps of $P_{\text{AA-EDTA}}$ could be used to predict P_{tot} according to these established equations.

6. Acknowledgements

This research was supported by the ‘Fonds pour la Formation à la Recherche dans l’Industrie et dans l’Agriculture’ (FRIA) of Belgium. We also would like to thank Valérie Genot and Xavier Legrain (University of Liege, Soil Science Unit) for their collaboration in this multi-purpose project and Françoise Toussaint (University of Liege, Soil Science Unit) for her advice on the laboratory analyses.

7. References

AFNOR 1996. *Qualité des sols. Vol 1: Recueil de normes.*, AFNOR (Association Française de Normalisation), Paris.

Beauchemin, S. & Simard, R. R. 1999. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Quebec, Canada. *Canadian Journal of Soil Science*, **79**, 615-625.

Borda, T., Celi, L., Buenemann, E., Oberson, A., Frossard, E. & Barberis, E. 2010. The phosphorus transfer from soil to water as affected by the agronomic management. In: *European Geosciences Union*. Vienne.

Borda, T., Celi, L., Zavattaro, L., Sacco, D. & Barberis, E. 2011. Effect of agronomic management on risk of suspended solids and phosphorus losses from soil to waters. *Journal of soils and sediments*, **11**, 440-451.

Burt, R., Mays, M. D., Benham, E. C. & Wilson, M. A. 2002. Phosphorus characterization and correlation with properties of selected benchmark soils of the United States. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**, 117-141.

Colinet, G., Laroche, J., Toussaint, B., Goffaux, M.-J., Martinez, M. & Oger, R. 2003. *Base de données sol de REQUASUD. 2ème synthèse*. In., pp. 36p.

Frossard, E., Julien, P., Neyroud, J.-A. & Sinaj, S. 2004. *Le phosphore dans les sols. Etat de la situation en Suisse. Cahier de l'environnement n°368.*, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Berne.

Giroux, M., Duchemin, M., Michaud, A.R., Beaudin, I., Landry, C., Enright, P., Madramootoo, C.A. & Laverdière, M.R. 2008. Relation entre les concentrations en phosphore particulaire et dissous dans les eaux de ruissellement et les teneurs en P total et assimilable des sols pour différentes cultures. *Agrosolutions*, **19**, 4-14.

Herlihy, M. & McGrath, D. 2007. Phosphorus fractions and adsorption characteristics in grassland soils of varied soil phosphorus status. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **77**, 15-27.

Homsy, S. 2004. Influence des conditions physico-chimiques et biologiques sur les mécanismes de transformation et de distribution du phosphore minéral et organique dans des agrosystèmes de régions tempérées. In: *Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux (Belgique)*. Gembloux, 268p.

Hountin, J. A., Karam, A., Couillard, D. & Cescas, M. P. 2000. Use of a fractionation procedure to assess the potential for P movement in a soil profile after 14 years of liquid pig manure fertilization. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **78**, 77-84.

Jordan, C., Smith, R. V., Hamill, K. P. & Higgins, A. J. 2002. The influence of parent material and livestock intensification on plant-available phosphorus values by the Olsen method in Northern Ireland. *Soil Use and Management*, **18**, 208-215.

Lakanen, E. & Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, **123**, 223-232.

- Legrain, X., Renneson, M., Genot, V., Demarcin, P., Liénard, A., Colinet, G. & Bock, L. 2011. Methodology of Acquisition of a Collection of Soil Samples Relating to Parent Materials in Wallonia. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **15** (S2).
- Mallarino, A.P., Stewart, B.M., Baker, J.L., Downing, J.A. & Sayer, J.E. 2005. *Background and basic concepts of the Iowa Phosphorus Index*. A support document to the USDA-NRCS Field Office Technical Note 25. 11p.
- McDowell, R. W. & Sharpley, A. N. 2003. Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma*, **112**, 143-154.
- Murphy, J. & Riley, J. R. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chemistry*, **27**, 31-36.
- Nair, K. P. & Cottenie, A. 1971. Parent material-soil relationship in trace elements-a quantitative estimation. *Geoderma*, **5**, 81-97.
- Nair, V. D., Graetz, D. A. & Portier, K. M. 1995. Forms of phosphorus in soil profiles from dairies of South Florida. *Soil Science Society of America Journal*, **59**, 1244-1249.
- NRCS-IOWA. 2004. *Iowa Technical Note n°25. Iowa phosphorus index. Natural resources conservation service*, Des Moines, Iowa. 32p.
- Pansu, M. & Gautheyrou, J. 2006. *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Springer.
- Pote, D. H., Daniel, T. C., Sharpley, A. N., Moore, P. A., Jr., Edwards, D. R. & Nichols, D. J. 1996. Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Science Society of America Journal*, **60**, 855-859.
- Sharpley, A. N., Jones, C. A., Gray, C. & Cole, C. V. 1984. A simplified soil and plant phosphorus model: II. Prediction of labile, organic, and sorbed phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*, **48**, 805-809.
- Sims, J. T. & Vadas, P. A. 2005. Phosphorus in soils. In: *Encyclopedia of soils in the environment*. (ed Hillel D.), Elsevier, pp. 202-216.
- Walker, T. W. & Syers, J. K. 1976. The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma*, **15**, 1-19.
- Withers, P. J. A. & Haygarth, P. M. 2007. Agriculture, phosphorus and eutrophication : a European perspective. *Soil Use and Management*, **23** (suppl. 1), 1-4.
- Zhang, X. P. P., Deng, W. & Yang, X. M. M. 2002. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **21**, 167-174.

Deuxième partie

**Influence de la fertilisation sur la
disponibilité du phosphore**

L'influence des pratiques agricoles sur le comportement du P au sein de l'horizon de surface a été clairement démontrée dans la première partie de la thèse. Cette influence est à la fois due au type d'occupation mais également aux pratiques de fertilisation. Les apports de P peuvent à la fois être minéraux et organiques. Ce dernier type d'apport présente de plus en plus d'intérêt au vue de l'augmentation du prix des engrais chimiques et de la volonté de valoriser davantage les matières organiques. Cependant, leur effet sur les sols n'a été que partiellement étudié jusqu'à présent et est difficilement généralisable.

Une première étude permet d'étudier l'**effet à court terme** des apports, c'est-à-dire l'effet escompté durant une saison culturale. Cela est possible grâce à la réalisation de tests d'incubation en conditions contrôlées.

Dans un second temps, une étude du lien entre le P présent dans le sol et les matières organiques sous toutes ses formes a été réalisée. Elle permet notamment d'évaluer l'impact des apports organiques à **long terme** sur la disponibilité et les stocks de P du sol. Cela est possible via l'étude de parcelles d'essai de longue durée (plus de 40 ans) du Centre wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W).

Cette deuxième partie de la thèse s'est davantage concentrée sur les sols limoneux majoritaires en Région wallonne. Ce sont également les sols les plus à risque d'un point de vue environnemental mais également ceux où les stocks de P sont les plus faibles.

6.

Effets de la fertilisation sur le statut du P

Effets à court terme de la fertilisation sur la disponibilité du phosphore

RENNESON M. & COLINET G. Effets à court terme de la fertilisation sur la disponibilité du phosphore. Not published.

1. Introduction

Dans un contexte de risques environnementaux liés aux pertes de P, d'eutrophisation des eaux de surface et d'augmentation du prix des engrais phosphatés, une gestion raisonnée des engrais organiques et minéraux est nécessaire. Préalablement maximisée par les agriculteurs, la disponibilité du P est un point central dans la gestion des cultures. Or, il est souvent difficile d'évaluer à plus ou moins court terme l'effet des apports organiques et minéraux sur la disponibilité du P pour les cultures en place.

De nombreux auteurs (Borda *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2010 ; Parent & Marchand, 2006 ; Sheperd & Withers, 1999 ; Zheng *et al.*, 2003) ont étudiés l'effet à long terme d'apports d'engrais via des parcelles d'essai de longue durée. Les études à court terme ont également tout leur intérêt dans l'amélioration du conseil de fumure. En effet, le conseil nécessite la prise en compte de coefficients d'équivalence spécifiques aux types d'engrais apportés. Enfin, parmi les pistes d'amélioration de la gestion du P, on peut citer une meilleure valorisation des engrais organiques (Schoumans *et al.*, 2013). Or, leur effet à court terme est souvent mal connu et beaucoup d'agriculteurs partent encore du postulat que les engrais organiques sont moins efficaces que les engrais minéraux et qu'une partie du P organique n'est pas disponible pour les plantes.

Cette étude a pour objectif de comprendre la fixation à court terme des engrais phosphatés apportés sur les sols limoneux, qu'ils soient d'origine organique ou minérale. Cette étude vient directement en complément des études à long terme en parcelles d'essai, plus difficiles à mettre en place et plus longues.

2. Matériels et méthodes

2.1. Incubation des sols

L'expérimentation en pots en conditions contrôlées a consisté à comparer l'effet d'une même dose de P (100 mg P.kg⁻¹ sol) apportée sous forme minérale (KH₂PO₄) ou sous forme organique (fumier de bovin composté). Les sols ont été maintenus

durant toute l'expérimentation à 80 % de la capacité au champ et incubés dans le noir à 20°C. Deux sols ont été choisis pour cette expérimentation : un sol limoneux riche en P (6,89 mg/100 g de $P_{AA-EDTA}$) et un sol limoneux pauvre en P (2,04 mg P/100 g), tous deux issus d'une même parcelle d'essai et donc comparables au niveau de leurs propriétés édaphiques. Les pots d'essai ont été laissés à l'incubateur durant 2, 5, 10, 30, 60 et 120 jours, séchés à 40°C et analysés. Trois répétitions de chaque modalité ont été réalisées.

Après chaque période de temps, les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ (Lakanen & Ervö, 1971) et le pH étaient mesurées. L'effet temporel sur la disponibilité du P a ainsi pu être suivi durant 120 jours. Au début de l'expérimentation (après 60 jours) et à la fin de l'expérimentation (après 120 jours), les teneurs en P minéral et organique et le taux de saturation en P (TSP) ont été déterminés sur les sols mis en incubation.

2.2. Caractérisation des sols et des engrais

Deux sols avec des teneurs en P contrastées ont été utilisés dans cette étude. Ces sols sont issus de parcelles d'essai de longue durée du Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W) situés à Gembloux (Belgique). Elles ont été choisies en vue de disposer de sols similaires mais avec un passé de gestion du P très contrasté. Ces parcelles d'essai visent à étudier l'effet à long terme d'apports de P et de K sous forme minérale depuis 1967 (Destain, 1983). L'expérimentation de longue durée consiste en 3 doses de P et de K (aucun apport, un apport correspondant aux exportations et un apport 1,5 fois supérieur aux exportations). Les deux sols contrastés au niveau des teneurs en P ont été prélevés dans 2 parcelles adjacentes avec des modes de gestion contrastés : sans apport de P (Sol 1) et avec un apport supérieur aux exportations (Sol 2). Les teneurs en P disponible sont différentes mais les autres propriétés édaphiques sont comparables entre les 2 sols (Tableau 6-1).

Les sols utilisés sont des Luvisols (IUSS Working group WRB, 2006). Des échantillons composites de sol ont été prélevés au sein de l'horizon de surface (0-25 cm), séchés et tamisés à 2 mm avant d'être utilisés pour l'incubation.

Un compost de fumier de bovins de 6 mois a été prélevé, séché et tamisé à 2 mm en vue de l'expérimentation.

2.3. Analyses de sol et d'engrais

Le pH a été déterminé dans le sol suivant la norme ISO 10390 (ISO, 2005). Le sol a été extrait dans l'eau (pH_{eau}) et dans le KCl 0,1N (pH_{KCl}) selon un rapport 1 : 5 (poids : volume) et le pH déterminé à l'aide d'un pHmètre. La capacité d'échange cationique (CEC) et le carbone organique total (COT) ont également été déterminés suivant, respectivement, la méthode Metson (NF X 31-130 ; AFNOR, 1996) et la méthode Springer-Klee (Pansu & Gautheyrou, 2006).

Le P total (P_{tot}) a été dosé au spectrophotomètre à 880 nm selon la méthode de Murphy et Riley (1962) après une extraction aux acides $HClO_4$, HF et HCl selon la norme NF X 31-147 (AFNOR, 1996). Le P minéral (P_{inorg}) est extrait en ajoutant 20 ml d' H_2SO_4 6N à 0,5 g de sol broyé à 200 μm . Le mélange a été porté à ébullition durant 10 min et placé dans des fioles de 100 ml avant de déterminer la teneur en P

par colorimétrie au bleu de molybdène (Murphy et Riley, 1962). Le P organique (P_{org}) a, quant à lui, été calculé comme la différence entre le P total et le P minéral.

Le P disponible ($P_{AA-EDTA}$) a été déterminé selon la méthode de Lakanen & Erviö (Lakanen & Erviö, 1971) considérée comme méthode de référence pour le conseil de fumure en Wallonie. Le sol tamisé à 2 mm a été extrait avec de l'acétate d'ammonium et de l'EDTA à pH 4,65 durant 30 minutes, suivant un rapport poids:volume de 1:5. Le P extrait a ensuite été dosé par colorimétrie à 430 nm.

Le taux de saturation en P (TSP) peut être calculé sur base des teneurs en P, Fe et Al extraits l'oxalate d'ammonium et à l'acide oxalique. La détermination se fait à la spectrocrométrie et à l'absorption atomique après 2 heures d'extraction dans le noir selon un rapport sol:solution de 1:20 (poids:volume) (Schwertmann, 1964).

Un fractionnement selon la méthode de Hedley (Hedley *et al.*, 1982) a permis de quantifier les différentes formes du P présentes dans les sols étudiés. Un gramme de sol a été extrait successivement avec H_2O (P_{eau}), $NaHCO_3$ 0,5M à pH 8,5 (P_{NaHCO_3}), $NaOH$ 0,1 M (P_{NaOH}), HCl 1M (P_{HCl1M}) et de l' HCl concentré ($P_{HCl12,5M}$) suivant un rapport 1:60. Cette extraction séquentielle vise à épuiser le sol. Le P résiduel a ensuite été extrait selon la méthode NF X 31-147 (AFNOR, 1996). Pour chacune des fractions, le P a été dosé par spectrocrométrie à 880 nm (Murphy et Riley, 1962).

Le P total a été déterminé sur le fumier composté utilisé dans l'expérimentation suivant la norme ISO 11466 (ISO, 1995). Le P a été dosé au spectrocromètre selon la méthode de Murphy-Riley (Murphy & Riley, 1962).

2.4. Analyses statistiques

L'ensemble des analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel Minitab 15®. L'influence du sol et des différents apports de P a été mis en évidence par une analyse de la variance sur les différences observées entre le départ de l'expérimentation et les résultats après 120 jours. L'analyse des corrélations a permis de mettre en évidence la relation entre les différents paramètres analytiques.

3. Résultats

3.1. Caractérisation des sols utilisés dans l'expérimentation

L'analyse des sols utilisés dans l'expérimentation a permis de mettre en évidence des différences de teneurs en P, que ce soit sous forme total, disponible, minérale ou extraites à l'eau (Tableau 6-1). Les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ sont respectivement de 20,4 et 68,9 mg/kg dans les sols 1 et 2, ce qui correspond à des teneurs considérées comme basses et bonnes sur base du référentiel wallon (Genot *et al.*, 2011).

Seuls le P_{org} et les formes les plus récalcitrantes (obtenues lors du fractionnement de Hedley) ne varient pas. Cela s'explique notamment par le fait que le P résiduel soit davantage lié au matériau parental qu'à la gestion du P et par l'action des apports d'engrais organiques sur la forme inorganique du P uniquement.

L'historique de fertilisation se marque donc principalement sur les formes les plus disponibles (P_{eau} , P_{NaHCO_3} , $P_{\text{AA-EDTA}}$, ...)

Les autres paramètres analytiques restent relativement constants, bien que la teneur en COT soit légèrement supérieure dans le sol 2, où les rendements sont plus élevés et donc les restitutions via les résidus de récolte également.

Le sol 2 présente un TSP plus élevé que le sol 1. Il est généralement admis un risque de pollution pour l'environnement lorsque le TSP est supérieur à 25% (Van der Zee *et al.*, 1990 cités par De Smet *et al.*, 1996). Le sol 2 peut donc être considéré comme présentant un risque pour l'environnement. Cette saturation s'explique par les apports importants en P dans ce dernier.

Tableau 6-1 - Propriétés physico-chimiques des sols utilisés dans l'expérimentation.

Paramètres	Sol 1	Sol 2
pH _{KCl}	5,5	5,5
pH _{eau}	6,6	6,5
COT (%)	0,76	0,97
CEC (cmol (+) kg ⁻¹)	11,6	12,8
P _{AA-EDTA} (mg kg ⁻¹)	20,4	68,9
P _{tot} (mg kg ⁻¹)	508	717
P _{org} (mg kg ⁻¹)	195	200
P _{inorg} (mg kg ⁻¹)	313	518
TSP (%)	21,9	35,3
P _{eau} (mg P kg ⁻¹)	4,72	23,60
P _{NaHCO₃} (mg P kg ⁻¹)	25,9	93,3
P _{NaOH} (mg P kg ⁻¹)	86,0	160,7
P _{HCl 1M} (mg P kg ⁻¹)	94,7	136,2
P _{HCl 12,5M} (mg P kg ⁻¹)	94,2	111,0
P _{rés} (mg P kg ⁻¹)	80,1	82,2

3.2. Effet du temps sur la fixation du phosphore et sa disponibilité

Pour toutes les modalités testées, un schéma temporel similaire est observé (Figures 6-1 et 6-2). Le P disponible diminue fortement dans un premier temps (5 premiers jours) puis augmente jusqu'au 10^{ème} jour environ. A partir du 10^{ème} jour, une diminution constante est observée et se poursuit sur le long terme. Cette fixation rapide suivie d'une fixation lente a également été observée par Gichangi *et al.* (2009) pour des fumiers de chèvre. L'augmentation des teneurs entre le 5^{ème} et le 10^{ème} jour peut éventuellement être attribuée à une stimulation de l'activité microbienne. En effet, cette variation durant les 10 premiers jours a également été

observée sur le sol 2 lorsqu'aucun apport n'a été réalisé. Une minéralisation du P_{org} et de la matière organique suite à la mise à la capacité au champ à 20°C a pu se produire. Cela confirme la légère augmentation du P_{inorg} au cours de l'incubation tandis que le P_{org} diminue légèrement. Cela s'explique par la minéralisation de la MO présente initialement dans le sol ou apportée par le compost.

Ces variations sont également à relier à d'autres facteurs comme le pH qui est également assez variable durant les premiers jours de l'expérimentation. Il s'agit d'une phase de stabilisation de l'expérimentation. Gichangi *et al.* (2009) a également montré une augmentation des formes les plus stables du P au détriment du P labile qui est rétrogradé.

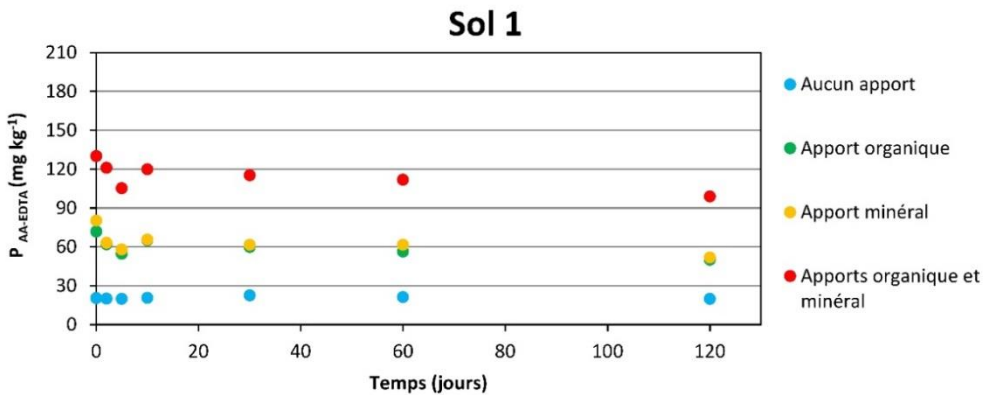


Figure 6-1 - Evolution des teneurs en P disponible au cours du temps en fonction de la modalité dans le sol 1.

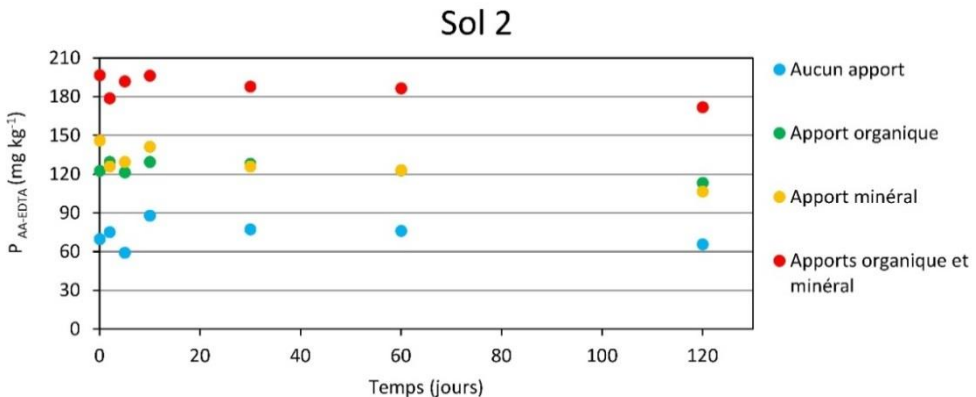


Figure 6-2 - Evolution des teneurs en P disponible au cours du temps en fonction de la modalité dans le sol 2.

3.3. Influence de la richesse du sol sur le comportement des apports

Le comportement du P apporté diffère en fonction de sa teneur initiale dans le sol (Tableau 6-2). En effet, dans le cas d'un sol suffisamment pourvu (sol 2), aucune différence significative n'a pu être observée entre un apport organique et un apport minéral de P. Cette conclusion n'est par contre pas tout à fait exact dans le cas de sols avec de faibles teneurs en P (sol 1). Dans ce cas de figure, l'engrais organique a tendance à être légèrement moins efficient qu'un engrais minéral (Figure 6-1). Cela confirme l'utilisation d'un coefficient d'équivalence de 1 lorsque le sol est correctement pourvu en P et un coefficient inférieur dans le cas contraire. Cette différence de comportement est notamment due au taux de saturation plus important dans le sol 2, entraînant un pouvoir fixateur du sol plus faible. L'efficacité de l'apport de P varie ainsi de 35 à 55% selon les cas (Tableau 6-2).

Tableau 6-2 - Augmentation des teneurs en P disponible par rapport au sol initial après 60 jours d'incubation.

Apport minéral	Apport organique	Sol 1	Sol 2	mg de P apporté
Oui	Non	+ 4 mg P	+ 4.6 mg P	10
Non	Oui	+ 3.5 mg P	+ 4.6 mg P	10
Oui	Oui	+ 9 mg P	+ 11 mg P	20

3.4. Influence du type d'engrais

Une distinction entre les apports organiques et minéraux a été faite dans l'expérimentation en chambre conditionnée. Les résultats de la mesure du $P_{AA-EDTA}$ ont montré des niveaux comparables entre les apports minéraux et organiques au cours du temps. Cela signifie que la disponibilité des engrais organiques est similaire à celle des engrais minéraux, contrairement à ce que certains auteurs ont pu montrer (Malik *et al.*, 2012 ; Schvartz *et al.*, 2005). Ces études ont démontré un effet moindre du P minéral sur les formes du P que les autres engrais organiques du fait de la présence de composés organiques plus stables et récalcitrants. A la différence des engrais minéraux, le compost a comme effet supplémentaire d'augmenter le pH du sol. Cette augmentation engendre une augmentation du $P_{AA-EDTA}$ plus importante, et explique que l'on ne voit pas de différence entre un apport minéral et un apport organique. La corrélation entre le pH et le $P_{AA-EDTA}$ est d'ailleurs significative ($R^2=0,460^{***}$).

Les figures 6-1 et 6-2 permettent d'observer qu'une différence entre les 2 types d'engrais existe au début de l'expérimentation mais disparaît au fil du temps, voire s'inverse après 120 jours. Gichangi *et al.* (2009) a également montré que dans un premier temps, le sol ayant reçu du P d'origine organique présente des teneurs inférieures mais au fil du temps, le contenu en P disponible devient équivalent à

celui du sol ayant reçu un apport équivalent en P minéral. Malik *et al.* (2012) ont également montré que les engrais organiques avaient pour effet une plus faible augmentation des formes de P inorganique que les engrais minéraux mais engendraient davantage de formation de P_{org}, disponible à plus long terme. Cette observation a également été faite au sein de cette expérimentation avec une augmentation des teneurs en P_{inorg} plus importante suite à un apport de P minéral (Tableau 6-3 et Figure 6-4). A terme, la disponibilité des engrais de ferme est au moins équivalente à celle des engrais minéraux.

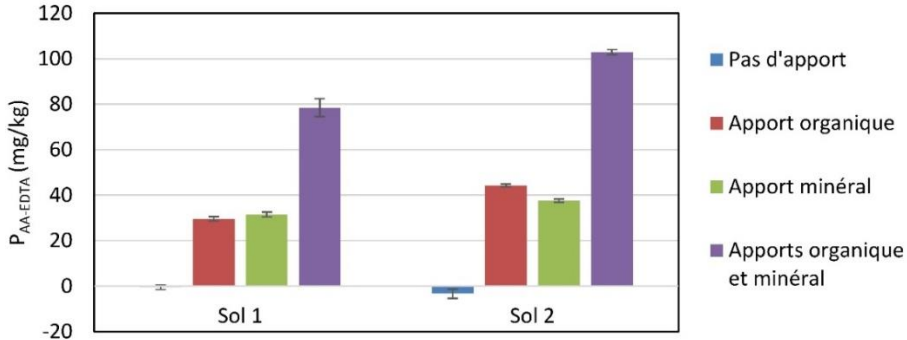


Figure 6-3 - Evolution des teneurs en P disponible après 120 jours.

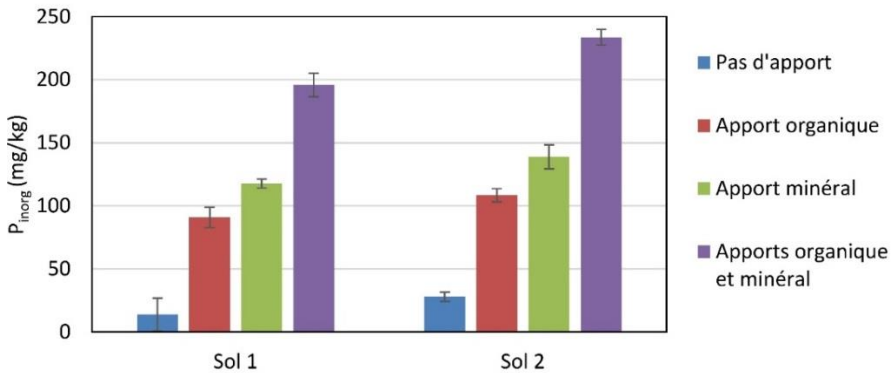


Figure 6-4 - Evolution des teneurs en P_{inorg} après 120 jours.

Tableau 6-3 - Augmentation des paramètres entre le sol initial et les traitements après 120 jours.

Sols	Traitements	P _{AA-EDTA} (mg/kg)	pH _{KCl}	P _{inorg} (mg/kg)	P _{org} (mg/kg)	P _{total} (mg/kg)	COT (%)
1	Pas d'apport	-0,5	0,08	13,8	-8,1	5,7	0,44
	Apport organique	29,6	0,61	90,7	3,5	94,3	0,77
	Apport minéral	31,5	0,23	117,7	-16,4	101,3	0,26

	Apports organique et minéral	78,5	0,71	195,8	-8,2	187,6	0,60
	Pas d'apport	-3,4	0,04	28,1	-38,4	-9,3	0,04
2	Apport organique	44,3	0,57	108,4	-19,2	90,2	0,41
	Apport minéral	37,6	0,19	138,9	-28,1	111,8	0,11
	Apports organique et minéral	102,9	0,65	233,6	-11,3	223,3	0,45

3.5. Formes du P

Bien qu'aucun fractionnement chimique ne peut approximer les fonctions biologiques (Tiessen & Moir, 1993), le fractionnement de Hedley permet d'estimer les différentes formes du P et leur disponibilité. Toutes les fractions du P du sol ne sont pas influencées de la même façon par les apports extérieurs. Le fractionnement de Hedley permet de distinguer l'effet des apports organiques et minéraux sur les formes du P que l'on retrouve dans le sol et leur disponibilité à long terme pour les plantes.

Le P apporté se retrouve principalement dans les fractions P_{eau} , P_{NaHCO_3} , P_{NaOH} et P_{HClIM} (Figures 6-5 et 6-6). Les formes les plus disponibles (P_{eau} , P_{NaHCO_3}) sont les plus touchées proportionnellement à l'apport. Elles sont décrites par Cross & Schlesinger (1995) comme les pools de P qui ont « turn-over rapide » et qui « peuvent contribuer à la disponibilité du P pour les plantes ». Une grande partie du P apporté se retrouve dans la fraction extraite au NaHCO_3 . Il s'agit d'orthophosphates diesters (Negassa & Leinweber, 2009) facilement minéralisable lié aux colloïdes du sol ou à la biomasse microbienne du sol (Lawrence & Schlesinger, 2001). Ce P est fortement lié au prélèvement par les plantes et au P disponible pour les microorganismes (Iyamuremye *et al.*, 1996).

Dans les sols correctement pourvus en P, l'augmentation la plus importante est observée dans la fraction du P extrait au NaOH. C'est le P lié par chemisorption aux composants de Fe et Al à la surface du sol (Chang et Jackson, 1957). Il s'agit du P disponible à un intervalle de temps moyen (Cross & Schlesinger, 1995). La part du P liée au Ca (P_{HClIM}) est, par contre, moins fortement influencée par les apports de P.

Ainsi, plus les formes sont disponibles, plus elles sont impactées par les apports de P. Ainsi, le P résiduel, c'est-à-dire le P récalcitrant (Tiessen & Moir, 1993) occlus physiquement dans des agrégats du sol bien protégés (Lawrence & Schlesinger, 2001) est peu influencé par les apports de P liés à la fertilisation.

Certaines formes du P diminuent dans le témoin sans apport, du fait que la mise en incubation en conditions contrôlées engendre un dynamisme de l'activité biologique qui va consommer et transformer certaines formes du P.

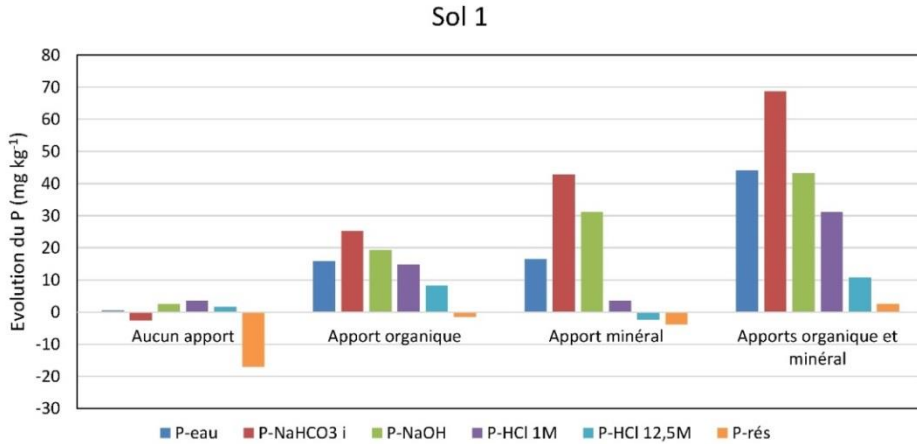


Figure 6-5 - Modification des différentes fractions du P au sein du sol 1 après 60 jours d'incubation.

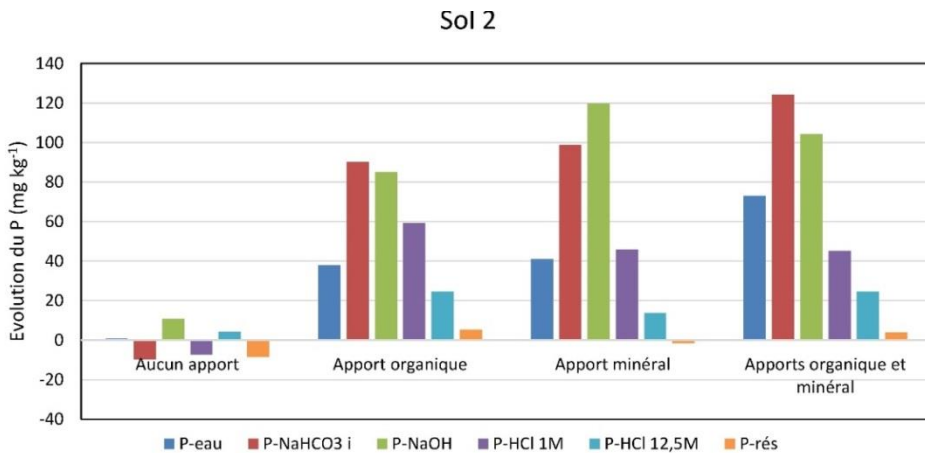


Figure 6-6 - Modification des différentes fractions du P au sein du sol 2 après 60 jours d'incubation.

4. Discussion

Outre un effet bénéfique des engrais de ferme sur la disponibilité du P à long terme, un apport d'engrais de ferme engendre également une augmentation du taux de carbone présent dans le sol, élément essentiel dans certains sols carencés et présentant des risques pour la qualité et l'érosion des sols. Cette constatation est d'autant plus vraie dans les sols limoneux utilisés lors de l'expérimentation. En effet, les sols limoneux sont les plus à risque en matière d'érosion et présentent des teneurs en matière organique en baisse (Genot *et al.*, 2012). Ces régions présentent également des teneurs en $P_{AA-EDTA}$ faibles vis-à-vis des autres sols de Wallonie et

nécessitent des apports réguliers. Or, il s'agit des régions avec le plus faible pourcentage d'élevage et les apports en engrais de ferme les plus faibles.

De plus, une augmentation de l'efficacité des engrais minéraux a également été démontrée en les combinant avec des engrais organiques (Gichangi *et al.*, 2009). Il est ainsi préconisé d'appliquer de manière combinée les engrais organiques et minéraux à plus faibles doses comme stratégie rentable pour augmenter la disponibilité des engrais minéraux. Il est donc primordial de réfléchir à une gestion raisonnée et combinée du P et du carbone via des apports de matières organiques plus importants en région limoneuse. Ces apports doivent bien entendu se faire en accord avec le *Programme de Gestion Durable de l'Azote* (PGDA) (troisième programme d'actions d'application depuis le 15 juin 2014).

En pratique, la question de l'équivalence des engrais organiques et minéraux se pose régulièrement. En fonction des sources, les études montrent que les engrais organiques sont généralement au moins équivalents aux engrais minéraux et que l'entière disponibilité du P est disponible à long terme. Des coefficients d'équivalence sont parfois introduits pour considérer la partie du P organique qui est réellement disponible pour les plantes. La présente étude tend à confirmer qu'un coefficient d'équivalence de 1 peut être utilisé pour les composts de fumier, à condition d'être dans un sol correctement pourvu en P. Dans le cas d'un sol carencé, un coefficient inférieur à 1 est plus adéquat et prend en compte la fixation à court terme du P par le sol.

Bien que cette étude se soit limitée au compost de fumier, des résultats relativement comparables ont été observés pour d'autres sources de matières organiques. En effet, Annaheim *et al.* (2015) a montré que les types d'apports organiques n'avaient une influence que sur les teneurs en orthophosphates. Aucune différence de forme du P et donc de disponibilité n'était perceptible entre les types de matières organiques. De plus, l'augmentation des teneurs en P disponible peut être reliée aux teneurs en P des engrais organiques. D'autres études seront cependant réalisées afin de confirmer ce point.

5. Conclusion et perspectives

Une expérience d'incubation en pots en conditions contrôlées a permis de mettre en évidence l'effet à moyen terme d'un apport de matière organique et minérale sur les formes du P présentes dans un sol limoneux. L'expérimentation a quantifié l'effet durant 120 jours d'un apport de compost organique, d'un apport similaire de P d'origine minérale ou d'un apport combiné sur 2 types de sol, un sol correctement pourvu en P et un sol similaire mais faiblement pourvu en P.

Dans un premier temps, cette expérimentation a permis de comprendre l'effet du temps sur la fixation du P et l'évolution du P disponible. Peu importante le type d'apport, une phase de fixation du P à court terme (5 jours) a été suivie d'une libération rapide (10 jours) puis d'une phase de fixation lente qui continue jusqu'à 120 jours. Les 2 premières phases d'évolution temporelle s'expliquent par une

fixation rapide suivie d'une libération correspondant à la mise en place de l'activité biologique du sol.

L'influence de la teneur en P du sol a également été mise en évidence. Un pourcentage de fixation plus important est observé dans le cas d'un sol pauvre en P. De plus, la comparaison entre les apports organiques et minéraux donne des résultats différents dans les 2 sols. Dans un sol correctement pourvu en P, les engrais organiques, bien que moins efficaces dans un premier temps, deviennent plus disponibles que les engrais minéraux après 120 jours. Dans ces sols, le compost de fumier peut donc être considéré comme aussi disponible que les engrais minéraux, voire plus suite à une augmentation du pH et des teneurs en C du sol. Par contre dans les sols pauvres en P, l'efficacité est légèrement moins importante pour les engrais organiques.

Cette expérimentation permet de mieux comprendre l'effet à court terme des engrais phosphatés et l'utilisation de coefficients d'équivalence. Cet essai pourra par la suite être étendu à d'autres types de matières organiques et est complémentaire à des essais en champs de longue durée.

6. Références bibliographiques

AFNOR, 1996. *Qualité des sols. Vol 1: Recueil de normes.*, AFNOR (Association Française de Normalisation), Paris.

Annaheim K.E. *et al.*, 2015. Long-term addition of organic fertilizers has little effect on soil organic phosphorus as characterized by ³¹P NMR spectroscopy and enzyme additions. *Geoderma*, **257-258**, 67-77.

Borda T., Celi L., Zavattaro L., Sacco D. & Barberis E. 2011. Effect of agronomic management on risk of suspended solids and phosphorus losses from soil to waters. *Journal of soils and sediments*, **11**, 440-451.

Chang S.C. & Jackson M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, **84**, 133-144.

Cross A.F. & Schlesinger W.H., 1995. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*. **64**, 197-214.

De Smet, J., Hofman, G., Vanderdeelen, J., VanMeirvenne, M. & Baert, L., 1996. Phosphate enrichment in the sandy loam soils of West-Flanders, Belgium. *Fertilizer Research*, **43**, 209-215.

Destain J.-P., 1983. Niveau de fumure phosphatée et réserves du sol. *Bull. Rech. Agron. Gembloux*, **83**, 83-95.

Genot V. *et al.*, 2011. *Un conseil de fumure raisonné. Le cas du phosphore.* REQUASUD.

Genot V. *et al.*, 2012. *Base de données sols de REQUASUD. 3^{ème} synthèse.* REQUASUD.

Gichangi E.M., Mnkeni P.N.S. & Brookes P.C., 2009. Effects of goat manure and inorganic phosphate addition on soil inorganic and microbial biomass phosphorus fractions under laboratory incubation conditions. *Soil Science and Plant Nutrition*, **55**, 764-771

Hedley M.J., Stewart J.W.B. & Chauhan B.S., 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 970-976.

ISO 10390, 2005. *Qualité du sol - Détermination du pH*.

ISO 11466, 1995. *Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale*.

IUSS Working Group WRB, 2006. *World Reference Base (WRB) for Soil Resources*. World Resources Report No. 103. FAO, Rome.

Iyamuremye F., Dick R.P., Baham J., 1996. Organic amendment and phosphorus dynamics: II. Distribution of soil phosphorus fractions. *J. Soil Sci.*, **161**, 436-443.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agral. Fennica*, **123**, 223-232.

Lawrence D. & Schlesinger W.H., 2001. Changes in soil phosphorus during 200 years of shifting cultivation in Indonesia. *Ecology*, **82**, 2769-2780.

Liu E. *et al.*, 2010. Long-term effect of chemical fertilizer, straw, and manure on soil chemical and biological properties in northwest China. *Geoderma*, **158**, 173-180.

Malik M.A., Marschner P. & Khan K.S., 2012. Addition of organic and inorganic P sources to soil – Effects on P pools and microorganisms. *Soil Biology and Biochemistry*, **49**, 106-113.

Murphy J. & Riley J.R., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chemistry*, **27**, 31-36.

Negassa W. & Leinweber P., 2009. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **172**, 305-325.

Pansu M. & Gautheyrou J., 2003. *L'analyse du sol minéralogique, organique et minérale*, Springer, Paris.

Parent L.E. & Marchand S., 2006. Response to phosphorus of cranberry on high phosphorus testing acid sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, **6**, 1914-1921.

Piazzalunga G., 2010. *Etude de la fixation à court terme du phosphore apporté par la fertilisation organique et minérale*. Travail de fin d'études, Université de Liège, Gembloux.

Schoumans O., Bouraoui F., Kabbe C., van Dijk K. & Oenema O., 2013. Phosphorus management in a changing world – coping with the effects of an increasing human population, resource scarcity and climate change. *7th International Phosphorus Workshop*, IPW7, Uppsala, Suède.

Schwartz C., Muller J.C. & Decroux J., 2005. *Guide de la fertilisation raisonnée : Grandes cultures et prairies.*

Schwertmann U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, **105**, 194-202.

Shepherd M.A. & Withers P.J., 1999. Applications of poultry litter and triple superphosphate fertilizer to a sandy soil: effects on soil phosphorus status and profile distribution. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **54**, 233-242.

Tiessen H. & Moir J.O., 1993. Characterization of available P by sequential extraction. In: Carter M.R., ed., *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton, pp 75-86.

Zheng Z., MacLeod J.A., Lafond J., Sanderson J.B. & Campbell A.J., 2003. Phosphorus status of a Humic Gleysol after 10 years of cultivation under contrasting cropping practices. *Canadian Journal of Soil Science*, **83**, 537-545.

Rôle des matières organiques dans le devenir du phosphore dans les agrosystèmes

RENNESON M., BARBIEUX S., ROISIN C., CORNÉLIS J-T. & COLINET G. Rôle des matières organiques dans le devenir du phosphore dans les agrosystèmes. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*. En rédaction.

1. Introduction

Le phosphore (P) est un élément nutritif indispensable pour tous les organismes vivants, notamment par son rôle dans la composition des acides nucléiques tels que l'ADN et l'ARN. Il entre dans la composition de nombreuses molécules essentielles aux processus vitaux (transfert d'énergie, synthèse des membranes cellulaires, respiration, photosynthèse ...). Considéré comme un élément majeur pour les cultures, le P favorise notamment un bon développement racinaire, une formation et une maturation correcte des graines, la rigidité des tissus végétaux et améliore la résistance des plantes aux conditions extrêmes. C'est pourquoi il est apporté aux cultures via la fertilisation minérale et/ou organique (Morel, 1996 ; Johnston, 2000).

Cependant, les ressources naturelles en engrais phosphatés minéraux sont limitées et leur longévité fait débat et ne laisse pas les scientifiques unanimes (Cordell *et al.*, 2009 ; Carpenter *et al.*, 2011 ; Reijnders, 2014). Cette augmentation a pour effet une augmentation du prix des engrais minéraux phosphatés et par conséquent, une diminution de leur consommation. Une diminution des apports de P₂O₅ de l'ordre de 42% entre 1988 et 2013 a été observée en France (UNIFA, 2014) et de 72% entre 1995 et 2012 en Wallonie (ICEW, 2014). Les apports organiques restent par contre stables. Le recyclage des produits résiduels organiques ne permet actuellement pas de compenser la baisse tendancielle des apports minéraux. Ces diminutions suscitent des interrogations quant à leur durabilité et met en exergue le rôle potentiellement important à jouer par les engrais organiques et le recyclage d'effluents dans le maintien de la fertilité chimique des sols.

Par ailleurs, dans certaines régions, les apports de matières organiques peuvent être importants et engendrer des surplus de P dans les sols. Schröder *et al.* (2011) estimaient ainsi à 21 kg P ha⁻¹ an⁻¹ le surplus en Belgique, principalement en Flandre. Or, le P est avec l'azote l'élément responsable de l'eutrophisation des eaux de surface, ce qui engendre des conséquences environnementales et économiques. L'agriculture étant une source importante de P dissipé dans l'environnement ; une gestion raisonnée des apports est donc nécessaire. Or, actuellement, aucune politique de gestion du P n'existe en Région wallonne, contrairement à d'autres territoires (Allemagne, Flandre, Irlande, ...) où des législations spécifiques ont été instaurées afin de limiter les apports phosphatés aux sols (Amery *et al.*, 2014). Seul le *Programme de Gestion Durable de l'Azote* permet actuellement de limiter les apports de matières organiques dans certaines zones en Wallonie.

De nombreuses études scientifiques visent à trouver des pratiques de gestion durables en matière de gestion agronomique et environnementale du P dans les sols. Parmi les pistes privilégiées dans les pays industrialisés, on peut citer (i) favoriser une meilleure valorisation des engrais de ferme ou de toute autre source de P (biochar, struvite, boues d'épuration, ...), (ii) rendre davantage disponible le P présent dans le sol, notamment le P organique via des systèmes d'exploitation et de culture adaptés et (iii) privilégier les cultures multispécifiques (Schoumans *et al.*, 2013 ; Faucon *et al.*, 2015). Cette dernière piste n'a cependant pas été étudiée dans le cadre de la présente thèse.

Les matières organiques (incorporées dans le sol ou exogènes) jouent ainsi un rôle central dans ces pistes de recyclage du P. Cet article vise à faire une synthèse des connaissances que l'on a sur le lien entre le P et les matières organiques en Wallonie. Cet état des lieux a pour objectif de mettre en avant le rôle joué par (i) les types de sol et (ii) l'occupation du sol ainsi que (iii) les apports de matières organiques sur les stocks de P organique du sol.

2. Stocks et formes de phosphore organique dans les sols

Le P est un élément se retrouvant dans le sol, soit sous forme minérale (P_{inorg}), soit sous forme organique (P_{org}).

Le P_{org} inclut le P lié directement à la matière organique et les composés biologiques tels que l'ADN et les phospholipides. Ce pool est cependant très complexe et une grande part n'a pas encore été identifiée. On distingue généralement trois groupes de composés organiques phosphorés sur base de la spectrométrie RMN du P^{31} et donc du type de liaison : (i) les phosphates monoesters, (ii) les phosphates diesters, et (iii) les pyrophosphates (Turner *et al.*, 2003). Les phosphates monoesters (P-O-C), les plus abondants, sont composés d'une liaison covalente. Ils sont présents dans les fumiers, composts, les boues (Fuentes *et al.*, 2008). Les phosphates diester (C-O-P-O-C), composés de 2 ponts ester, sont par contre moins stables et plus facilement dégradables par les enzymes (McDowell *et al.*, 2006). Enfin, les pyrophosphates (P-C) sont composés d'un pont reliant directement le P au C, contrairement aux deux autres formes de P_{org} (Fuentes *et al.*, 2008). Ils présentent une forte interaction avec les surfaces des minéraux du sol et forment des complexes avec les oxydes de Fe, Al et Ca. Selon Morel (1996) et Weil et Brady (1996), le P présent dans la biomasse microbienne représenterait quant à lui 2 à 3% du P du sol, voire 5% selon Sims et Vadas (2005).

Le **P minéral** (P_{inorg}) se compose quant à lui de différentes formes en équilibre plus ou moins disponibles pour les plantes. Ces formes incluent (i) des minéraux primaires (apatite, strengite et variscite), (ii) des minéraux secondaires (phosphates de Ca, Mg, Fe ou Al), (iii) le P adsorbé à la surface des argiles, (iv) le P lié à la matière organique via des cations métalliques, et (v) le P dissous ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}). Cette dernière forme représente plus de 96% du P prélevé par les plantes

(Beck *et al.*, 1994), c'est pourquoi elle est généralement considérée comme la forme disponible pour les cultures.

Le P organique (P_{org}) peut représenter entre 20 et 80% du P total du sol, en fonction du type de sol et du système de culture. Selon Fardeau et Conesa (1994), Morel (1996) et Schvartz *et al.* (2005), la part de P_{org} est généralement plus importante sous forêt ou en prairie permanente (jusqu'à 75-80%) que dans les sols cultivés (25-30 %). Dans les sols agricoles de Wallonie, des pourcentages de P_{org} très variables, de 7,9 à 61,4%, ont été observés au sein de l'horizon de surface (Renneson *et al.*, 2013). Le P_{org} peut être une source importante de P pour les plantes, jusqu'à présent souvent négligée. Depuis quelques années, de nombreuses recherches (Annaheim *et al.*, 2015 ; Stutter *et al.*, 2015) se sont focalisées sur l'étude du P_{org} du sol. La réserve en P_{org} peut jouer un rôle important en agissant comme un réservoir de P utilisable à long terme (Cross *et al.*, 1995).

Des **flux** dynamiques existent entre les fractions organiques et inorganiques via les phénomènes d'immobilisation et de minéralisation qui dépendent fortement de l'activité des microorganismes et des phosphatases exsudées par les plantes (Oberson *et al.*, 1996; Richardson *et al.*, 2009). Ces processus dépendent également des conditions du milieu telles que l'humidité, la température, le pH et les propriétés chimiques du sol.

La **matière organique du sol** peut avoir un effet antagoniste sur le comportement du P. Elle peut tant augmenter la fixation du P que la diminuer. En effet, la matière organique est un site de fixation du P car elle présente des sites de sorption (Schadeck, 1997). De plus, elle a la particularité de maintenir des formes désordonnées des oxydes de fer et l'aluminium du sol (Borggaard *et al.*, 1990 ; Arai et Sparks, 2007) qui eux-mêmes peuvent fixer le P du sol. D'un autre côté, la matière organique peut diminuer la fixation des ions phosphates et augmenter leur répulsion électrostatique ou devenir un compétiteur potentiel pour les mêmes sites de sorption (Allen *et al.*, 2006).

3. Influence des matériaux parentaux

Le rôle de la matière organique du sol dans la fixation du P n'est pas clairement établi et dépend notamment du type de sol. Une campagne d'échantillonnage a été réalisée en Wallonie dans 12 des principaux matériaux parentaux (Legrain *et al.*, 2011). Des échantillons ont été prélevés en surface et en profondeur afin de discriminer l'influence des pratiques agricoles de celle du fond géochimique. Les teneurs en P_{total} ont été déterminées de même que les teneurs des formes organiques, minérales et disponibles.

Les méthodes analytiques sont présentées par Renneson *et al.* (2013) et au chapitre 2 de la présente thèse.

Dans le cas des sols de Wallonie, une corrélation positive entre les teneurs en P et le COT est observée (Tableau 6-4). Cette corrélation positive se marque principalement sur le P_{org} . Renneson *et al.* (2013) ont ainsi montré que le P_{org} présentait un coefficient de corrélation très hautement significatif (0,82) avec le

COT, tous matériaux parentaux confondus. Au sein de l'horizon de surface, le P_{org} peut ainsi être estimé sur base de l'équation suivante :

$$P_{org} = 84,5 * 104 \text{ COT} (R^2 = 0,68),$$

où COT est le carbone organique total exprimé en %.

Tableau 6-4 - Coefficients de corrélation des formes du P avec le carbone organique total du sol au sein de l'horizon de surface (Renneson *et al.*, 2013).

	P_{total}	P_{inorg}	P_{org}	$P_{AA-EDTA}$	P_{org}/P_{total}
Coefficient de corrélation	0,58	0,22	0,82	-0,36	0,64

Par contre, le coefficient de corrélation est négatif avec les teneurs en P disponible déterminées selon le protocole de Lakanen *et al.* (1971) ($P_{AA-EDTA}$). Les sols riches en matière organique ont donc comme caractéristique de présenter des teneurs en P élevées mais avec une faible disponibilité pour les plantes.

Renneson *et al.* (2013) ont également mis en évidence des teneurs en P_{total} variant de 167 à 2 294 mg P.kg⁻¹, tous horizons confondus, avec des rapports P_{org}/P_{total} très variables (5 à 74%). La comparaison entre les teneurs observées en surface et celles observées en profondeur permet d'évaluer la contribution respective des sources géogéniques et anthropiques (Zhang *et al.*, 2002). Dans l'horizon de surface, la moyenne du rapport P_{org}/P_{total} est de 33%, tandis qu'elle vaut 27% en profondeur. Cette faible différence entre le pourcentage de P_{org} en profondeur par rapport à l'horizon de surface s'explique notamment par le transport de P via les cellules microbiennes et les débris cellulaires (Hannapel *et al.*, 1964) ou encore par la mobilité du C organique soluble (Donald *et al.*, 1993). Cependant, l'impact de la redistribution verticale du P dans le profil par l'activité biologique ne doit pas être négligé, surtout que les pourcentages de P_{org} les plus élevés sont rencontrés en prairie. De plus, cela peut également en partie être expliqué par un artefact de laboratoire dans les sols fortement argileux où l'extraction du P minéral pourrait n'être que partielle.

La figure 6-7 illustre le pourcentage de P_{org} observé au sein des différents matériaux parentaux prélevés en Région wallonne. Aucune différence significative n'a été observée entre les différents matériaux parentaux, excepté pour les argiles sur schistes et les marnes qui présentent des pourcentages plus élevés en P_{org} . Fardeau *et al.* (1994) ont montré que la teneur en P_{org} a tendance à être plus élevée dans les sols bien développés où le P minéral est moins disponible suite à sa fixation sur les minéraux du sol. Enfin, les teneurs en P_{org} sont généralement corrélées aux teneurs en P_{total} ($R=0.789^{***}$ dans les sols de Wallonie, Renneson *et al.*, 2013). Les teneurs les plus élevées en P_{org} sont généralement observées dans les matériaux parentaux présentant les teneurs en P les plus élevées.

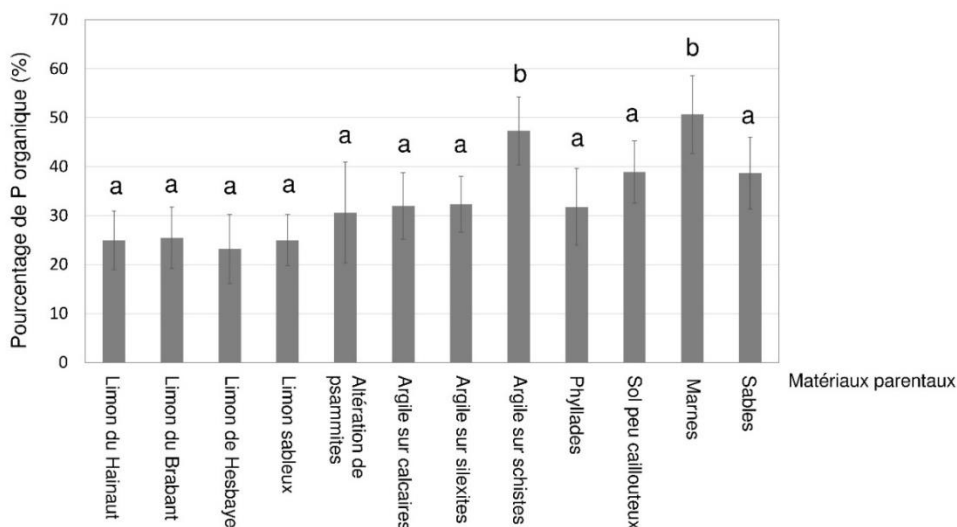


Figure 6-7 - Pourcentage de P_{org} par rapport au P total au sein de l'horizon de surface dans les principaux matériaux parentaux rencontrés en région wallonne. Les lettres différentes indiquent des matériaux parentaux significativement différents. Les barres verticales représentent les écart-types.

4. Influence de l'occupation du sol

Outre le type de sol, d'autres facteurs peuvent influencer les teneurs en P_{org} du sol, notamment l'occupation du sol. Sur base des études de Renneson *et al.* (2013) et de l'Inventaire Permanent des Ressources Forestières de Wallonie (Colinet *et al.*, 2016), une typologie des occupations du sol a pu être établie pour les sols de Wallonie.

Il a été démontré que l'occupation du sol influençait très significativement les teneurs en P_{org} rencontrées au sein de l'horizon de surface (Renneson *et al.*, 2013). Des teneurs en P_{org} plus importantes dans les prairies que dans les cultures sont observées (Tableau 6-5). Cependant, la distribution des occupations n'est pas indépendante des types de sol. L'influence des matériaux parentaux a donc été retirée de l'analyse statistique (Renneson *et al.*, 2013). Dans ce cas, les prairies temporaires présentent des teneurs en P_{org} inférieures aux cultures, tandis que les prairies permanentes restent l'occupation avec les teneurs en P_{org} les plus importantes. Cela s'explique notamment par les exportations en prairie temporaire généralement non compensées par les apports, contrairement au cas des cultures. Stutter *et al.* (2015) a également observé des teneurs plus élevées en P_{org} en prairie qu'en culture, suite au pâturage. Cela s'explique par les teneurs plus élevées en carbone organique total en prairie et par le fait que les engrais minéraux apportés en culture limitent les fonctions microbiennes des écosystèmes et la diversité du P. Ces teneurs en P_{org} plus élevées dans les prairies permanentes sont d'autant plus

importantes que la minéralisation du P peut libérer 25 kg P ha⁻¹ an⁻¹ ; tandis que dans les sols cultivés, cette minéralisation n'atteint que de 1 à 10 kg P ha⁻¹ an⁻¹ selon Johnston (2000).

Tableau 6-5 - Teneurs en P total et organique et pourcentage de P_{org} au sein des différentes occupations du sol et nombre d'échantillons (données issues de Renneson *et al.*, 2013 et de l'Inventaire Permanent des Ressources Forestières de Wallonie de 2015 – Colinet *et al.*, 2016). n représente le nombre d'échantillons.

	P _{total} (mg.kg ⁻¹)		P _{org} (mg.kg ⁻¹)		P _{org} /P _{total} (%)		n
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
Cultures	801	187	235	103	29	8,8	76
Prairies temporaires	987	380	384	130	41,1	10,9	15
Prairies permanentes	1134	370	459	175	41	9,7	29
Forêts	505	244	256	104	52,5	10	769

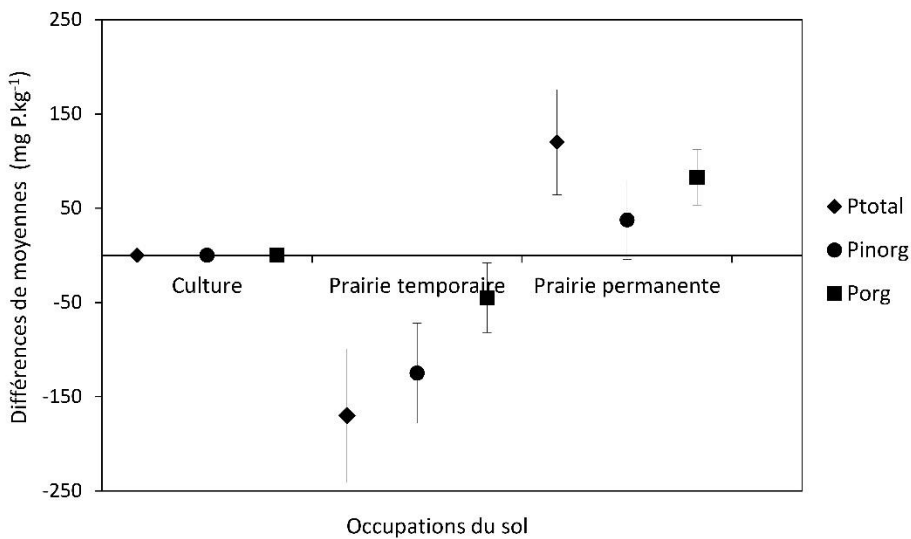


Figure 6-8 - Différence de teneurs en P_{total}, P_{inorg} et P_{org} en fonction de l'occupation du sol après avoir pris en compte l'influence des matériaux parentaux. ANOVA. Adapté de Renneson *et al.*, 2013.

Les forêts présentent par contre des teneurs en P inférieures aux autres occupations du sol (Tableau 6-5). Ces différences s'expliquent notamment par l'absence de fertilisation. En forêt et en prairie permanente, des équilibres se sont mis en place avec la matière organique et la minéralisation du P durant la saison culturale permet

de répondre à la demande des plantes (Cole *et al.*, 1977). Les teneurs en P_{total} en forêt sont proches des valeurs rencontrées en profondeur au sein des cultures et prairies (Renneson *et al.*, 2013), expliquant l'origine géochimique du P observé. Les forêts présentent également la part de P_{org} la plus élevée, suite à l'activité microbienne et biologique importante dans l'horizon de surface. Une corrélation significative du P_{total} avec le COT est observée (coefficient de corrélation de Pearson de 0,46).

Les bandes enherbées au bord des parcelles cultivées constituent un lieu d'observation de l'évolution à moyen terme des propriétés du sol sous l'influence de son occupation. Un transect entre culture et bande enherbée a été étudié par Moury (2014) sur sol limoneux en bas de versant à pente douce. Des échantillons ont été prélevés à 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 et 800 cm de distance de part et d'autre de la limite entre la culture et la bande enherbée (Figure 6-9). Des échantillons composites (N= 15) ont été prélevés suivant une perpendiculaire au transect à une profondeur de 15 cm.

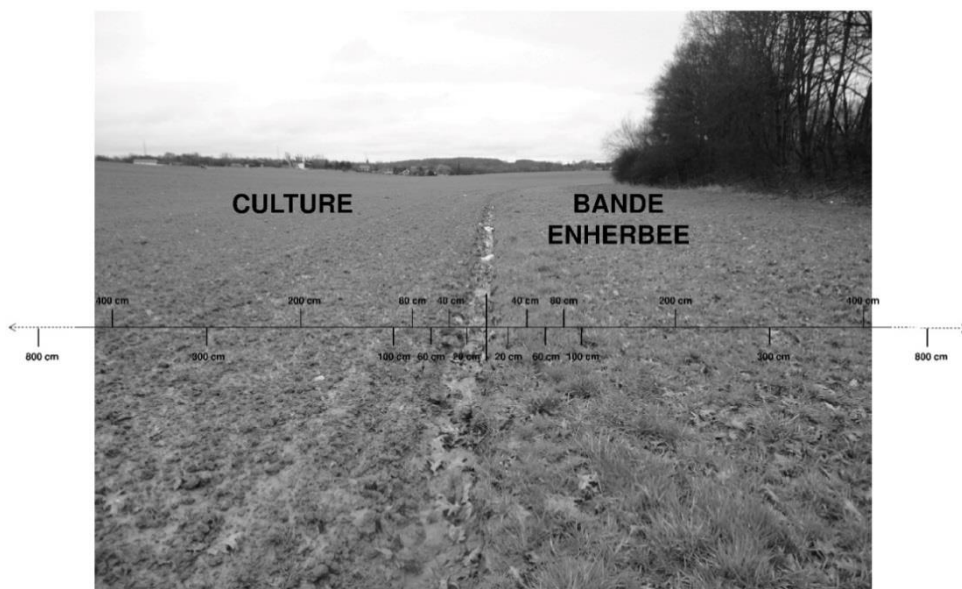


Figure 6-9 - Schéma de l'échantillonnage de la bande enherbée et de la culture (Moury, 2014).

L'analyse statistique (ANOVA) a mis en évidence une influence significative de l'occupation sur les teneurs en P_{total} mais également sur le P_{org} , mais par contre pas sur le P_{inorg} . Un léger enrichissement en P_{total} durant les premiers mètres de la bande enherbée en raison d'un changement de rugosité du sol engendrant l'accumulation du P dans les sédiments transportés par ruissellement (Figure 6-10). Ces différences restent cependant peu marquées au vu des teneurs en P du sol très élevées. La bande enherbée joue donc son rôle de filtre environnemental comme observé au préalable par Dorioz (2013). Les teneurs en P_{org} , qui représentent environ 20 % du P_{total} , ont

augmenté dans la bande enherbée. Cela peut s'expliquer notamment par l'activité biologique plus intense au sein de la bande enherbée qui est permanente par rapport à la culture qui est labourée. Cette tendance est également corrélée avec une forte diminution du pH au sein de la bande enherbée ($r = -0,714$) (passage du pH_{KCl} de 7,2 à 6,5).

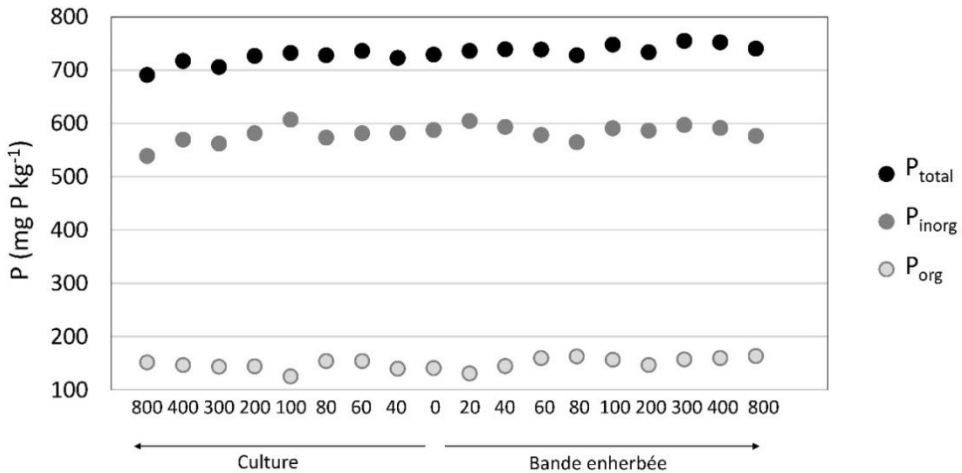


Figure 6-10 - Evolution des teneurs en P total, organique et minéral en fonction de la distance (en cm) au sein de la culture (à gauche) ou de la bande enherbée (à droite).

Une corrélation entre les teneurs en $\text{P}_{\text{AA-EDTA}}$ et la position sur le terrain a également été observée (Figure 6-11). Les teneurs en $\text{P}_{\text{AA-EDTA}}$ sont en effet plus élevées en culture qu'au sein de la bande enherbée, notamment en raison de la fertilisation minérale réalisée au sein de la culture et du pH inférieur dans la bande enherbée. Les teneurs restent cependant très élevées dans les premiers centimètres de la bande enherbée, notamment vis-à-vis des moyennes régionales (Genot *et al.*, 2012).

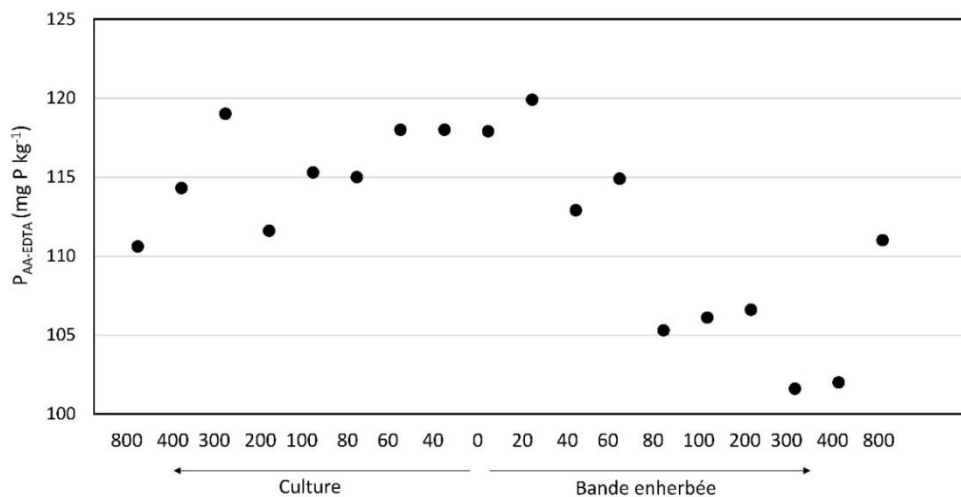


Figure 6-11 - Evolution des teneurs en $P_{AA-EDTA}$ en fonction de la distance (en cm) au sein de la culture (à gauche) ou de la bande enherbée (à droite).

L'introduction d'une zone de prairie modifie donc le fonctionnement du sol et la disponibilité du P en agissant potentiellement sur l'alimentation du sol en P, qu'elle soit naturelle (érosion) ou due à l'activité humaine (fertilisation) et sur la physico-chimie et la biologie du sol par les changements de statut acido-basique et d'activité biologique. Les formes organiques et disponibles du sol semblent les plus affectées sur le moyen terme et des études sur des prairies de plus longue installation sont nécessaires pour évaluer les effets à plus long terme.

5. Influence de la fertilisation organique à long terme

Les quantités de P présent dans le sol sont directement liées aux engrais organiques apportées sur la parcelle. Sibbesen et Runge-Metzger (1995 cités par Barberis *et al.*, 1996) ont montré que la forme sous laquelle le P est apporté (minéral >> organique) influence la disponibilité du P dans le sol. Les apports organiques sont moins susceptibles de se fixer par sorption ou de précipiter que le P issu d'engrais minéraux grâce à leur plus faible concentration en P soluble et la stimulation de l'activité microbienne par l'apport de C (Malik *et al.*, 2012). Outre leur intérêt pour compenser la diminution des engrais minéraux, les engrais de ferme (fumier, lisier, fientes, ...) présentent l'avantage de rendre plus solubles les engrais minéraux (Gichangi *et al.*, 2009). Cela s'explique par une augmentation de l'activité microbienne grâce aux microorganismes et au carbone apporté par les engrais organiques. Le P sera immobilisé sous des formes labiles dans les cellules microbiennes ou associé aux matières organiques et pourra lentement se libérer sous forme soluble au cours du temps via la minéralisation (Gichangi *et al.*, 2009).

Gichangi *et al.* (2009) ont ainsi observé une augmentation du pool microbien du P suite à un apport de fumier. Les apports organiques ont donc pour effet d'augmenter le pool de P_{org} du sol qui permettra une libération lente à long terme du P pour les plantes et les microorganismes, d'augmenter l'activité microbienne et « de protéger » le P d'origine minérale contre la sorption ou la fixation en formes moins labiles.

Etant donné le contexte de limitation des apports minéraux, une des pistes à privilégier actuellement est de mieux valoriser ces engrais de ferme. Pour ce faire, des parcelles de longue durée étudiant l'influence de différents apports organiques et résidus de culture sur les rendements ont été mises en place en 1959 dans un sol limoneux profond à Gembloux (Belgique) (50°33'28"N, 4°43'39"E) par le Centre Wallon de Recherches Agronomiques de Gembloux (CRA-W). Elles sont implantées dans un cambisol eutrique (IUSS Working Group WRB, 2006) composé de 19% d'argile, 77% de limon et 4% de sable qui présente un pH_{eau} entre 7,09 et 7,41 et un pH_{KCl} entre 5,96 et 6,39. Le taux de carbone organique total se situe entre 0,82 et 1,22 %, en fonction des parcelles d'essai. Quatre modalités ont été mises en place : (i) témoin avec exportation des sous-produits de récolte, (ii) apport de lisier et enfouissement des sous-produits des cultures, (iii) apport de fumier et enfouissement des sous-produits de récolte, (iv) restitution de tous les sous-produits de récolte. Des engrais verts sont apportés dans chacune des modalités, exceptées dans la première qui sert de témoin. Les doses apportées de P, K et N sont constantes entre les différentes modalités et correspondent aux besoins de la culture. Les apports organiques sont complétés par des apports minéraux pour équilibrer les doses apportées. Les parcelles d'essai consistent en parcelles rectangulaires de 70 m × 10 m chacune, répliquées 6 fois et disposées selon un dispositif en blocs aléatoires. Toutes les parcelles sont labourées chaque année à une profondeur de 25 cm et ont été cultivées selon une rotation de 4 ans (betterave sucrière – blé d'hiver – légumineuse – orge d'hiver) de 1959 à 1974 et suivant une rotation de 3 ans (betterave sucrière – blé d'hiver – orge d'hiver) depuis 1975. Un échantillon composite de 20 prélèvements élémentaires a été prélevé sur chacune des parcelles sur une profondeur de 25 cm.

Une analyse de la variance a permis de mettre en évidence l'influence des différents traitements sur les teneurs en P et les propriétés du sol. Comme montré préalablement par Buysse *et al.* (2013), la gestion des matières organiques et des résidus de récolte influence le bilan en C rencontré dans les sols. La séquestration du C reste cependant limitée, les teneurs observées variant de 0,82 à 1,22%. Les teneurs les plus importantes en MO ont été observées en cas d'apport de fumier, tout comme Vulllioud *et al.* (2004) l'avaient montré. Cela peut avoir un effet bénéfique tant sur la fertilité du sol que sur la stabilité de ce dernier et sur les risques d'érosion.

Un effet des types d'apport a également été mis en évidence sur les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ (p-valeur de 0,031) (Figure 6-12) mais par contre pas sur les autres formes du P (total, organique et minéral) (Figure 6-13). A long terme, le type d'apport ne semble donc pas influencer les stocks de P du sol mais uniquement la disponibilité du P pour les plantes. La disponibilité la plus élevée a été observée lorsqu'un fumier est apporté et une teneur intermédiaire est observée pour le lisier. Liu *et al.* (2010) ont également observé un effet bénéfique des apports organiques sur le rendement et les

propriétés du sol (C, N, ...), notamment dû à l'augmentation de l'activité microbienne du sol et à l'augmentation des phosphatases alcalines. Contrairement à d'autres études, aucune corrélation significative n'a pu être observée entre le P_{org} et les teneurs en COT du sol qui sont relativement stables. Par contre, le $P_{AA-EDTA}$ est corrélé avec les teneurs en matières organiques.

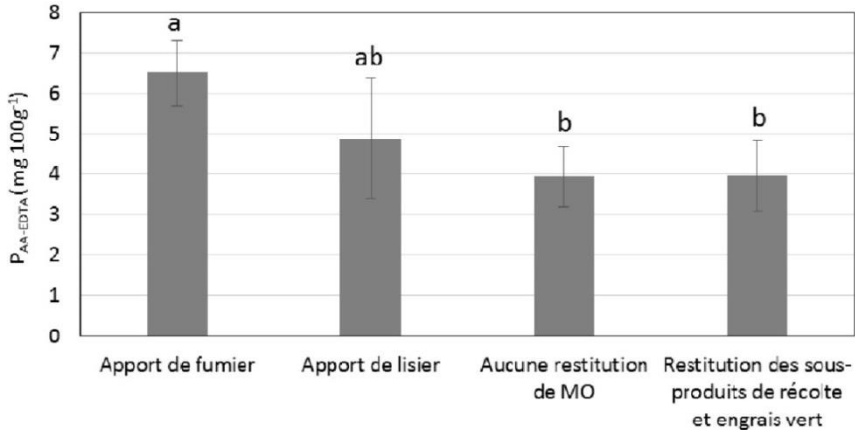


Figure 6-12 - Teneurs en $P_{AA-EDTA}$ au sein de parcelles d'essai de longue durée du CRA-W ayant subi 4 gestions différentes des matières organiques. Les lettres indiquent les groupes mis en évidence par le test de Fischer.

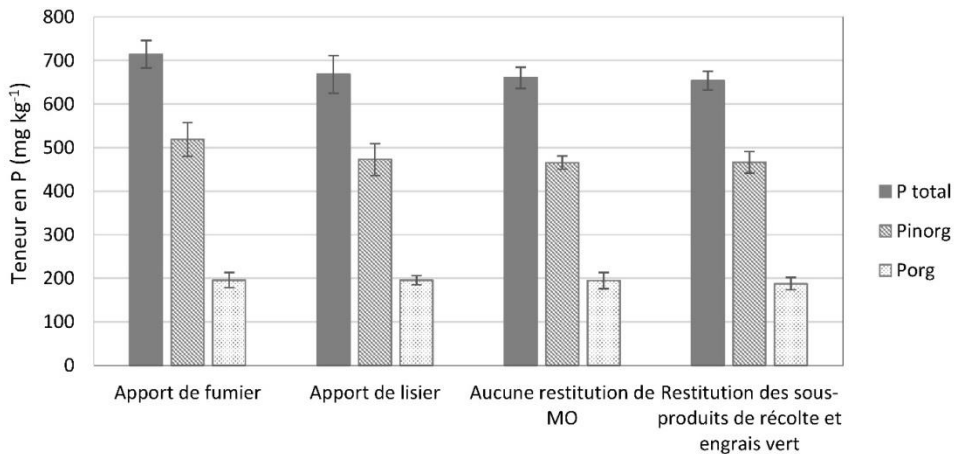


Figure 6-13 - Teneurs en P total, minéral et organique au sein de parcelles d'essai de longue durée du CRA-W ayant subi 4 gestions différentes des matières organiques.

Le P_{org} est notamment apporté au sol via les engrais de ferme. Ceux-ci présentent des teneurs en éléments nutritifs très variables entre les matières mais également au sein de celles-ci. Les teneurs rencontrées dans la littérature (Schvartz *et al.*, 2005)

peuvent varier en fonction des régions et de la nutrition des animaux. Les teneurs plus importantes en P dans les engrais issus d'élevages porcins et avicoles sont dues à la présence importante d'acide phytique dans les graines (60 à 80% du P) (Beckers *et al.*, 2009). Or, cette forme du P n'est pas assimilable par les animaux et la complémentation en P apportée augmente les rejets de P. Actuellement, des phytases microbiennes sont apportées à l'alimentation, pour augmenter la digestibilité des aliments et les excréments de P peuvent diminuer de plus de 30% (Pointillart, 1994). Le P issu de ces matières apparaît donc aussi efficace que ce qui a longtemps été admis, en raison des changements dans l'alimentation des animaux.

En Wallonie, les analyses réalisées sur les engrais organiques montre les écart-types les plus importants pour les fumiers de volailles et les fientes humides (données issues de la base de données sol de REQUASUD). L'analyse régulière de ces engrais organiques apparaît comme une pratique nécessaire pour évaluer correctement les apports aux sols.

Considérant que les engrais organiques ne sont pas équivalents aux engrais minéraux, la notion de coefficient d'équivalence a été créée. Elle représente « *la fraction de l'engrais de ferme qui a le même effet sur la culture qu'un engrais minéral phosphaté, soluble dans l'eau et le citrate d'ammonium neutre* » (Schvartz *et al.*, 2005). Un coefficient inférieur à 1 exprime la présence de formes du P difficilement dégradables à court terme dans l'engrais. Ces valeurs peuvent fortement varier d'une source de données à l'autre, même au sein d'un même pays. En Wallonie, dans les laboratoires provinciaux de conseil agricole, il a été décidé d'utiliser un coefficient de 1 pour tous les engrais de ferme, à condition que le sol soit correctement pourvu en P et que des apports réguliers soient réalisés. L'évolution de l'élevage impose une révision régulière de ces coefficients, notamment à cause de l'introduction de phytases dans l'alimentation porcine et avicole. Bourdain *et al.* (2010) soulignent le peu de travaux au niveau européen ou international qui sont conduits sur cette notion de valeur fertilisante ou de coefficient d'équivalence.

La valeur de 1 pour tous les engrais provient notamment de résultats de parcelles d'essais de longue durée ou d'expérimentations en conditions contrôlées à court terme (Sheperd *et al.*, 1999 ; Piazzalunga, 2010).

6. Conclusion et recommandations de gestion

Les matières organiques (incorporées dans le sol ou exogènes) jouent un rôle central dans les pistes de recyclage du P. Le P_{org} devient donc un compartiment central dans de nombreuses études. Or, le sujet est complexe et la relation entre matières organiques et P peut être abordée suivant différents points de vue et à différentes échelles. Cet article visait à faire une synthèse appliquée à la situation en Wallonie. Cet état des lieux a pour objectif de mettre en exergue le rôle joué par (i) les types de sol et (ii) l'occupation du sol ainsi que (iii) les apports de matières organiques sur les stocks de P_{org} du sol.

L'étude des principaux matériaux parentaux rencontrés en Wallonie a permis de mettre en évidence la relation entre propriétés des sols, liées directement ou indirectement à leur nature minéralogique, et teneurs en P_{org} observées. Ces teneurs sont directement corrélées au carbone du sol mais également au pH. Davantage de P_{org} est présent dans les sols acides riches en matière organique. De plus, une faible différence entre les teneurs en P_{org} en surface ou en profondeur est observée et peut être expliquée par l'activité microbienne, la mobilité du C soluble ou la redistribution verticale du P.

L'occupation du sol est également un élément déterminant sur les teneurs en P_{org} qui suivent le schéma forêt > prairie > culture. En forêt et en prairie, le P fourni par la minéralisation répond ainsi aux besoins des plantes contrairement aux cultures où des apports extérieurs sont indispensables pour couvrir les besoins plus élevés des plantes. Ces différences entre occupations s'expliquent tant par les quantités de P apportées que par la corrélation avec le C du sol et de l'activité biologique. Cette signature s'observe également au sein d'une parcelle agricole entre la culture et la bande enherbée mise en place.

En conclusion, une amélioration de la disponibilité du P passera notamment par une bonne connaissance du P_{org} du sol. Pour augmenter les teneurs, une meilleure valorisation des engrais organiques est nécessaire notamment en connaissant les quantités de nutriments apportés et leur effet à plus ou moins long terme. Cependant, une grande part du P_{org} est d'abord déterminée par le type de sol et l'occupation, facteurs sur lesquels il est difficile de jouer.

Cependant, de nombreuses études sont encore nécessaires notamment vis-à-vis des sources durables de P telles que la struvite, le biochar, le P issu des eaux grises, des carcasses, des déchets industriels et alimentaires, ... Les effets sont clairement dépendants du type de sol. C'est notamment le cas du biochar où un effet positif sur la disponibilité du P n'est observé que dans les sols acides, notamment via l'effet indirect qu'est l'augmentation du pH du sol (Houben *et al.*, 2017).

7. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les bailleurs de fonds des différentes recherches présentées dans cet article, c'est à dire le Fonds pour la Formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture (FRIA) et le Service Public de Wallonie (SPW), Direction de la recherche et du développement, Département du développement (projet REQUASUD) ainsi que le Centre wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W) qui a mis à disposition les parcelles d'essai de longue durée pour mener à bien nos recherches.

Nous tenons également à remercier les différentes personnes ayant réalisé les analyses des échantillons, de même que les stagiaires et étudiants (Cyrielle Moury et Guillaume Piazzalunga) qui ont réalisé les différentes expérimentations.

8. Références bibliographiques

Allen B.L. & Mallarino A.P., 2006. Relationships between extractable soil phosphorus and phosphorus saturation after long-term fertilizer or manure application. *Soil Science Society of America Journal*, **70**, 454-463.

Amery F. & Schoumans O.F., 2014. *Agricultural phosphorus legislation en Europe*. ILVO. 46p.

Annaheim K.E. *et al.*, 2015. Long-term addition of organic fertilizers has little effect on soil organic phosphorus as characterized by ³¹P NMR spectroscopy and enzyme additions. *Geoderma*, **257-258**, 67-77.

Arai Y. & Sparks D.L., 2007. Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: a multiscale approach. *Advances in Agronomy*, **94**, 135-179.

Barberis E. *et al.*, 1996. European soils overfertilized with phosphorus .1. Basic properties. *Fertility Research*, **45**(3), 199-207.

Beck M.A. & Sanchez P.A., 1994. Soil Phosphorus Fraction Dynamics during 18 Years of Cultivation on a Typic Paleudult. *Soil Science Society of America Journal*, **58**(5), 1424-1431.

Beckers Y. & Piron F. 2009. *Utilisation des enzymes exogènes en alimentation porcine et avicole*. 9^{ème} journée Productions porcines et avicoles.

Borggaard O.K., Jorgensen S. S., Moberg J-P. & Raben-Lange B., 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *Journal of Soil Science*, **41**, 443-449.

Bourdain M.A. & Valé M., 2010. Valeur fertilisante phosphatée de produits résiduaux. Conférence 21 sept 2010 (Ardon) Fertilisation phosphorique des grandes cultures : état des connaissances et perspectives. 6p.

Buysse P., Roisin C. & Aubinet M. 2013. Fifty years of contrasted residue management of an agricultural crop: Impacts on the soil carbon budget and on soil heterotrophic respiration. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. **167**, 52-59.

Carpenter S.R. & Bennett E.M., 2011. Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environmental Research Letters*, **6**(1).

Cole C.V., Innis G.S. & Stewart J.W.B., 1977. Simulation of phosphorus cycling in semi-arid grasslands. *Ecology*, **58**, 1-15.

Colinet G., 2016. *Suivi pédologique de l'Inventaire Permanent des Ressources Forestières de Wallonie*. SPW.

Cordell D., Drangert J-O. & Whiteet S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, **19**, 292-305.

Cross A. & Schlesinger W., 1995. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*, **64**, 197-214.

Donald R.G., Anderson, D.W. & Stewart J.W.B., 1993. Potential role of dissolved organic-carbon in phosphorus transport in forested soils. *Soil Science Society of America Journal*, **57**, 1611-1618.

Dorioz J-M., 2013. Mécanismes et maîtrise de la pollution diffuse agricole : le cas du phosphore et sa portée générale. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **17**(S1), 277-291.

Fardeau & Conesa, 1994. Le phosphore in : Bonneau & Souchier. *Pédologie* Tome 2. Constituants et propriétés du sol (eds B. Bonneau & M. Souchier). 649-658. Masson Publishing, Paris.

Faucon M.-P., Houben D., Reynoird J.-P., Mercadal-Dulaurent A.-M., Armand R. & Lambers H., 2015. Advances and perspectives to improve the phosphorus availability in cropping systems for agroecological phosphorus management. *Advances in Agronomy*, **134**, 51-79.

Fuentes B., de la Luz Mora M., Bolan N.S. & Naidu R., 2008. Assessment of phosphorus bioavailability from organic wastes in soil. *Developments in Soil Science*, **32**, 363-411.

Genot *et al.*, 2012. *Base de données sols de REQUASUD. 3^{ème} synthèse. REQUASUD*. 35p.

Gichangi E.M., Mnkeni P.N.S. & Brookes P.C. 2009. Effects of goat manure and inorganic phosphate addition on soil inorganic and microbial biomass phosphorus fractions under laboratory incubation conditions. *Soil Science and plant nutrition*, **55**, 764-771.

Hannapel R.J., Fuller W.H. & Fox R.H., 1964. Phosphorus movement in a calcareous soil. II. Soil microbial activity and organic phosphorus movement. *Soil Science*, **97**, 421-427.

Houben D., Hardy B., Faucon M.-P. & Cornelis J.-T., 2017. Effet du biochar sur la disponibilité du phosphore dans un sol limoneux acide. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **21**(3), 209-217.

ICEW, 2014. *Les Indicateurs Clés de l'Environnement Wallon 2014 (ICEW 2014)*, Direction de l'Etat Environnemental, SPW - DGO3 - DEMNA – DEE. 205p.

ISO14235, 1998. *Qualité du sol - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique*.

IUSS Working Group WRB World Reference Base for Soil Resources, 2006. (2nd edn.) FAO, Rome, World Soil Resources Reports No. 103.

Johnston A.E., 2000. *Soil and plant phosphate*, Paris: International Fertilizer Industry Association.

Lakanen E. & Erviö R.A., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, **123**, 223-232.

Legrain *et al.*, 2011. Methodology of Acquisition of a Collection of Soil Samples Relating to Parent Materials in Wallonia. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **15** (S2). 683-697.

Liu E. *et al.*, 2010. Long-term effect of chemical fertilizer, straw, and manure on soil chemical and biological properties in northwest China. *Geoderma*, **158**, 173-180.

Malik M.A., Marschner P. & Khan K.S., 2012. Addition of organic and inorganic P sources to soil – Effects on P pools and microorganisms . *Soil Biology and Biochemistry*, **49**, 106-113.

McDowell R.W. & Stewart I., 2006. The phosphorus composition of contrasting soils in pastoral, native and forest management in Otago, New Zealand: Sequential extraction and ³¹P NMR. *Geoderma*, **130** (1-2), 176-189.

Morel R., 1996. *Les sols cultivés*. 2^{ème} édition, Lavoisier TEC&DOC.

Moury C., 2014. *Influence des bandes enherbées sur la distribution spatiale des caractéristiques chimiques et plus particulièrement du phosphore d'un sol limoneux en Région wallonne*. Travail de fin d'études. Haute école Louvain en Hainaut, Fleurus, Belgique.

Oberson A., Besson J.M., Maire N. & Sticher H., 1996. Microbiological processes in soil organic phosphorus transformations in conventional and biological cropping systems. *Biology and Fertility of Soils*, **21**(3), 138-148.

Piazzalunga G., 2010. *Etude de la fixation à court terme du phosphore apporté par la fertilisation organique et minérale*. Travail de fin d'études. Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech, Gembloux, Belgique.

Pointillart A., 1994. Phytates: leur importance dans l'alimentation des monogastriques. INRA. *Production Animale*, **7**, 29-39.

Reijnders L., 2014. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. *Resources Conservation Recycling*, **93**, 32-49.

Renneson *et al.*, 2013. Relationships between the P status of surface and deep horizons of agricultural soils under various cropping systems and for different soil types: a case study in Belgium. *Soil Use and Management*, **29**, 103-113.

Richardson A.E., Barea J.M., McNeill A.M. & Prigent-Combaret C., 2009. Acquisition of phosphorus and nitrogen in the rhizosphere and plant growth promotion by microorganisms. *Plant Soil*, **321**(1-2), 305-339.

Schadeck N., 1997. *Rétenion et mobilisation du phosphore dans les sols agricoles de Belgique. Application particulière aux zones humides*. Thèse de doctorat. Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique.

Schoumans O., Bouraoui F., Kabbe C., van Dijk K. & Oenema O., 2013. Phosphorus management in a changing world – coping with the effects of an increasing human population, resource scarcity and climate change. *7th International Phosphorus Workshop, IPW7*, Uppsala, Suède.

Schröder J.J., Smit A.L., Cordell D. & Rosemarin A., 2011. Improved phosphorus use efficiency in agriculture: a key requirement for its sustainable use. *Chemosphere*, **84**(6), 822-31.

Schvartz C., Muller J.C. & Decroux J., 2005. *Guide de la fertilisation raisonnée : Grandes cultures et prairies*. COMIFER, Paris: COMIFER

Sheperd M.A. & Withers P.J., 1999. Applications of poultry litter and triple superphosphate fertilizer to a sandy soil: effects on soil phosphorus status and profile distribution. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **54**, 233-242.

Sims J.T. & Vadas P.A., 2005. *Phosphorus in soils*. In: Hillel D., éd. *Encycl. Soils Environ.* Elsevier, 202-216.

Stutter *et al.*, 2015. Land use and soil factors affecting accumulation of phosphorus species in temperate soils. *Geoderma*, **257-258**, 29-39.

Turner B.L., Cade-Menun, B.J. & Westermann D.T., 2003. Organic phosphorus composition and potential bioavailability in semi-arid arable soils of the Western United States. *Soil Science Society of America Journal*, **67**(4), 1168-1179.

UNIFA, 2014. *Evolution des bilans régionaux de fertilisation en France de 1988 à 2013 pour les trois éléments nutritifs : phosphore, potassium, magnésium*. 39p.

Vullioud P., Mercier E. & Ryser J.-P., 2004. Bilan de 40 ans d'un essai portant sur différentes fumures organiques (Changins 1963-2003). *Revue suisse Agricole*, **36** (2), 43-51.

Weil R. & Brady N.C., 1996. *The nature and properties of soils*, Prentice Hall International Editions, 11th edition.

Zhang X.P.P., Deng W. & Yang X.M.M., 2002. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **21**(2), 167-74.

Troisième partie

**Evaluation des indicateurs agronomiques
et environnementaux
du phosphore**

Il existe plus d'une centaine d'indicateurs différents du phosphore présent dans le sol avec des valeurs parfois très variables. Or, le choix d'un indicateur pertinent est primordial pour évaluer la fertilité des sols mais également le risque de perte en P vers l'environnement. Pour comprendre l'intérêt de chaque indicateur, une étude comparative des différents indicateurs et de leur pertinence pour les sols de Wallonie a été réalisée.

Ces indicateurs deviennent de plus en plus complexes avec le temps. Il leur est demandé d'être tant des indicateurs agronomiques, c'est-à-dire d'être corrélés avec les rendements des cultures, que d'avoir un intérêt environnemental. Développé dans les années 90, le taux de saturation en phosphore est un indicateur environnemental utilisé en routine dans différents pays pour évaluer les risques de perte par ruissellement ou lessivage. D'un intérêt flagrant, il est de plus en plus proposé comme indicateur, notamment en Flandre. Cependant, avant d'envisager son utilisation en Wallonie, il est primordial d'évaluer son intérêt ainsi que la formule nécessaire pour le calculer.

7.

**Indicateurs agronomiques et
environnementaux du phosphore**

Indicators of phosphorus status in soils: significance and relevance for crop soils in Southern Belgium - A review

RENNESON M., BARBIEUX S. & COLINET, G., 2016. Indicators of phosphorus status in soils: significance and relevance for crop soils in Southern Belgium - A review. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **20**(S). 257-272.

1. Introduction

Phosphorus (P) is an essential nutrient for plant growth, and is therefore a critical part of the fertilization requirements for crop production. However, excessive bioavailable P inputs can lead to the eutrophication of surface waters, which represents a major concern in the world. Increasing environmental issues and rise in fertilizer prices have led to the reconsideration of certain agricultural practices. According to the National Union of French Fertilizer Industries (UNIFA; www.unifa.fr), the consumption of phosphate mineral fertilizer has decreased by nearly 80% over the past 30 years. This decline threatens the availability of P in soils over the long term, and increases the risk of P deficiency in the most sensitive soils. Thus, the identification of soil deficiency risk, concomitant with the minimisation of environmental losses by erosion and run-off, requires the development of relevant indicators of P status in soils.

In soil, total P can be separated into different pools of organic and inorganic fractions. Inorganic P includes primary P minerals (apatite, strengite, variscite); secondary P minerals (Ca, Mg, Fe or Al phosphates); P adsorbed onto the edges of clay minerals; P bound to organic matter through metallic cations; and dissolved P (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Dissolved P represents more than 96% of the P taken up by plants according to Beck *et al.* (1994) and can be considered as the P form directly available to plants, the quantity depending on the time of ions exchange (Fardeau, 1993). The mobility and bioavailability are controlled by the low levels of dissolved P in soil solution, which is mainly governed by high rates of adsorption and/or precipitation of dissolved P with positively charged soil compounds, including metal cations (Ca, Mg, Fe, Al) and Fe-, Al-oxyhydroxide (Hinsinger, 2001). So, P ions concentration in soil solution is therefore largely controlled by cationic activity in soil solution, which is influenced by soil pH and environmental factors as redox potential and mineral solubility (Pierzynski *et al.*, 2005). However, P estimated available for plants can highly differ from P really taken off by crops because it depends on plant species and soil conditions.

Organic fraction is defined as P bound with C (organic matter and biological compounds such as DNA and phospholipids) (Condrón *et al.*, 2005). The proportion of this fraction depends on factors such as land use and pedo-climatic conditions, and can vary from 25-30% to 75-80% of total P (Fardeau *et al.*, 1994). Soil P flows

occur between organic and inorganic pools via immobilization and mineralization processes mediated largely by soil microorganism activity (Oberson *et al.*, 1996). Soil conditions, including soil moisture, temperature, pH, and surface chemical properties are integral factors promoting these reactions.

Due to the profusion of existing indicators, it can be difficult to identify the most appropriate indicator for a given set of conditions. The management of a given environment requires indicators which are adapted to local conditions, indicators which are easy to measure, and indicators with known thresholds and limitations. It is not the purpose of this article to provide an exhaustive list of existing methods that currently serve to indicate P status in soil. Rather, the goal of this study is to evaluate the most common types of methods in order to highlight the advantages and limitations of each. This evaluation was also applied more specifically in Wallonia, a region situated in the south of Belgium, though results can be extrapolated to facilitate both agronomic and environmental management of P in other regions, provided that the specific edaphic properties of a given region are considered.

2. Main method classes for P characterization in soil

Many diagnostic tools have been developed to evaluate soil fertility. According to the literature, the available tools are based on the following variables: *(i)* the objective (agronomic, environmental, or both), *(ii)* the scale of the study (e.g., a cultivated field or watershed), or *(iii)* the measurement principle. These classifications are described in the following sections and in Figure 7-1.

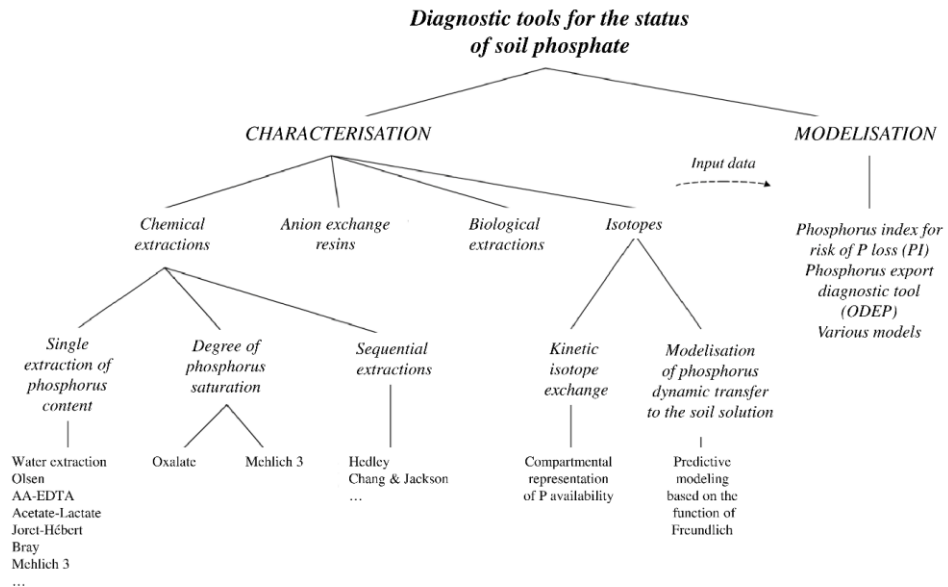


Figure 7-1 - Classification of the different indicators of P status in soils.
Classification des différents indicateurs du P dans les sols.

3. Chemical extractions

Various chemical methods have been developed to estimate the capacity of a soil to provide the levels of P necessary for plant growth. Currently, several dozen methods exist, with varying degrees of complexity. Most of these methods were developed under specific conditions (soil or cultivation system), and were fixed with respect to interpretation references. Consequently, it is difficult to apply a uniform method worldwide, despite regulatory efforts within Europe for the establishment of a standardised set of methods (Proix, 2013). Therefore, defining specific thresholds becomes important.

3.1. Single extractions of P content

Main existing indicators estimate the levels of available (or exchangeable) P based on “the sum of P immediately available to plants and of P that can be converted into an available form through physical (desorption), chemical (dissolution), or biological (enzymatic degradation) processes in nature during a growing season” (Boström *et al.*, 1988). Some analytical methods utilise extractants to mimic the action of roots through dissolution, desorption, or chelation reactions. Of the several dozen chemical extraction methods reported in literature, these differ depending on the extractant used, the extraction time, and the ratio of soil to extractant. Some extraction methods are also specific to a country or region, while other methods are

more universal (e.g., the methods of Olsen, Mehlich 3, or Bray; see Tableau 7-1). Within the same country, several methods can also coexist. This is particularly evident in France, where levels of available P are commonly evaluated according to the methods of Olsen, Joret-Hebert, and Dyer (Tableau 7-1), explained partly by diversity of soils.

Rather than providing an exhaustive survey of the existing methods, the following discussion will be limited to the most commonly cited methods in the literature (Tableau 7-1). Proix (2013) proposed that extraction methods can be classified into four types (I–IV), depending on which soil binding mode is affected by the extraction performed (Tableau 7-2).

Tableau 7-1 - Characteristics of single extractions of P content most commonly cited in the literature (completed from Jordan-Meille, 2012).

Caractéristiques des principales méthodes chimiques d'extraction du phosphore rencontrées dans la littérature (complété de Jordan-Meille, 2012).

Method	Chemical extractants	Extraction time and ratio of soil to extractant *	Countries	Soil types	Indicator types	References
Ammonium acetate and EDTA	0.5 M ammonium acetate + 0.5 M acetic acid + 0.025 M EDTA, pH 4.65	1 : 10 (w:v), 30 min shaking	Belgium (Wallonia), Switzerland	Acidic to neutral soils	A	Lakanen <i>et al.</i> (1971)
Acetate lactate	0.1 M ammonium lactate + 0.4 M acetic acid, pH 3.75	1:20 (w:v), 2 h shaking	Belgium (Flanders), Sweden, Norway	All soils	A	Egner <i>et al.</i> (1960)
Bray 1	0.03 M NH ₄ F + 0.025 M HCl, pH 3.75	1:10 (w:v), 5 min shaking	USA, Spain, Italy, Greece, India	Acidic soils rich in iron, not in neutral to calcareous soils, not in clayey soils with high degree of exchangeable bases	A	Bray <i>et al.</i> (1945)
CaCl ₂ Soluble	0.01M CaCl ₂	1:10 (w:v), 2 h shaking	The Netherlands		A, E	Houba <i>et al.</i> (2000)
CAL	0.05 M lactate de Ca + 0.05 M calcium acetate + 0.3 M acetic acid, pH 4.1	1:20 (w:v), 2 h shaking	Germany	All soils	A	Schüller (1969)

Dyer	Citric acid 2%, pH 2	1:5 (w:v), 2 h shaking	France Belgium (forest soils)	Acidic to neutral soils	A	Dyer (1894) NF 31-160 (1999)
Joret-Hebert	0.2 M oxalate d'NH ₄ , pH 7	1: 20 (w:v), 2 h shaking	France	Neutral to calcareous soils	A	Joret <i>et al.</i> (1955) NF X31-161 (1993)
Mehlich 1	0.0125 M H ₂ SO ₄ + 0.05 M HCl	1:4 (w:v), 5 min shaking	USA	Acidic to neutral soils	A	Mehlich (1953)
Mehlich 3	0.015 M NH ₄ F + 0.2 M CH ₃ COOH + 0.25 M NH ₄ NO ₃ + 0.013 M HNO ₃ + 0.001 M EDTA	1:10 (w:v), 5 min shaking	Canada, USA	All soils	A	Mehlich (1984)
Morgan	0.72 M sodium acetate + 0.52 M acetic acid, pH 4.8	1:5 (v:v), 15 min shaking	USA		A	Morgan (1941)
Morgan modified	0.62 M NH ₄ OH + 1.25 M CH ₃ COOH	1:5 (v:v), 15 min shaking	Ireland, USA	Acidic soils with a CEC below 20 cmol+ kg ⁻¹	A	McIntosh (1969)
Olsen	0.5 M NaHCO ₃ , pH 8.5	1:20 (w:v), 30 min shaking, at 20°C	France, England, USA, Spain, Tunisia, South Africa, Greece, India, Iran, ...	Calcareous soils extended to all soils excepted highly acidic soils	A	Olsen <i>et al.</i> (1954) ISO 11263 (1994)
Triacid	HCl + HF + HClO ₄	Hot extraction		All soils	T	NF X 31-147
Truog	0.002 M H ₂ SO ₄ +	1:200 (w:v), 30		Neutral to	A	Truog (1930)

Indicateurs agronomiques et environnementaux

(NH ₄) ₂ SO ₄ , pH 3.0		min shaking	calcareous soils			
Water Soluble	H ₂ O	1:60 (w:v), 22 h incubation and 1 h shaking	The Netherlands, Germany	All soils	A, E	Sissingh (1971)
		1:10 (w:v), 5 min shaking		All soils		Pansu <i>et al.</i> (2003)

*w:v = weight/volume ratio ; v:v = volume/volume ratio

Indicator types : A = agronomic, E = environmental, T = total

*w:v = rapport poids/volume ; v:v = rapport volume/volume

Types d'indicateurs : A = agronomique, E = environnemental, T = total

Tableau 7-2 - Classification of the chemical extractions proposed by Proix (2013).
Classification des méthodes d'extraction chimique proposée par Proix (2013).

	State of P in the Soil	How It Works	Extraction Methods
Type I	Soluble	Dissolution of soluble elements is performed and this is used as the soil solution	Water, CaCl ₂
Type II	Linked to clay-humic complexes	P is mainly released from clay and organic matter	Neutral salts, buffering effect (Olsen, etc.)
Type III	Adsorbed or precipitated on oxyhydroxides	P is released from iron and aluminium oxyhydroxides	Neutral salts, buffering effects, chelating molecules (AA-EDTA, acetate-lactate, etc.)
Type IV	Total or pseudo-total stock	Total P concentration is determined in order to perform a pedological characterization of a given soil.	Triacid Aqua regia

Type I analysis methods that detect soluble P are not commonly used as agronomical indicators. Instead, these are routinely used as environmental indicators in some countries. To formulate the risk of P loss, P is extracted with distilled water (Sissingh, 1971). This method is used in the Netherlands, Austria, and Switzerland, among others; it estimates the amount of P present in the soil solution, similar to the extraction of P with 0.01 M CaCl₂. The latter is generally characterized by values which are typically 2 to 3 times smaller than the former. Generally, calcium is the first cation to form complexes in soil, and thus, 0.01 M CaCl₂ typically represents the average ionic strength of a soil solution (Houba *et al.*, 2000). Levels of soluble P may also vary according to season, with levels of extracted soluble P being higher during the wetter periods than the dryer periods, which is due to the extent of mineralisation.

Type II and III indicators correspond with the levels of available (or exchangeable) P. These are agricultural indicators which are commonly used worldwide. The methods vary, and can be customised for different action processes. For example, the Olsen method extracts P by ligand exchange, whereas the Bray method extracts P by forming complexes with calcium or aluminium phosphates (Hons *et al.*, 1990). Therefore, some methods are more suitable for acidic soils, while others are more suitable for calcareous soils (Tableau 7-1).

The properties of a soil can influence the results obtained from chemical extraction methods, in particular, clay, organic matter, or pH (Tran *et al.*, 1985). Moreover, the presence of carbonates can influence the extraction capacity of the Bray method, and the presence of clay can disrupt the filtration phase of a water extraction. Extraction methods which use ammonium acetate and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

are also affected by pH (Lakanen *et al.*, 1971). Few correlations with yield have been observed for the extraction of P via the latter method in calcareous soils, since the mechanisms of P extraction are not suitable in these soils. In contrast, these different properties have only a negligible influence on the uptake of P by plants (Beaudin, 2006).

Although it is difficult to compare the various methods of P extraction, many authors have attempted to do so (Homsy, 1992; Pote *et al.*, 1999; Hooda *et al.*, 2000; Maguire *et al.*, 2002; Neyroud *et al.*, 2003). Consequently, some authors have proposed a classification of extractants based on the amount of P that is extracted (Hons *et al.*, 1990) ; Neyroud *et al.*, 2003). However, these classifications are not universal for all types of soil. Thus, it is essential to account for the specifics of an analytical method prior to selecting it as an indicator. In addition, it is occasionally difficult to choose one unique method due to differences in the edaphic properties of a country or region. A more robust method can potentially be applied to a wide range of soils, such as Mehlich 3 in Quebec (Beaudin, 2006) or the Olsen method. Interestingly, the latter method was developed in calcareous soils, while the results of this methodology are also satisfactory in acidic soils (Morel *et al.*, 2000).

Finally, total P content (type IV) is occasionally used as an indicator of the P reserve present in soil. Various acid methods exist and consist of using acids such as HF, HClO₄, HNO₃, HCl, or H₂SO₄ separately or in combination, with variable efficiency. This indicator may be useful in evaluating the P content of sediment lost by erosion, or in assessing the pedological characterization of a given soil. Recently, total P content was used to estimate P reserves bound to parent materials in Wallonia (Renneson *et al.*, 2013).

3.2. Sequential extractions

Complementary to the approach of estimating available P, some authors have developed sequential extraction methods to identify P pools of varying solubility in soil. Different extraction methods are combined sequentially in order to deplete a soil of its content from decreasingly available fractions. Residual P is determined by the difference of P forms compared to total P.

Many protocols for sequential extraction have been proposed (Tableau 7-3), and two major types have been distinguished. One major type involves classification on the basis of the type of bonding, while the other involves classifications on the basis of the degree of availability to plants. The most commonly used protocols were originally developed by Chang *et al.* (1957) and Hedley *et al.* (1982). The original purpose of the former work was to distinguish different forms of P depending on the type of bonding to soil minerals (e.g., P bound to iron vs. aluminium vs. calcium, etc.). However, the selectivity of the extractant in this protocol was often questioned. Fractionation schemes are unable to isolate discrete mineral, as they solubilize groups of minerals usually defined as P associated with Al, Fe, Ca, or residual forms (Pierzynski *et al.*, 2005). Nevertheless, this protocol led to the development of a second type of protocols. In particular, Hedley *et al.* (1982) incorporated the consideration of P availability for plants, without specifying the forms of bonding

within each fraction, thereby assuming the same chemical form is present in different fractions.

Tableau 7-3 - Sequential extractions most commonly cited in the literature.
Principales méthodes de fractionnement du phosphore retrouvées dans la littérature.

Method	Chemical extractants	Reference
Chang & Jackson	NH ₄ Cl, NH ₄ F, NaOH, H ₂ SO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₄ -citrate	(Chang <i>et al.</i> , 1957)
Williams <i>et al.</i>	NH ₄ Cl, NH ₄ F, NaOH, Na ₂ S ₂ O ₄ -citrate, NaOH, HCl	(Williams <i>et al.</i> , 1967)
Hieltjes & Lijklema	NH ₄ Cl, NaOH, HCl	(Hieltjes <i>et al.</i> , 1980)
Hedley	Anion exchange resins, NaHCO ₃ , NaOH, dissolved HCl, concentrated HCl, H ₂ SO ₄	(Hedley <i>et al.</i> , 1982)
Bozongo <i>et al.</i>	hydrogen peroxide and method of Chang & Jackson	(Bozongo <i>et al.</i> , 1989)
Ruttenberg	MgCl ₂ , CDB, acetate, HCl, hot HCl	(Ruttenberg, 1992)
Paludan & Jensen	H ₂ O, bicarbonate-dithionite, NaOH, HCl	(Paludan <i>et al.</i> , 1995)
Golterman	Distilled water, Ca-EDTA/dithionite, Na-EDTA, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ in autoclave	(Golterman, 1995)
Rydin & Welch	NH ₄ Cl, Na ₂ S ₂ O ₄ /NaHCO ₂ , NaOH, HCl	(Rydin <i>et al.</i> , 1998)

Many studies have attempted to compare a variety of extraction methods using the same set of soil samples (Levy *et al.*, 1999; Taoufik *et al.*, 2004). However, the results are difficult to generalise due to the influence of soil types. Williams *et al.* (1967) demonstrated that the method outlined by Chang *et al.* (1957) were not applicable for calcareous soils or sediments. According to Tiessen *et al.* (1993), the fractionation of Hedley *et al.* (1982) is the only method that can be used with moderate success for the evaluation of available organic P. In acid soils, some pools are not completely separated (bicarbonate and hydroxide-extractable Pi) and represent a continuum of Fe- and Al-associated P extractable (Tiessen *et al.*, 1993). The Hedley fractionation is also used in tropical soils, following protocol modifications (use of resin P fraction and generally less P fractions) (Negassa *et al.*, 2009).

Overall, while these methods provide an extensive characterization of the different forms of P present in a soil, they are expensive and time consuming to implement, thereby preventing their routine use.

3.3. Degree of P Saturation

Given the importance of the environmental issues related to P, and the influence of edaphic properties on the results of chemical extractions, an environmental indicator which accounts for the distinguishing characteristics of a particular soil was developed. This indicator evaluates the degree of soil P saturation by measuring the proportion of potential binding sites in soil which are actually occupied by P, with main binding sites involving the oxide and hydroxide groups of iron and aluminium (van der Zee *et al.*, 1988). Thus, the indicator accounts for both the binding capacity and the fixed P content of the soil. Leinweber *et al.* (1999) have demonstrated that this parameter can be calculated according to the following equation:

$$\text{Degree of P Saturation} = \frac{P_{ox}}{\alpha(Al_{ox} + Fe_{ox})} \times 100 \quad (1)$$

where the degree of P saturation is expressed as a percentage, and P_{ox} , Al_{ox} , and Fe_{ox} represent the amounts of P, aluminium (Al), and iron (Fe) that are extracted with ammonium oxalate (mmol kg^{-1}), respectively, while α represents a scaling factor (generally 0.5).

This method was originally developed in the acidic sandy soils of the Netherlands, and since has been applied to other regions and countries (e.g., Flanders [Northern Belgium], Quebec, etc.). In Quebec, this indicator has been defined as the ratio between P and Al, as determined by the Mehlich 3 extraction (Khiari *et al.*, 2000). In 1999, Beauchemin *et al.* identified the various formulas that had been used to calculate the degree of P saturation in the literature. In a study conducted in Wallonia (Renneson *et al.*, 2015), it was demonstrated that the equation has first to be adapted to the pedological and geological context of the soil under investigation.

Moreover, it was shown that the degree of P saturation is correlated with the concentrations of P present in run-off (Pote *et al.*, 1999) and in drainage water (Leinweber *et al.*, 1999), thereby indicating that it represents a relevant environmental indicator. In the Netherlands and in Flanders, this index has been incorporated into legislation, whereby a degree of P saturation that exceeds 25% is defined as unacceptable due to the risk of P transfer to the soil solution and water (Breeuwsma *et al.*, 1995).

3.4. Agronomic and environmental thresholds

To be relevant as an agronomic indicator, the amount of extractable P must be closely related to crop response, such as plant growth or uptake of P (Figure 7-2). The correlation between soil and plants can be conducted in greenhouse, a growth chamber, or on the field. Test calibrations must be conducted over a broad range of soils in order to define fertility classes according to soil properties, such as texture or pH values (Genot *et al.*, 2011; Jordan-Meille *et al.*, 2012).

Similarly, environmental thresholds can be defined if extractable P is correlated with P lost by run-off and leaching. The threshold typically corresponds to: (i) the content of P which is tolerated in water upon legislation, or (ii) the “change point” of

the curve relating soil loss to soil P content, which is the point of the curve where the slope increases (Pote *et al.*, 1999) (Figure 7-2).

Generally, environmental threshold is higher than agronomic threshold, providing a control lever for the management of P.

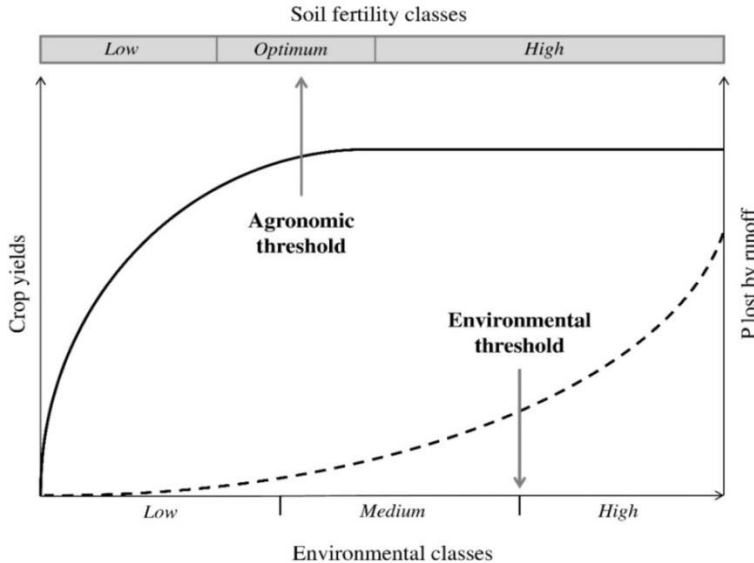


Figure 7-2 - Representation of agronomic and environmental thresholds determination.
Représentation de la détermination des seuils agronomiques et environnementaux.

4. Anion exchange resins and diffusive gradients in thin films (DGT)

Anion exchange resins were developed for water and sediment samples in the 1930s to assess the presence of labile P in soil samples or the presence of P in soil solutions. Upon contact with water and soil, the anion exchange resins act as a sink for P. Since then, analytical protocols designed to mimic the effects of roots have evolved (Qian *et al.*, 2002).

In the 1990s, the use of DGT was preferred over anion exchange resins for estimates of P availability in soils to obviate the disadvantages of the latter (Chardon *et al.*, 1996). These disadvantages included: (i) modification of the physicochemical balance of the soil examined; (ii) the absence of an infinite binding capacity, thereby resulting in the potential for non-maximal desorption; (iii) difficulty in separating the resin from the soil; (iv) lack of specificity in the adsorption and desorption of certain anions; and (v) the influence of sulphate or nitrate concentrations on the

quantities of P extracted. Diffusive gradients in thin films (DGT) is a passive sampling technique which has been successfully applied to aquatic systems for measuring P (Zhang *et al.*, 1998), and more recently, for predicting crop response to applied P in soil (Mason *et al.*, 2010). Based on the same principle as anion exchange resin, DGT is composed of a layer of ferrihydrite binding gel with a strong affinity for P behind a diffusive hydrogel layer and an overlying protective filter membrane (Six *et al.*, 2012). DGT can be placed directly onto a saturated soil paste, allowing for field measurements. DGT provides a better estimate of P uptake by plants compared to certain chemical extraction methods (Zhang *et al.*, 2014), and is less vulnerable to potential chemical constraints, such as anionic interferences or pH (Mason *et al.*, 2008). Moreover, a low coefficient of determination for the regression fit between DGT and resin measurement was observed by Mason *et al.* (2008). Despite the results appearing hopeful for tropical soils, additional studies are necessary to expand the types of plants, soil, and climatic conditions that can be tested (especially in European soils), and to correctly interpret DGT-derived results (Zhang *et al.*, 2014).

5. Biological extractions

To overcome the disadvantages of chemical extractants, it has been proposed that plants could be used to evaluate the bioavailability of P.

In bioassays, algae is grown in water in which P is a limiting factor, for which the only source is the soil sample. Unicellular algae are generally used in these tests, including *Selesnatrum capricornutum* or *Scenedesmus quadricauda*. The experiments are generally performed aerobically for 2 to 4 weeks, and the algae is renewed weekly (Ekholm *et al.*, 2003). P availability is calculated on the basis of the algae biomass present, and results can be extrapolated for longer periods of time to determine the long-term availability of P. Several studies, including that of Boström *et al.* (1988), have shown that the results obtained using such bioassays are consistent with results obtained using chemical extractions. However, bioassay results are only relevant for the experimental conditions tested, and cannot be extrapolated to the natural environment. Furthermore, numerous species of algae exist in natural environments, and they can adapt to various forms of P.

Other biological methods have been used to estimate the capacity of a soil to supply P to a plant, including the use of micro-cultures (Stanford *et al.*, 1957). In these cultures, plant growth is used to analyse the amount of absorbed P. Unlike chemical methods, this technique more accurately accounts for all of the factors affecting plant food.

However, bioassays are difficult to establish, more time-consuming to perform, and the experiments must be repeated to achieve the repeatability and accuracy of results. Therefore, these bioassays do not represent a substitute for chemical extraction methods, but should rather be a method performed to complement chemical extraction methods.

6. Isotopic methods

Time plays a significant role in determining P availability (Fardeau, 1993). Methods involving radioactive isotopes of P were developed in France by Fardeau (1993), and more recently by Morel *et al.* (2000) and Morel (2014). Isotopes, unlike chemical reactions, enable the observation of soil behaviour with regard to P without affecting the balance between the forms of P present in soil. The main isotopes used, ^{32}P and ^{33}P , have a half-life of 14.3 days and 23 days, respectively.

In general, isotopic methods consist of an injection with a defined amount of radioactivity into a solution, followed by subsequent measurements of the radioactivity remaining in the solution after a defined period of time. The ability to detect P is based on three principles: (i) the concentration of phosphate ions in solution is constant over time; (ii) the isotopic tracer is instantly and uniformly distributed in the soil solution; and (iii) the flow of labelled P ions is equal to the flow of unlabelled P ions (Némery, 2003).

The kinetics of the isotopic exchange method also enables the development of a compartmental representation of soil P reserves, as shown in Figure 7-3 (Fardeau, 1993). This diagram illustrates the heterogeneity of phosphate ions that have the potential to reach the soil solution over variable periods of time. Moreover, this representation can also be linked to chemical methods used to determine the available and total reserves of P (Figure 7-3). The shapes of the extracted P vary depending on the extractant used (Figure 7-3).

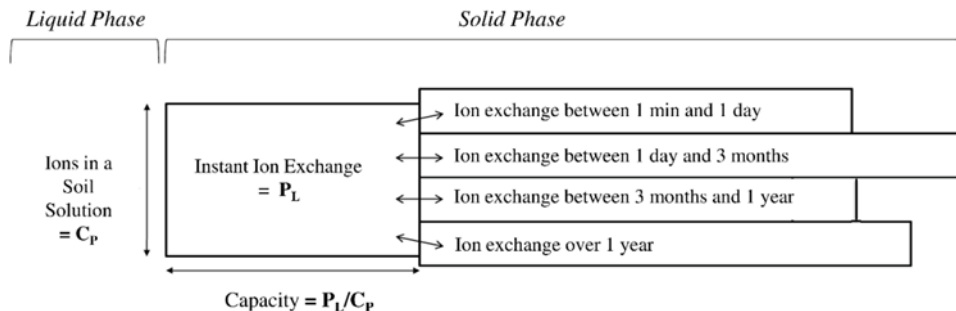


Figure 7-3 - Compartmental representation of the available forms of P extracted according to isotopic method (Adapted from Fardeau, 1993).

Représentation compartimentale des formes du P disponible extraites selon la méthode isotopique (adapté de Fardeau, 1993).

Additional studies have demonstrated a range of potential applications for P isotopes. For example, in 2000, Morel used isotopic methods to model the dynamics of P ion transfer between soil and the soil solution as a function of the duration of P transfer and the concentration of P in solution. More recently, Morel *et al.* (2014) determined the relationship between the phosphate balance sheet and P exchanges

using long-term test parcel data. Finally, P isotopes have been used in the study of plant growth and to measure the efficiency of plant growth following the addition of isotope-labelled fertilizers (Frossard *et al.*, 1996).

However, there are disadvantages associated with the use of isotopes. In addition to the lack of information regarding the organic fraction of P, this method cannot be routinely used, and the manipulation of radioelements is extremely delicate. Furthermore, it is difficult to generalise the results obtained under experimental conditions to events occurring naturally in soils. To address the latter point, scientists have attempted to relate the parameters of kinetic equations to the physicochemical characteristics of soil (Morel *et al.*, 2014).

7. Complex models

7.1. P indices for risk of P loss

Knowledge of a soil's status is not sufficient for estimating the risk of P export to surface or subsurface water since the losses that occur are influenced by both source and transport factors. Indices for risk of P loss represent management tools at the scale of a parcel which are used to identify critical source areas of P loss and farming practices that increase the risk. Critical source areas of P loss can be defined by their coinciding source (soil, crop, and management inducing high P loss) and transport (runoff, erosion, and proximity to water course or body) factors (Sharpley *et al.*, 2014). This indice was developed to solve problems of localized excess of P.

Source factors represent the amount of P that can potentially be mobilised, as well as the conditions predisposing it to accumulation (e.g., soil test P, rate, method, timing of application of biological or mineral fertilizers, and leaching of P from plant residues), while transport factors are essentially hydrological in nature and affect the transport of P to rivers (e.g., erosion, surface run-off, subsurface drainage, connectivity). P indices (PI) are simple models derived from the results of more complex experiments or models (Buczko *et al.*, 2007).

A number of P indices, all of which are based on the original PI of Lemunyon *et al.* (1993) (Equation 2), have been developed according to the regional characteristics of a given state and/or country. Several P indices use the Pennsylvania PI. Currently, the PI approach is routinely used in 47 U.S. states, some Canadian provinces, and was adopted by several European countries, including Finland (2001), Ireland (2003), Sweden (2005), Norway (2005), Denmark (2006), and Germany (currently in progress).

Site vulnerability = $1.5 * \text{soil erosion} + 1.5 * \text{irrigation erosion} + 0.5 * \text{runoff class} + 1 * \text{soil p test} + 0.75 * \text{P fertilizer application rate} + 0.5 * \text{P fertilizer application method} + 1 * \text{organic P source application rate} + 1 * \text{organic P source application method}$ (2)

where the values for each characteristic are specified in Lemunyon *et al.* (1993), according to level.

The primary advantage of using a PI is in its speed and ease of use. However, some parameters, such as mode of farm management, are difficult to map. In addition, a PI can accommodate corrective measures. Therefore, a PI is not only an indicator that can provide an integrative approach, but it can also be easily adapted to local conditions (Buczko *et al.*, 2007). Correspondingly, P indices have become highly popular tools from both scientific and political standpoints. P indices require readily available data, and they can be automated using computer software which links them to a database of interest.

7.2. Modelling of P loss

Hydrological models of increasing complexity have been generated to quantify volumes of run-off water, as well as sediment loss and P loss, while also accounting for local specificities (e.g., connectivity of parcels with a river and topography, among others). With different models available, it may become difficult to select the most appropriate model. It is important to consider the scale of study for each of the models being considered, as well as their disadvantages. Hydrological models are very time-consuming and difficult to implement. In particular, they require extensive calibration, and are therefore not typically suitable for routine use. Moreover, these models can often prove to be inadequate due to ground conditions which are difficult to foresee and transfer processes which are not always complete. These models are based on the hypothesis that P transfer is a result of runoff and erosion. However, in practice, the situation is more complex.

Nevertheless, some regions have developed these models and use them to evaluate the export of P from agricultural parcels. In particular, Quebec employs a Phosphorus Export Diagnostic Tool (ODEP) that is based on the SWAT model, and is able to integrate data regarding the topography, soil type, drainage, and agronomic management of a parcel. Consequently, this software tool can be used to quantify P losses, to identify the factors responsible for the losses, and to simulate different scenarios of P management. In Wallonia, Dautrebande *et al.* (2006) used the EPICgrid model to estimate P export from parcels.

8. Evaluation of different indicators

Many indicators of P levels exist worldwide, and it is often difficult to select the most appropriate indicator. Moreover, many criteria exist to evaluate indicators, and each of the existing methods present advantages and disadvantages (Tableau 7-4). For this study, indicators were evaluated according to the framework of the “Sustainability Assessments of Farming and the Environment” (SAFE) hierarchical framework developed by Van Cauwenbergh *et al.* (2007). This framework has defined the following six criteria for environmental indicators: (i) ability to discriminate in time and space, (ii) analytical accuracy, (iii) cost and time of analysis, (iv) ease of interpretation, (v) relevance to regulations, and (vi) the ability

to extrapolate the results obtained using a given indicator. The main indicators were evaluated according to these criteria (Tableau 7-5).

One of the most important considerations is the objective of the analysis to be performed, and therefore, the ability to discriminate in time and space. Three types of indicators exist: agronomic, environmental, and agro-environmental (Tableau 7-1). An indicator can be considered as having an agronomic interest if the relationship with plant uptake or yields has been proven. Similarly, a parameter can be considered as an environmental indicator when it presents a good relationship with P transferred to aquatic systems. Environmental indicators generally require mild extractants such as water or calcium chloride, which simulate desorption or solubilisation of P from soil to solution. Naturally, there is a link between these 2 objectives. When P in soil solution increases, P yield can increase, though P loss is also susceptible to increase. That is why some indicators as the degree of P saturation present both an agronomic and environmental interest.

Secondly, according to SAFE criteria, indicators must be easy to analyse within a reasonable cost, and analysis should be accurate. Some analyses are time-consuming and expensive to implement, or require specific conditions (Tableau 7-5). For example, isotopic methods, while being extremely accurate can only be performed by specialised laboratories. Moreover, although main extraction methods consist of a soil-extract suspension using a ratio which is seldom representative of soil conditions, ratios are often more representative of the aquatic environment. Each method extract different forms of P and the chemical extractants often mobilize significant amounts of unavailable forms along with plant-available P (Frossard *et al.*, 2004). Additionally, the determination of P can become unreliable in some soils if P concentrations in the extract are close to detection limits, as observed in water or CaCl₂ extractions.

Thirdly, Tiessen *et al.* (1993) stated that available P measures “a pool of soil P that is somehow related to that portion of soil P which is plant available”. Therefore, results should not be interpreted independently, but according to regional standards, which are defined according to experimentation with plants. To this end, Jordan-Meille *et al.* (2012) compared current methods used for recommending P fertilizers in Europe, despite the large number of analytical methods employed. Two different soils were tested, and the recommended P dosage varied between 0 and 89 kg P/ha for both soils, depending on the country and method used.

Lastly, extrapolating methods and results to other soils is not a simple task. Indeed, no one indicator is suitable for all soils. For example, levels of available P can be determined using the method of Joret *et al.* (1955). However, this method is more suitable for calcareous soils, whereas the Dyer method provides satisfactory results in soils ranging from acidic to neutral (Tableau 7-1).

An ideal indicator should be scientifically validated, be relevant in relation to the stakeholders and objectives, discriminate against expected changes, have an interest/cost ratio greater than 1, be based on readily available data, and be consistent with existing regulations. However, in practice, indicators rarely fulfil all of these criteria. Therefore, the selection of an indicator is based on a compromise between fixed objectives and cost in order to characterize a complex and often

problematic phenomenon. Based on the criteria established by Van Cauwenbergh *et al.* (2007), it is evident that water extraction of P was one of the most advantageous indicators available (Tableau 7-5). In contrast, other methods, such as sequential fractionation, are of little to no interest.

In practice, indicators are often correlated to each other. P availability is determined by total P content and buffering capacity. Currently, the selection of indicators for a given country or region is a result of historical origin. It is very difficult to introduce changes into these methodologies, primarily due to the necessity of ensuring the standardization and continuity of databases, and the use of specific thresholds.

Tableau 7-4 - Advantages and disadvantages of various types of methods of P characterization in soil.
Avantages et inconvénients des différents types de méthodes de caractérisation du P du sol.

Indicators	Methods	Countries using these Indicators	Advantages	Disadvantages
Chemical extractions	Available P (Olsen, AA-EDTA, Dyer, etc.)	All countries	Quick, inexpensive, easy to use.	Specific to certain types of soil; specific thresholds for each country; modifies the physicochemical conditions of the medium.
	Water soluble P	Netherlands	Quick, inexpensive, easy to use.	May underestimate the available phosphorus.
	Degree of P saturation (ammonium oxalate, Mehlich 3, etc.)	Netherlands, Flanders, Quebec	Indicator is both agronomic and environmental; presence of thresholds.	Sometimes difficult to interpret; the analysis is more time-consuming than others.
Biological extractions	Bioassays	None	Reproduces the behaviour of plants.	Time-consuming and impossible to use routinely.
Anion exchange resins		Brazil	Mimics the effect of roots; suitable for all soils.	Affects the physicochemical equilibria; does not provide an infinite binding capacity.
Isotopes		None	Provides a model of P ion transfer kinetics; suitable for a wide range of soils; its results can be extrapolated to longer periods of time; it permits observation without changing equilibria.	Cannot be used routinely; manipulation of radioelements is extremely delicate; a lack of information about the organic fraction; experimental dilution conditions do not represent natural conditions.

More complex models	PI, ODEP, etc.	Quebec, USA, Norway, Finland, Denmark	Comprehensive; takes into account both source and transport factors; predicts the amounts and forms of P.	Great complexity; significant amount of required data; often imperfect; moderately operational.
---------------------	----------------	---------------------------------------	---	---

Tableau 7-5 - An evaluation of different indicators according to SAFE requirements that a good indicator should meet (Van Cauwenbergh *et al.*, 2007)Evaluation des différents indicateurs sur base des exigences que doit remplir un bon indicateur (Van Cauwenbergh *et al.*, 2007)

Indicators	Ability to Discriminate in Time and Space	Analytical Accuracy	Cost and Time of Analysis	Transparency and Ease of Interpretation	Relevance to Regulations	Transfer and Extrapolation of Results		
Indicators of P bioavailability	Available P according to Lakanen-Erviö	++	+	++ Fast	+	+	- Suitable for Walloon soils but not for carbonated soils	
	Available P by other methods	+	+	+	+	+	- Not suitable for all soils	
	Soluble P in water	++ May vary depending on the season	+	++ Very fast, low cost	+	+	+	Suitable for all soils Not sensitive to soil texture
Degree of P saturation	++ Takes into account soil properties	+	+	+	-	+	-	Depends on P and soil binding capacity Environmental threshold of 25% Developed for acidic sandy soils

Sequential extractions	+	-	-	-	~	~
	Depends on agricultural practices	Can be difficult to achieve repeatability	Time-consuming and not used routinely	Difficult due to the many forms of P	None	
Anion exchange resins	+	~	+	+	~	+
		Depends on the presence of NO ₃ and SO ₄	Simple			Suitable for all soils
Biological extractions	~	-	-	~	~	+
		Poor repeatability	Time-consuming and not routinely used		None	Suitable for all soils
Isotopes	+	+	-	+	~	+
	Depends on P inputs	Cannot be used anywhere	Delicate manipulations need to be performed by an accredited lab	Kinetic modelling	None	Not bound to soil
Indices of risk of P loss	++	-	~	++	+	-
	Takes into account soil properties	Calibration required	Rapid once calibrated, but time-consuming and costly	Provides losses and risks, possible simulations	In Nordic countries	Calibrated for each soil

++: very good; +: good; ~: Mixed; -: Bad.

9. Which indicators can be used in Southern Belgium (Wallonia)?

In Wallonia (Belgium), there are no measures currently scheduled to assess the management status of P. Incidentally, according to the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Belgium is considered as the first European country to possess a surplus of P delivered to agricultural parcels. This surplus, amounting to $21 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, is largely the result of pig farms being primarily located in Flanders. However, Wallonia contains lower surplus, despite significant regional disparities (Genot *et al.*, 2009; Renneson *et al.*, 2015).

In Wallonia, the soils predominantly range from neutral to acidic, and P extraction has been routinely performed by soil analysis laboratories since 1990 using ammonium acetate and EDTA (pH 4.65) (Lakanen *et al.*, 1971). Ammonium acetate is used to dissolve any aluminium phosphate present, while the acidity leads to a reversible release of P from iron, aluminium, and partly calcium (Hons *et al.*, 1990; Woodard *et al.*, 1994). EDTA is a chelating agent, which aids in the prevention of newly released P from binding to iron (Dao, 2004). Thus, ammonium acetate facilitates the dissolution of a subset of P associated with iron oxide molecules that are either not crystallised or slightly crystallised, corresponding with the different forms of P that are available to plants. However, ammonium acetate is largely unable to dissolve calcium phosphates, thus rendering it unsuited to carbonated soils. In Wallonia, carbonated soils represent less than one per cent of the territory.

According to Tableau 7-5, available P from Lakanen-Erviö ($P_{\text{AA-EDTA}}$) presents different advantages. However, to be an adequate agronomic indicator, it should be related to P uptake or yields. Hons *et al.* (1990), Homsy (1992) and Woodard *et al.* (1994) studied the relationship between P exported by plants and yields. $P_{\text{AA-EDTA}}$ was correlated with P fertilizer level P ($R^2 = 0.89$), primarily in slightly acidic soils (Hons *et al.*, 1990). In a study by Woodard *et al.* (1994), $P_{\text{AA-EDTA}}$ predicted yields and P concentration responses in plants more accurately than Olsen P. Thresholds have been defined for Wallonia according to P plant levels and soil property results (Genot *et al.*, 2011).

Significant correlations between $P_{\text{AA-EDTA}}$ and other P extraction methods have been observed, most strongly with the methods of Bray, Olsen, and Sissingh (Ryser *et al.*, 2001). Hons *et al.* (1990) and Homsy (1992) found R^2 values (between ammonium acetate and EDTA extraction and others) varying between 0.66 and 0.91 and between 0.64 and 0.90, respectively, depending on the soil. Therefore, the Lakanen-Erviö method is well correlated with other predominant methods used worldwide. Neyroud *et al.* (2003) classified the amount of extractable P according to 16 methods. The Lakanen-Erviö method extracts less P than Mehlich 3 or Bray methods, but more than the Olsen method.

The Northern region of Belgium consists of soils (loamy and sandy texture) which exhibit a relatively limited P binding capacity and relatively high levels of available P. Extraction of P by the method of Lakanen *et al.* (1971) has been performed in

Wallonia in an agricultural context without consideration for its impact on the environment. Celardin (2003) discovered a significant relationship between Lakanen-Erviö P content and water-extractable P, which is representative of P loss risk (R^2 of 0.625 and 0.47 for pH 4.6-6.5 and pH 6.6-8.6, respectively). Houben *et al.* (2011) and Renneson *et al.* (2015) have evaluated the potential for using the degree of P saturation as an environmental indicator in the Walloon region. The latter may represent a promising indicator of P status in Wallonia, provided that the existing equations are adapted to the soil characteristics beforehand (Renneson *et al.* 2015). Moreover, Renneson *et al.* (2015) showed that extraction of P using the method of Lakanen *et al.* (1971) correlated ($R = 0.78$) with the extraction of P performed with ammonium oxalate, which is used for calculating the degree of P saturation.

Other indicators such as P index for risk of P loss could be developed. However, relatively few data are currently available regarding the amount of P loss occurring in the agricultural parcels of Wallonia.

10. Conclusions

A profusion of P indicators types can be found in the literature. The majority of indicators currently used are designed to characterize the status of the soil based on their P content, whereas other, more complex indicators are designed to model P flow to the environment and estimate the risk of P loss. The latter assesses P loss while simulating contributions to, or management of, P content. This approach has a certain advantage, yet these methods can be time-consuming difficult to implement. Consequently, most countries use simpler measurement indicators of soil P, involving various types of analyses ranging from single extraction methods to the use of P isotopes. Several methods also use ion exchange resins or biological extractions. Moreover, some authors have combined single extractions to measure P forms into the soil (sequential extraction).

Correlations can often be found between the different indicators reported in the literature. However, these results can rarely be applied generally and depend from one soil to another. Some authors have proposed a classification system based on the amount of P that is extracted. However, this is not universal for all types of soil.

Each of the methods available has certain advantages and disadvantages, and no indicator is suitable for every soil. The appropriateness of all indicator types has been evaluated according to various criteria. The selection of an indicator is generally a compromise between fixed objective and other criteria, such as the cost and time of analysis. However, to make a choice in existing indicators, a global analysis must be made. Some indicators, such as isotopic methods have great potential as P indicators, though their routine use is difficult (necessity of specialized laboratories). Current indicators are generally explained by their historical use. Some authors suggest that extraction methods should be harmonized throughout Europe. However, it is difficult to change a method due to the inadequacy in some

soils, lack of threshold in each country, and the necessity to maintain soil quality monitoring.

At present, in the Wallonia (Southern Belgium), P extraction has been performed using ammonium acetate and EDTA (pH 4.65). This extraction method is well correlated with other extraction methods and crop yields. A reflection is made for study the interest of other indicators as the degree of P saturation which is an environmental indicator.

This review highlights the importance of careful consideration of indicator choice, and the establishment of interpretation thresholds. This review creates a comparison of appropriate and regionalised reference values.

11. References

Beauchemin S. & Simard R.R., 1999. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Quebec, Canada. *Can. J. Soil Sci.*, **79**, 615-625.

Beaudin I., 2006. *Revue de littérature. La mobilité du phosphore*. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec.

Beck M.A. & Sanchez P.A., 1994. Soil Phosphorus Fraction Dynamics during 18 Years of Cultivation on a Typic Paleudult. *Soil Sci Soc. Am. J.*, **58**, 1424-1431.

Boström B., Persson G. & Broberg B., 1988. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiologia*, **170**, 133-155.

Bozongo J.C., Bertru G. & Martin G., 1989. Les méthodes de spéciation du phosphore dans les sédiments: critiques et propositions pour l'évaluation des fractions minérales et organiques. *Arch. Hydrobiol.*, **116**, 61-69.

Bray R.H.K. & Kurtz L.T., 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.*, **59**, 39-45.

Breeuwsma A., Reijerink J.G.A. & Schoumans O.F., 1995. Impact of manure on accumulation and leaching of phosphate in areas of intensive livestock farming. In: Steele K., ed. *Animal waste and the land water interface*. New-York: Lewis-CRC, 239-251.

Buczko U. & Kuchenbuch R.O., 2007. Phosphorus indices as risk-assessment tools in the U.S.A. and Europe - a review. *J. Plant Nutr. Soil Sc.*, **170**, 445-460.

Celardin F., 2003. Evaluation of soil P-test values of canton Geneva/Switzerland in relation to P loss risks. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **166**, 416-421.

Chang S.C. & Jackson M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, **84**, 133-144.

Chardon W.J., Menon R.G. & Chien S.H., 1996. Iron oxide impregnated filter paper (Pi test): A review of its development and methodological research. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, **46**, 41-51.

Condrón L.M., Turner B.L. & Cade-Menun B.J., 2005. Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus. In: Sims J.T. & Sharpley A.N., eds. *Phosphorus : Agriculture and the Environment*. American Society of Agronomy, 87-121.

Dao T.H., 2004. Ligands and phytase hydrolysis of organic phosphorus in soils amended with dairy manure. *Agron. J.*, **96**, 1188-1195.

Dautrebande S. & Sohier C., 2006. *L'érosion hydrique et les pertes en sols agricoles en Région wallonne. Rapport analytique 2006 sur l'état de l'environnement wallon*. FUSAGx, 122.

Dyer B., 1894. On the analytical determination of probably available mineral plant food in soils. *J. Chem. Soc.*, **65**, 115-167.

Egner H., Riehm H. & Domingo W.R., 1960. Untersuchungen über die chemische bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kalium-Bestimmung. *Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler*, **26**, 45-61.

Ekholm P. & Krogerus K., 2003. Determining algal-available phosphorus of differing origin: routine phosphorus analyses versus algal assays. *Hydrobiologia*, **492**, 29-42.

Fardeau J.-C., 1993. Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*, **13**, 317-333.

Fardeau J.C. & Conesa A.P., 1994. Le phosphore. In: Bonneau B. & Souchier M., eds. *Pédologie Tome 2. Constituants et propriétés du sol*. Paris : Masson Publishing, 649-658.

Frossard E., Sinaj S., Zhang L.-M. & Morel J.-L., 1996. The fate of sludge phosphorus in soil-plant systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1248-1253.

Frossard E., Julien P., Neyroud J.-A. & Sinaj S., 2004. *Le phosphore dans les sols. État de la situation en Suisse. Cahier de l'environnement no 368*. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Berne. 180 p.

Genot V., Colinet G., Brahy V. & Bock L., 2009. L'état de fertilité des terres agricoles et forestières en région wallonne (adapté du chapitre 4 - sol 1 de «L'État de l'Environnement wallon 2006-2007»). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **13**, 121-138.

Genot et al., 2011. *Un conseil de fumure raisonné. Le cas du phosphore. REQUASUD*.

Golterman H.L., 1995. The role of ironhydroxyde-phosphate-sulphide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. *Hydrobiologia*, **297**, 43-54.

Hedley M.J., Stewart J.W.B. & Chauhan B.S., 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 970-976.

Hieltjes A.H.M. & Lijklema L., 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. *J. Environ. Qual.*, **9**, 405-407.

Hinsinger P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil*, **237**, 173-195.

Homsy S., 1992. *Comparaison de quatre méthodes utilisées en routine dans les laboratoires européens pour l'appréciation de l'offre en phosphore disponible du sol*. Mémoire : Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux, Gembloux.

Hons F.M., Larsonvollmer L.A. & Locke M.A., 1990. $\text{NH}_4\text{OAC-EDTA}$ -Extractable phosphorus as a soil test procedure. *Soil Sci.*, **149**, 249-256.

Hooda P.S. *et al.*, 2000. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. *J. Environ. Qual.*, **29**, 1166-1171.

Houba V.J.G., Temminghoff E.J.M., Gaikhorst G.A. & van Vark W., 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **31**, 1299-1396.

Houben D., Meunier C., Pereira B. & Sonnet P., 2011. Predicting the degree of phosphorus saturation using the ammonium acetate-EDTA soil test. *Soil Use Manag.*, **27**, 283-293.

ISO 11263, 1994. *Soil quality - Determination of phosphorus - Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution*.

Jordan-Meille L. *et al.*, 2012. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, interpretation, and fertilizer recommendations. *Eur. J. Soil Sci.*, **28**, 419-435.

Joret G. & Hebert J., 1955. Contribution à la détermination du besoin des sols en acide phosphorique. *Ann. Agron.*, **2**, 233-299.

Khiari L. *et al.*, 2000. An agri-environmental phosphorus saturation index for acid coarse-textured soils. *J. Environ. Qual.*, **29**, 1561-1567.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparaison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agral. Fennica*, **123**, 223-232.

Leinweber P., Meissner R., Eckhardt K. U. & Seeger J., 1999. Management effects on forms of phosphorus in soil and leaching losses. *Eur. J. Soil Sci.*, **50**, 413-424.

Lemunyon J.L. & Gilbert R.G., 1993. The concept and need for a phosphorus assessment tool. *J. Prod. Agric.*, **6**, 449-450.

Levy E.T. & Schlesinger W.H., 1999. A comparison of fractionation methods for forms of phosphorus in soils. *Biogeochemistry*, **47**, 25-38.

Maguire R.O. & Sims J.T., 2002. Soil testing to predict phosphorus leaching. *J. Environ. Qual.*, **31**, 1601-1609.

Mason S., Harnon R., Zhang H. & Anderson J., 2008. Investigating chemical constraints to the measurement of phosphorus in soils using diffusive gradients in Thin Films (DGT) and resin methods. *Talanta*, **74**, 779-787.

Mason S., McNeill A., McLaughlin M.J. & Zhang H., 2010. Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin films (DGT) and extraction methods. *Plant Soil*, **337**, 243-258.

McIntosh J.L., 1969. Bray and Morgan soil test extractants modified for testing acid soils from different parent materials. *Agron. J.*, **61**, 259-265.

Mehlich A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **15**, 1409-1416.

Mehlich A., 1953. *Determination of P, Ca, Mg, K, Na, NH₄*. North Carolina Soil Test Division.

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

Morel C. *et al.*, 2014. Modeling of phosphorus dynamics in contrasting agroecosystems using long-term field experiments. *Can. J. Soil Sci.*, **94**, 377-387.

Morgan M.F., 1941. Chemical soil diagnosis by the universal test system. *Conn. Agric Exp. Stn. Bull.*, 450.

Negassa W. & Leinweber P., 2009. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **172**, 305-325.

Némery J., 2003. *Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la Seine des petits bassins amont à l'estuaire : rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation*. Thèse de doctorat : Université Paris VI - Pierre et Marie Curie (France).

Neyroud J.A. & Lischer P., 2003. Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results?. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **166**, 422-431.

NF X 31-147, 1996. *Qualité des sols – Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide*. AFNOR.

NF X 31-160, 1999. *Qualité des sols – Détermination du phosphore soluble dans une solution à 20 g.l⁻¹ d'acide citrique monohydraté – Méthode Dyer*. AFNOR.

NF X 31-161, 1999. *Qualité des sols – Détermination du phosphore soluble dans une solution d'oxalate d'ammonium à 0,1 mol.l⁻¹ – Méthode Joret-Hébert*. AFNOR.

Oberson A., Besson J.M., Maire N. & Sticher H., 1996. Microbiological processes in soil organic phosphorus transformations in conventional and biological cropping systems. *Biol. Fert. Soils*, **21**, 138-148.

Olsen S.R., Cole C.V., Watanabe F.S. & Dean L.A., 1954. *Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate*. USDA Circular No 939. US Government Printing Office, Washington, DC.

Paludan C. & Jensen H.S., 1995. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: significance of humic acids. *Wetlands*, **15**, 365-373.

Pansu M. & Gautheyrou J., 2003. *L'analyse du sol minéralogique, organique et minérale*, Springer, Paris.

Pierzynski G.M., McDowell R.W. & Sims J.T., 2005. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: Sims J.T. & Sharpley A.N. *Phosphorus: agriculture and the environment*, 53-86.

Pote D. H. *et al.*, 1999. Relationship between phosphorus levels in three Ultisols and phosphorus concentrations in runoff. *J. Environ. Qual.*, **28**, 170-175.

Proix N., 2013. Revue des méthodes d'analyses agronomiques utilisées en Europe. In : *Actes des 11^{èmes} rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre*, 20-21 novembre 2013, COMIFER-GEMAS, Poitiers, France.

Qian P. & Schoenau J.J., 2002. Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research. *Can. J. Soil Sci.*, **82**, 9-21.

Renneson M. *et al.*, 2013. Relationships between the P status of surface and deep horizons of agricultural soils under various cropping systems and for different soil types: A case study in Belgium. *Soil Use Manag.*, **29**, 94-102.

Renneson M. *et al.*, 2015. Degree of phosphorus saturation in agricultural loamy soils with a near-neutral pH. *Eur. J. Soil Sci.*, **66**, 33-41.

Ruttenberg K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1460-1482.

Rydin E. & Welch E.B., 1998. Aluminium dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Water Res.*, **32**, 2969-2976.

Ryser J.-P., Walther U. & Flisch R., 2001. Données de base pour la fumure des grandes cultures et des herbages. *Rev. suisse d'agric.*, **33**, 80.

Schüller H., 1969. Die CAL- Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Boden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **123**, 48-63.

Sharpley A. & Wang X., 2014. Managing agricultural phosphorus for water quality: Lessons from the USA and China. *J. Environ. Sci.*, **26**, 1770-1782.

Sissingh H.A., 1971. Analytical technique of the Pw method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant soil*, **34**, 483-486.

Six L., Pypers P., Degryse F., Smolders E. & Merckx R., 2012. The performance of DGT versus conventional soil phosphorus tests in tropical soils - An isotope dilution study. *Plant Soil*, **359**, 267-279.

Stanford G. & DeMent J.D., 1957. A Method for Measuring Short-Term Nutrient Absorption by Plants: I. Phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **21**, 612-617.

Taoufik M., Kemmou S., Idrissi L.L. & Dafir J.E., 2004. Comparaison de deux méthodes de spéciation du phosphore dans des sédiments de la partie aval du bassin Oum Rabiaa (Maroc). *Water Qual. Res. J. Can.*, **39**, 50-56.

Tiessen H. & Moir J.O., 1993. Characterization of available P by sequential extraction. In: Carter M.R., ed., *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton, pp 75-86.

Tran T.S. & Giroux M., 1985. Comparison of several methods of extracting available P in relation with the chemical and physical properties. *Can. J. Soil Sci.*, **65**, 35-46.

Truog E., 1930. Determination of readily available phosphorus of soils. *J. Am. Soc. Agron. J.*, **22**, 974-882.

Van Cauwenbergh N. *et al.*, 2007. SAFE - A hierarchical framework for assessing the sustainability of agricultural systems. *Agric. Ecosyst. & Environ.*, **120**, 229-242.

van der Zee S.E.A.T.M. & van Riemsdijk W.H., 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *J. Environ.Qual.*, **17**, 35-41.

Williams J.D.H., Syers J.K. & Walter T.W, 1967. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **31**, 736-739.

Woodard H.J. *et al.*, 1994. A preliminary comparison of the ammonium acetate-EDTA soil phosphorus extraction method to the Bray-1 and Olsen soil phosphorus extraction methods. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **25**, 2909-2923.

Zhang C., Davison W., Gadi R. & Kobayashi T., 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytical Chimica Acta*, **370**, 29-38.

Zhang C. *et al.*, 2014. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT). *Environ. Monit. Assess.*, **186**, 7367-7378.

8.

**Le taux de saturation en phosphore
des sols**

Degree of phosphorus saturation in agricultural loamy soils with a near-neutral pH

RENNESON M., VANDENBERGHE C., DUFÉY J., MARCOEN J.M., BOCK L., & COLINET G. (2015). Degree of phosphorus saturation in agricultural loamy soils with a near-neutral pH. *European Journal of Soil Science*, **66**, 33-41.

1. Introduction

Phosphorus (P) loss from the soil to the surface water is an important cause of eutrophication, which is a major problem in some areas of the world. In general, existing soil P tests are focused primarily on crop response; however, specific indicators have also been developed to assess the risk of P loss from soils to the environment. Among these indicators, the degree of P saturation (DPS) has been strongly correlated with P runoff concentrations (Pote *et al.*, 1999; Börling *et al.*, 2004) and leaching concentrations (Leinweber *et al.*, 1999). The DPS is defined as the ratio of occupied P sorption sites in soils to the P sorption capacity (PSC) and indicates the potential ability of a soil to desorb soil P (Beauchemin & Simard, 1999) and its capacity to retain additional P from fertilizer or manure (Sharpley, 1996). The more a soil is saturated with P, the more available the P becomes, with less additional P being retained (Hughes *et al.*, 2000). Many countries (including the Netherlands (Van der Zee & Van Riemsdijk, 1988; Breeuwsma *et al.*, 1995), the United States (Mozaffari & Sims, 1994), northern Belgium (Flanders) (Lookman *et al.*, 1995; De Smet *et al.*, 1996), Germany (Leinweber *et al.*, 1999) and Canada (Khiari *et al.*, 2000)) currently use the DPS concept to estimate P loss and potential eutrophication,

The PSC varies with pH and with the clay, organic matter, aluminium (Al), iron (Fe) and calcium (Ca) contents (Casson *et al.*, 2006). The PSC also varies depending on land use and soil type (Leinweber *et al.*, 1997). Van der Zee & Van Riemsdijk (1988) investigated the capacity of sandy soils to retain P. They showed that PSC is strongly correlated with oxalate-extractable iron (Fe_{ox}) and aluminium (Al_{ox}) in sandy, non-calcareous soils. In such soils, P is predominantly associated with poorly crystalline and amorphous oxyhydroxides, which develop large specific surface areas and are positively charged at pH values below about 8 (Koopmans *et al.*, 2003). Börling *et al.* (2001) and Maguire *et al.* (2001) showed that this relationship is linear and described by

$$PSC = \alpha (Al_{ox} + Fe_{ox}) \quad (1)$$

where α is a scaling factor, and Al_{ox} and Fe_{ox} are expressed in $mmol\ kg^{-1}$.

Studies in North America have suggested that a better proxy of the PSC in neutral-to-alkaline soils is calcium (Ca) content, either alone or in combination with other properties, such as magnesium or clay content (Kleinman & Sharpley, 2002; Ige *et al.*, 2005). In these soils, oxalate extraction is often replaced by Mehlich 3 extraction (Mehlich, 1984). Many studies have estimated PSC by using an α value equal to 0.5 (Leinweber *et al.*, 1999; Houben *et al.*, 2011). Other reports have indicated that the scaling factor depends on the soil type (Maguire *et al.*, 2001), with α values ranging from 0.38 (Van der Zee *et al.*, 1988) to 0.68 (Pautler & Sims, 2000). One possible reason for this variation is that a period of equilibration is required to determine the value of α ; however, the proportion of Al and Fe oxyhydroxides or other sorbents or precipitants, such as Ca, might also contribute to this variation. Some authors (Schadeck, 1997) have shown that Al oxyhydroxides have a higher P fixation capacity than Fe oxyhydroxides.

Globally, DPS is generally evaluated as:

$$DPS = 100 \frac{P_{ox}}{PSC}, \quad (2)$$

where oxalate-extractable P (P_{ox}) is expressed in mmol kg^{-1} , and DPS is expressed as a percentage. Within the framework of risk assessments, Dutch environmental and manure management policies have proposed a maximum DPS value of 25%. This value represents the threshold value above which the risk of P transfer from the soil to the soil solution, and hence to water bodies, becomes unacceptable (Breeuwsma *et al.*, 1995). Suggested threshold levels vary between countries and between states within the United States (25–40% in Pautler & Sims, 2000; 20–30% in Pote *et al.*, 1999; 20% in Nair *et al.*, 2004), but, on average, they tend to be close to 25%. These thresholds have been established from studies based on the relationship between DPS and water-soluble P (P_w), CaCl_2 -soluble P (Pautler & Sims, 2000; Casson *et al.*, 2006) or P measured in runoff waters (Pote *et al.*, 1999).

In Canada and the Netherlands, DPS is considered as a relevant indicator of P status, particularly in the light of mounting environmental issues. However, the usual method of calculating DPS might not be appropriate for neutral or alkaline soils. Therefore, before using DPS in Wallonia (southern Belgium), it is crucial to (i) define how to measure or estimate DPS in these soils and (ii) investigate the relationships between DPS and classical indicators of fertility status and environmental risk. To address these issues, the DPS and PSC of a collection of soil samples were measured and compared with other soil properties. Correlation and regression analyses were performed to identify the processes of P retention in cultivated soils with a near-neutral pH and to develop predictive models using more commonly determined soil properties. Finally, we discussed the relevance of DPS as a combined indicator of fertility status and environmental risk.

2. Materials and methods

2.1. Study area and soil sampling

Soils were sampled from 57 sites from six reference farms located in the main agricultural regions of the north of Wallonia, Belgium (Figure 8-1) and represent a broad range of soil properties and agricultural P management. These regions have the most problems in Wallonia in terms of their P content, leaching, runoff and eutrophication (Renneson *et al.*, 2013).

The farms represented different types of agriculture, including mixed (farms 2 and 5), cattle (farms 3 and 4) and pig (farms 1 and 6) farms. A five-year P balance was calculated from detailed information about the organic and inorganic fertilizer application records (inputs) and crop yields from each field (outputs). The P balance, which did not account for leaching or runoff, ranged from -71 to 211 kg P ha⁻¹ year⁻¹, and was considered as a covariate of the soil P status in the statistical analysis.

Four fields were selected randomly from each farm and were sampled from March to April 2008 (totalling 24 arable fields) and were selected according to soil type and the rate of P fertilizer addition. Top-soil samples (0–20 cm) were collected from the A horizon at different locations in the same field: the number of samples (one to five) per field was determined by the soil variability, which was predicted from the digital soil map of Wallonia at a 1:20,000 scale (Legrain *et al.*, 2011) and validated by onsite surveying. At each sampling location (approximately the centre of the area covered by the mapping unit on the soil map), 16 cores were taken in a 2-m² circular area and bulked into one composite sample. In total, 57 composite samples were collected. All samples were characterized as Luvisol, Regosol, Leptosol or Fluvisol, in accordance with the World Reference Base for Soil Resources classification system.

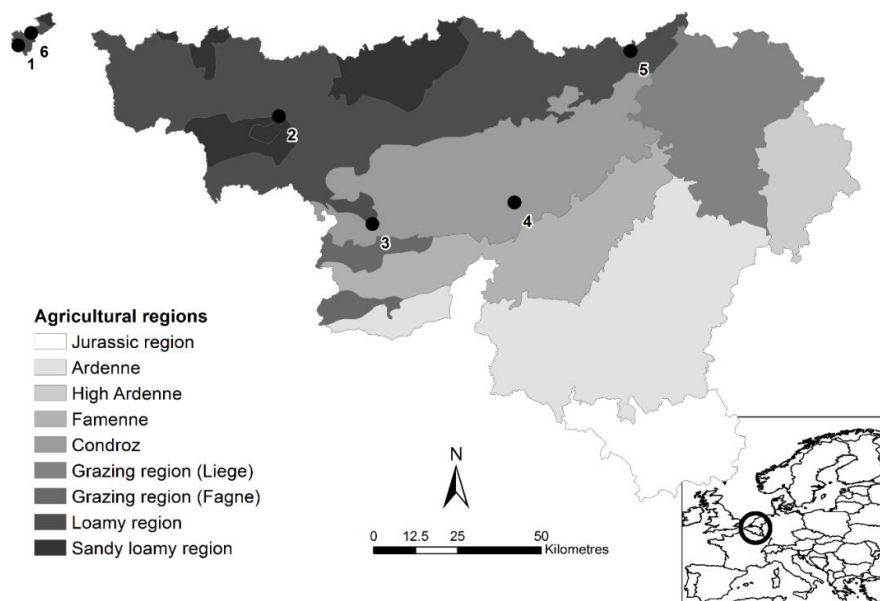


Figure 8-1 - Map of Europe and Wallonia (southern Belgium) showing the locations of the six farms from which soil samples were collected (1-6).

2.2. Chemical characterization

All samples were dried at 40° C, ground with a pestle and mortar and passed through a 2-mm sieve prior to storage and laboratory analyses. Soil pH was determined in H₂O (pH_w) or 1 M KCl (pH_{KCl}) with a soil/solution ratio of 2:5 (w/v), after two hours of equilibration. Total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), cation exchange capacity (CEC) and clay content were assessed by near-infrared reflectance spectroscopy with a predication accuracy close to standard protocols (Genot *et al.*, 2011).

Soil P ($P_{AA-EDTA}$) and Ca ($Ca_{AA-EDTA}$) were determined by the Lakanen-Erviö method (Lakanen & Erviö, 1971), which is routinely used for soil fertility analysis in Wallonia. A 10-g soil sample was shaken for 30 minutes in 50 ml of 0.5 M ammonium acetate + 0.02 M EDTA solution (to complex metals) at pH 4.65. After filtering through Whatman S&S 595 paper, $P_{AA-EDTA}$ was measured in the extraction solution with ammonium vanadate and ammonium molybdate hydrate at a wavelength of 430 nm. The $Ca_{AA-EDTA}$ content of the extraction solution was measured by atomic absorption spectrometry (Varian 220, Palo Alto, CA, USA).

In some countries, P_w is used as an environmental indicator. To determine P_w (as described by Sissingh, 1971), a 1-g sample of soil was moistened with 1 ml of water for 22 hours. Extraction was performed by adding 59 ml of water (w/v of 1:60) and

shaking for one hour. The extraction solution was filtered, and P content was measured by colorimetry using the Murphy & Riley (1962) method.

The Fe_{ox} , Al_{ox} and P_{ox} contents were determined after extraction with an oxalate solution (0.2 M ammonium oxalate + 0.2 M oxalic acid) that had been adjusted to pH 3 in a 1:20 (w/v) soil/ solution ratio (Schwertmann, 1964). The suspension was equilibrated for two hours in the dark with continuous shaking. The suspension was centrifuged and filtered through Whatman S&S 595 filter paper. The Al and Fe in the extract were measured with atomic absorption spectrophotometry (Varian 220, Palo Alto, CA, USA) and P content was determined by colorimetry with the molybdate-blue method (Murphy & Riley, 1962). For each analytical series, blank, repetition and check samples were included for all chemical determinations to meet quality assurance standards.

2.3. Phosphorus fixation capacity (PSC)

The determination of PSC was based directly on the measurement of P sorption, as shown in Equation (3). The measured P fixation capacity (PSC_m) was the sum of the amount of P that was fixed in the original soil (as assessed by P_{ox}) and the additional P that could potentially be fixed to saturate the soil in this element, termed the residual P fixation capacity (PSC_r):

$$PSC_m = P_{ox} + PSC_r \quad (3)$$

A one-point short-term isotherm method was used to estimate PSC_r (Bache & Williams, 1971). Three grams of soil were shaken with 60 ml 0.01 M $CaCl_2$ solution containing 75 mg $P\ l^{-1}$ (as KH_2PO_4 and equivalent to 1.5 g $P\ kg^{-1}$ soil) for 18 hours. A few drops of chloroform were added to inhibit microbial activity. Samples were centrifuged at 1500 g for ten minutes and filtered through Whatman S&S 602 paper filters. Remaining P in the solution was measured by colorimetry (Murphy & Riley, 1962). The amount of P sorbed ($P_{s,18h}$) was calculated from the difference between P added and P recovered in the solution after 18 hours.

The amount of P fixed after short-term equilibration is not the same as the long-term soil fixation capacity, because diffusion limits P migration to sorption sites in oxyhydroxides. However, long-term experiments of P sorption are seldom conducted, with some authors stating that a one-point 18-hour isotherm is strongly correlated with the maximum P sorption of the Langmuir isotherm in long-term experiments (Bache & Williams, 1971; Mozaffari & Sims, 1994). Maguire *et al.* (2001) found that multiplying the $P_{s,18h}$ value by 2.75 produced a good approximation ($SD \pm 0.43$) of PSC_r measured after 252 days for slightly acid soils with similar textural and mineralogical properties compared to our study. Few other references were reported regarding quantitative relationships between short-term and long-term P sorption. Van der Zee & Van Riemsdijk (1988) proposed a multiplying factor of 1.8 between one-point isotherm at 40 hours and maximum sorption for sandy soils. As soil pH does not seem to clearly influence the maximum Langmuir adsorption (Maguire *et al.*, 2001; Yan *et al.*, 2013), for the current study, PSC_m was calculated using the equation:

$$PSC_m = P_{ox} + 2.75P_{s,18h} \quad (4)$$

The DPS_m can be defined as the ratio of P_{ox} and PSC_m . This parameter is considered as the reference DPS value for this study.

2.4. Statistical analyses

Effects of soil properties and P management on the DPS and associated results were evaluated by (i) ANOVA for qualitative parameters and (ii) regression analysis for quantitative soil characteristics. The ANOVAs related to agricultural practices were conducted with a two-factor nested model. The two factors were the farm (level 1) and the field (level 2) (fixed and random factors, respectively). Phosphorus balances for each field were introduced into the model as covariates. General linear model analyses for unbalanced designs were performed with the least significant difference set at the 0.05 level of probability.

To investigate the relationships between soil properties and P indicators, a correlation matrix was set up and multivariate regression analyses were performed to predict PSC from the measured soil properties. The best-sub-sets regression technique was used to identify the best-fitting regression models that could be constructed with the predictor variables. Equations were evaluated successively (by decreasing the number of variables) and selected according to the significance of the coefficients and adjusted R^2 (P -value < 0.05 for the model and regression coefficients). The 95% confidence interval was evaluated for each regression coefficient. All statistical analyses were performed with Minitab 15 software (Minitab Inc., State College, PA, USA).

3. Results

3.1. Soil characteristics and P content

Of the 57 sampled soils, 33 were classified as Luvisols, 16 as Regosols, 4 as Leptosols and 4 as Fluvisols. Textural classes were evaluated using the digital soil map of Wallonia and confirmed in the field (A horizon). These classes were mainly silt loam (35 soils), sandy loam (6 soils), stony loam (12 soils) and clayey loam (4 soils), according to Belgian and FAO textural classes. Sandy loam and clayey loam soils were mainly found in farms 2 and 6, respectively.

The general soil characteristics measured for the 57 samples are summarized in Tableau 8-1. The pH_w values ranged from 6.2 to 8.0, with a mean value of 7.5, while pH_{KCl} had a mean value of 7.0. The high pH values were the result of liming amendments that are recommended for the cultivation of sugar beet, which is a common crop in the studied area. The $Ca_{AA-EDTA}$ level varied depending on the farm. The TOC and TN contents ranged from 0.9 to 2.2% and from 0.08 to 0.18%, respectively, and were typical of cultivated soils in this area (Genot *et al.*, 2009).

Clay content ranged from 7 to 23%, and CEC ranged from 8 to 19 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Although these properties varied broadly, the coefficients of variation for TOC and clay content (and, hence, CEC) were less than 25%. The soils could generally be characterized as representative of intensively cultivated soils with a pH-neutral reaction, low organic matter content, silt-dominated texture and intermediate CEC.

Oxalate-extractable elements had similar levels of variation to those properties noted earlier (Tableau 8-1): Al_{ox} ranged from 18.4 to 43.8 mmol kg^{-1} and Fe_{ox} ranged from 27.2 to 75.8 mmol kg^{-1} , with mean values of 29.8 and 46.4 mmol kg^{-1} , respectively. The P_{ox} range was slightly broader (6.2–25.5 mmol kg^{-1}) than the ranges of other soil characteristics.

Tableau 8-1 - Summary statistics of soil properties analysed in the current study (n = 57).

Soil property	Min.	Max.	Mean	Median	Standard deviation
P _{ox} /mmol kg ⁻¹	6.2	25.5	15.4	15.5	3.3
Al _{ox} /mmol kg ⁻¹	18.4	43.8	29.8	30.1	7.1
Fe _{ox} /mmol kg ⁻¹	27.2	75.8	46.4	43.5	10.6
PSC _m /mmol kg ⁻¹	33.2	67.5	49.0	47.4	8.3
DPS _m /%	10.5	58.1	32.2	31.2	8.4
P _{AA-EDTA} /mg kg ⁻¹	24	479	128	105	86
P _w /mg kg ⁻¹	6	54.8	24.0	23.1	10.9
pH _w	6.2	8.0	7.5	7.6	0.4
pH _{KCl}	5.2	7.6	7.0	7.0	0.5
TOC /%	0.9	2.2	1.4	1.4	0.3
Clay content /%	6.7	23.3	15.8	16.1	3.6
CEC /cmol _c kg ⁻¹	7.6	19.2	13.1	12.9	2.1
Ca _{AA-EDTA} /g kg ⁻¹	0.59	3.56	2.33	2.43	0.74

P_{ox} = oxalate-extractable P; Al_{ox} = oxalate-extractable Al; Fe_{ox} = oxalate-extractable Fe; PSC_m = measured phosphorus sorption capacity; DPS_m = measured degree of P saturation; P_{AA-EDTA} = available P; P_w = water-soluble P; pH_w = pH extracted in water; pH_{KCl} = pH extracted by KCl; TOC = Total Organic Carbon; CEC = cationic exchange capacity; Ca_{AA-EDTA} = available Ca.

The observed larger variations of the available and soluble P contents were attributed to differences in the P fertilizer practices on the farms. The P_{AA-EDTA} values ranged from 24 to 479 mg kg⁻¹, with a mean value of 128 mg kg⁻¹ (Tableau 8-1). Values of P_{AA-EDTA} in the soils studied were larger the regional average for arable soils (89 mg kg⁻¹, Genot *et al.*, 2009). The average P_{AA-EDTA} values of the fields from farms 1 and 6 (251 and 267 mg P kg⁻¹, respectively) were more than twice those for farms 2, 3, 4 and 5 (100, 73, 105 and 122 mg P kg⁻¹, respectively). Farmers from farms 1 and 6 bred pigs and fertilized their fields with large amounts with pig manure or slurry (about 20-30 tons ha⁻¹ year⁻¹). Similarly, the range of P_w across the six farms was broad (6-55 mg P kg⁻¹) and was strongly correlated with P_{AA-EDTA} ($r = 0.90$).

These results were confirmed by an ANOVA on field and farm factors (Tableau 8-2), with the calculated P balance as a covariate and showed that farm was a significant factor ($P = 0.000$) for P measurements (P_{ox}, P_{AA-EDTA} and P_w) and DPS. Contents of Al_{ox} and Fe_{ox} were not influenced by field because these properties are

linked to larger scale influences such as geology. The PSC values depended on soil properties only and not on P balance.

The PSC_m calculated from Equation (3) had a mean value of 49 mmol kg^{-1} and a coefficient of variation of 17% (Tableau 8-2). The PSC_m levels of the six farms were larger than those reported for Belgian West-Flanders (De Smet *et al.*, 1996; Lookman *et al.*, 1995) and Germany (Leinweber *et al.*, 1999). However, the PSC_m levels of the farms were much smaller than those recorded in Ireland (135 mmol kg^{-1} in Maguire *et al.*, 2001), where soils have large clay and organic matter contents.

Tableau 8-2 - Results of the analysis of variance (general linear model with 2 factors (farm and field nested in farm) and a covariate (P balance)) of different properties.

Parameter	Influence of farm	Influence of field	P balance (covariate)
DPS_m	0.004	0.003	0.028
P_{ox}	0.009	0.039	0.178
$P_{AA-EDTA}$	0.000	0.005	0.001
P_w	0.000	0.004	0.000
PSC_m	0.003	0.009	0.102
Al_{ox}	0.000	0.229	0.407
Fe_{ox}	0.001	0.121	0.436

DPS_m = measured degree of P saturation; P_{ox} = oxalate-extractable P; $P_{AA-EDTA}$ = available P; P_w = water-soluble P; PSC_m = measured phosphorus sorption capacity; Al_{ox} = oxalate-extractable Al and Fe_{ox} = oxalate-extractable Fe.

Values correspond to P-values. Values significant at the 0.05 probability level are in bold.

3.2. Relationships among variables

Pearson's correlation coefficients were calculated for every pair of quantitative variables (Tableau 8-3). Significant ($P < 0.05$) relationships were frequent for DPS and the various P measurements with Al_{ox} and clay content. In contrast, soil organic matter content did not appear to be correlated with any P value or DPS . Strong significant correlations were observed between P_{ox} and $P_{AA-EDTA}$ ($r = 0.78$) or P_w ($r = 0.73$). However, the linear relationship between P_{ox} and $P_{AA-EDTA}$ was not the most appropriate (Figure 8-2 ; $R^2 = 0.74$ for the third-order polynomial curve versus $R^2 = 0.60$ for the linear relationship). The P availability ($P_{AA-EDTA}$) in soils depended on the quantity of sorbed P and the characteristics of the sorption sites, as well as other properties.

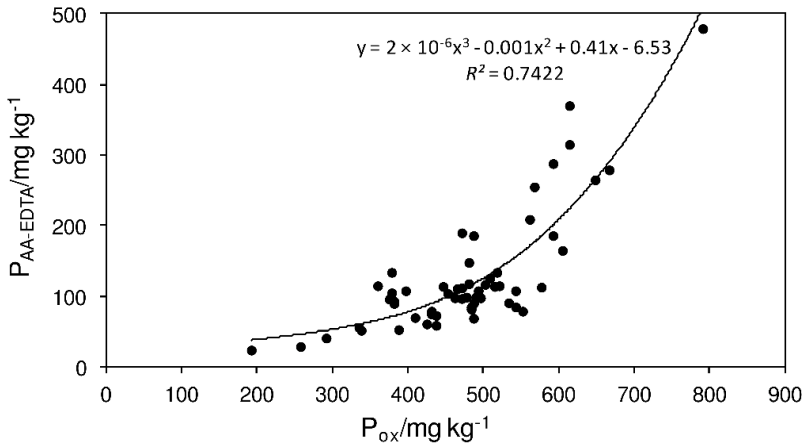


Figure 8-2 - Relationship between oxalate-extractable phosphorus (P_{ox}) and soil-test phosphorus ($P_{AA-EDTA}$) measured in the laboratory.

3.3. DPS estimation

For routine work, it is not feasible to measure a one-point short-term isotherm to estimate DPS in soils. Hence, DPS needs to be estimated from easily measurable soil properties. Values of PSC_m were strongly correlated with Al_{ox} but not with Fe_{ox} (Tableau 8-3). In addition, PSC_m was more strongly correlated with pH and CEC than with clay content. There was a significant relationship ($P = 0.05$) between PSC measured in the laboratory by the one-point isotherm and the sum of ($Al_{ox} + Fe_{ox}$). Following Equation (1), our results indicated that the mean value for α should be set at 0.66 (mean of α for all samples). This value is substantially larger than the frequently used α value of 0.5 (Houben *et al.*, 2011; Pautler & Sims, 2000), but is comparable to those reported by Maguire *et al.* (2001) and Van der Zee & Van Riemsdijk (1988) ($\alpha = 0.65$ and 0.61, respectively). However, the predictive quality of the regression model was poor ($R^2 = 0.17$) (Figure 8-3), which suggested that the model was not sufficiently robust for the soils used in this study.

We sought for an alternative means of inferring the PSC through multiple regression modelling (best-sub-set method). Variables that are theoretically involved in P sorption were tested to identify the best-fitting regression model, based on the maximum adjusted R^2 criterion used to estimate the PSC with as few predictors as possible. The best model is presented in Equation (5).

$$PSC = 0.57 Al_{ox} + 4.25 pH_w ; R^2 = 0.40 \quad (5)$$

This relationship accounted for 40% of the PSC variability across the soils studied and demonstrates the influence of Al_{ox} in soil reactions. The standard errors for Al_{ox} and pH_w were 0.14 and 0.56, respectively.

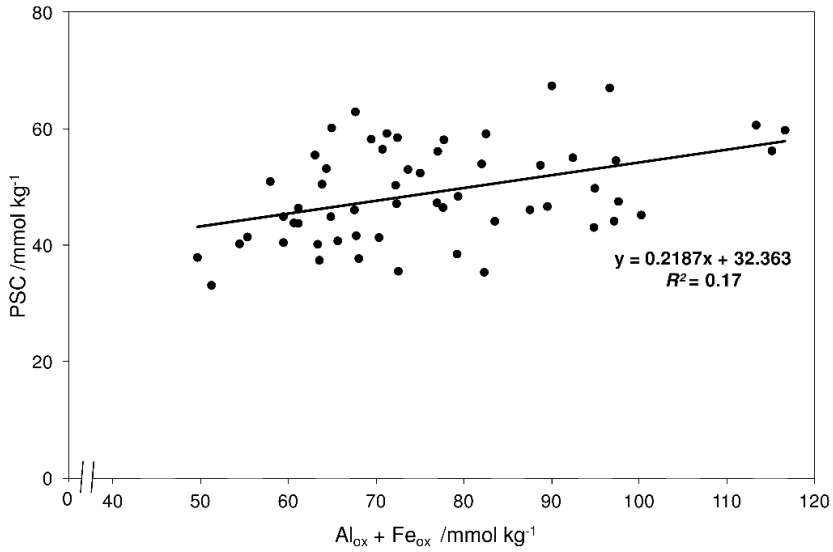


Figure 8-3 - Relationship between the sum of oxalate-extractable Al and Fe ($Al_{ox} + Fe_{ox}$) and measured phosphorus sorption capacity (PSC_m).

Tableau 8-3 - Pearson's correlation coefficients of P sorption and soil properties.

Variable	P _{ox}	Al _{ox}	Fe _{ox}	PSC _m	DPS _m	P _{AA-EDTA}	P _w	pH _w	pH _{KCl}	TOC	TN	CEC	Clay	Ca _{AA-EDTA}
P _{ox}	1													
Al _{ox}	-0.23	1												
Fe _{ox}	-0.08	0.60	1											
PSC _m	0.01	0.57	0.25	1										
DPS _m	0.78	-0.58	-0.20	-0.61	1									
P _{AA-EDTA}	0.78	-0.46	-0.29	0.02	0.60	1								
P _w	0.73	-0.33	-0.20	0.04	0.53	0.90	1							
pH _w	-0.21	0.41	0.05	0.45	-0.48	0.07	0.27	1						
pH _{KCl}	-0.18	0.37	0.09	0.43	-0.44	0.10	0.31	0.98	1					
TOC	0.18	-0.14	-0.26	-0.19	0.24	0.09	-0.05	-0.27	-0.34	1				
TN	0.21	0.08	0.00	0.04	0.11	0.13	0.21	0.16	0.10	0.51	1			
CEC	-0.24	0.49	0.15	0.55	-0.51	-0.10	-0.03	0.30	0.25	-0.05	0.22	1		
Clay	-0.57	0.34	0.11	0.30	-0.64	-0.39	-0.28	0.36	0.31	-0.03	0.14	0.52	1	
Ca _{AA-EDTA}	-0.21	0.14	0.06	0.21	-0.31	0.10	0.35	0.78	0.79	-0.31	0.20	0.33	0.44	1

Significant relationships at a 0.05 probability level are in bold type.

P_{ox} = oxalate-extractable P; Al_{ox} = oxalate-extractable Al; Fe_{ox} = oxalate-extractable Fe; PSC_m = measured phosphorus sorption capacity; DPS_m = measured degree of P saturation; P_{AA-EDTA} = available P; P_w = water-soluble P; pH_w = pH extracted in water; pH_{KCl} = pH extracted by KCl; TOC = Total Organic Carbon; CEC = cationic exchange capacity; Ca_{AA-EDTA} = available Ca.

4. Discussion

4.1. Which approach should be used for estimating P sorption?

Previously, PSC levels in Wallonia were estimated by Equation (1) with a theoretical α value of 0.5 (Houben *et al.*, 2011). However, the relevance of this equation for this specific region has not been assessed. Equation (1) was calibrated for acidic sandy soils, but the soils in our study sites were neutral or slightly calcareous (84% of our samples had $\text{pH}_w > 7.0$). The relationship between PSC measured in the laboratory by the one-point isotherm and the sum ($\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}$) (Figure 8-3) was significant, but the determination coefficient was small. The y-intercept was different from zero, indicating that this equation might not be adequate for the neutral agricultural soils of Wallonia, as shown by Ige *et al.* (2005) in Canada.

At the pH values observed in this study, the oxyhydroxides were near their point of zero charge (PZC). The published literature provides PZC values of 6.0 to 8.2 for Fe oxyhydroxides and > 9.5 for Al oxyhydroxides (Goldberg & Glaubig, 1987). For these pH ranges, the surface positive charge is relatively small, which limits the capacity of anion fixation by oxyhydroxides. Thus, in neutral soils, other models are required to predict PSC.

Values for Fe and Al can be combined or used as separate variables in the PSC assessment, as in Börling *et al.* (2001) or Maguire *et al.* (2001). We found that the Al_{ox} content in the soil was significantly correlated with PSC (Tableau 8-3) in contrast to the Fe_{ox} content. Walloon soils have larger Fe_{ox} than Al_{ox} contents ($\text{Al}_{\text{ox}} = 60\% \text{ Fe}_{\text{ox}}$ on average), as shown by Schadeck (1997) and Houben *et al.* (2011). However, per unit of surface area, poorly crystalline and amorphous Al hydroxides are more reactive than Fe hydroxides because their PZCs are larger. As a result, Al_{ox} has been cited as the main factor explaining P sorption and desorption in European soils (Hartikainen *et al.*, 2010).

Among the variables that were analysed in the current study, Al_{ox} and pH had the greatest significance ($P < 0.05$) for predicting PSC with a multivariate equation (Equation (5)). Similarly, Kleinman & Sharpley (2002) and Ige *et al.* (2005) showed that the ratio of P_{ox} and ($\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}$) was not appropriate for predicting PSC in neutral-to-alkaline soils. They recommended that soil saturation should be estimated on the basis of the P content determined by a Mehlich 3 extraction, and Ca and clay contents. In our study, the clay percentage was not a useful property to predict PSC. Moreover, PSC was better correlated with pH than with Ca_{EDTA} (Tableau 8-3), partly explained by the fact that the exchange capacity of Fe and Al oxides depends on pH (Goldberg & Glaubig, 1987). However, Ca and pH are often significantly correlated in Walloon soils (Genot *et al.*, 2009), because of the presence of carbonated parent materials or liming practices. The soils of Wallonia fall in the pH range where the Ca contribution to P fixation must be accounted for, but pH influences more properties than just Ca.

At this stage, PSC can be determined by laboratory soil tests or estimated with a regression equation (Equation (5)) (Figure 8-4). According to the available data, DPS can be estimated as:

$$DPS_m = \frac{P_{ox}}{PSC_m} \approx \frac{P_{ox}}{P_{ox} + 2.75P_{s,18h}} \approx \frac{P_{ox}}{0.57Al_{ox} + 4.25pH_{water}}, \quad (6)$$

where the first, second, and third parts of the equation correspond to the definition of DPS, the estimation of DPS by the short-term isotherm and the estimation of DPS by the multivariable regression model, respectively. The 95% confidence intervals of the regression coefficients were [0.54 ; 0.61] for Al_{ox} and [4.21 ; 4.29] for pH_w . The wavy lines in Equation (6) reflect the fact that the second and third parts of the equation are estimates of PSC and not actual measurements.

Beck *et al.* (2004) showed that different equations could be used to estimate PSC according to soil type and soil properties. In the current study, the regression coefficient was not improved when differentiating between soil types. However, to generalize the equation to other soils with different properties, the equation may need to be adapted.

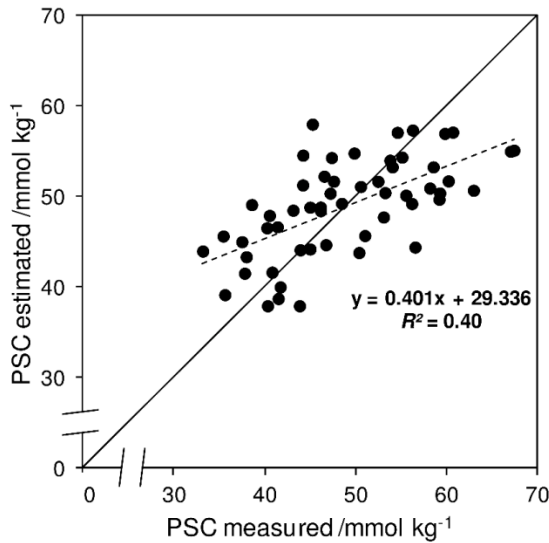


Figure 8-4 - Relationship between the phosphorus sorption capacity (PSC) measured by the one-point short-term isotherm and PSC estimated by Equation (5). The dotted line represents the regression line, and the straight line represents the 1:1 line.

4.2. Which relationship can be observed between DPS and classical indicators of fertility status and environmental risk?

Understanding the relationship of DPS with well-established indicators, such as the agronomic indicator $P_{AA-EDTA}$ and the environmental indicator P_w , is very important. Currently in Wallonia, $P_{AA-EDTA}$ is the only form of P that is routinely measured in agricultural soils for fertilizer recommendations. More than 300 000 field results measured in Wallonia since 1994 have been gathered in a centralized data-base, facilitating the periodic assessment of soil fertility status for the whole region (Genot *et al.*, 2009). In this context, it is important to determine how closely the values of the seldom-measured DPS are related to values of $P_{AA-EDTA}$.

The indicators P_{ox} and DPS reflect the P status of soil and are linked to other indicators of P availability. P_w represents the most readily available part of $P_{AA-EDTA}$ for plant uptake and runoff (Pote *et al.*, 1999; Khiari *et al.*, 2000). The significant relationships between P_{ox} and $P_{AA-EDTA}$ ($r = 0.78$) or P_w ($r = 0.73$) and between DPS_m and $P_{AA-EDTA}$ ($r = 0.60$) or P_w ($r = 0.53$) show that P_{ox} and DPS could be used as indicators of P bioavailability in the soil.

Although developed as an environmental indicator, DPS might also be useful as an agronomic indicator. Statistical analyses (Tableau 8-2) showed that the P status was clearly linked to agronomic practices. Particularly, P availability was increased in soils belonging to pig-breeding farms, as reflected in the $P_{AA-EDTA}/P_{ox}$ ratio (Figure 8-5). For a relevant interpretation of P availability in Wallonia on the basis of DPS, thresholds must be established. Fertility categories of $P_{AA-EDTA}$ content were defined in Wallonia according to a classification tree that relies on a combination of texture and pH_{KCl} (Genot *et al.*, 2007). These fertility categories are defined as very poor, poor, good, very good and excellent, based on historical field experiments in Wallonia and relationships between yields and soil tests. A correlation between fertility classes and DPS_m was observed (Figure 8-6). Good fertility corresponded to DPS_m range of 20.7 to 30.6% (lower and upper whiskers of the boxplot). Hence, according to the Walloon references, soils with DPS values more than about 30% should be considered as having very good to excellent potential fertility.

A relationship can be observed between DPS_m and P_w , which is also an environmental and agronomic indicator (Figure 8-7). According to P_w fertility categories from the Netherlands (a 'good' fertility corresponds to P_w range of 11 to 20 mg kg⁻¹) (Jordan-Meille *et al.*, 2012) and the regression curve between DPS_m and P_w (Figure 8-7), studied soils should be considered as presenting a good fertility when DPS_m is between 20 and 29%. Above this threshold, P_w content can be considered to be excessive and can engender environmental risk. The upper DPS threshold (29%) is consistent with the agronomic threshold established with $P_{AA-EDTA}$ fertility categories (30.6%, Figure 8-6) and with the range of 25–30% thresholds used in other countries. Thus, comparison with DPS and P_w showed that DPS is a potential indicator for determining the quality of pH-neutral soils in Wallonia.

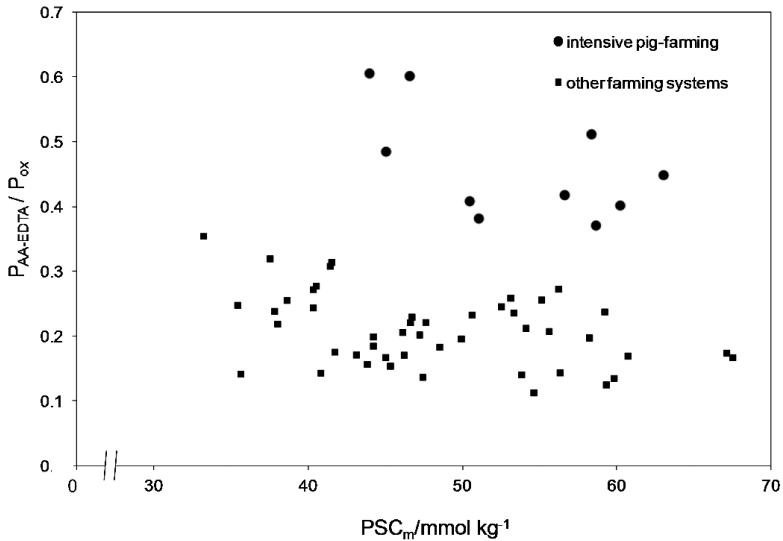


Figure 8-5 - Relationship between the measured P sorption capacity (PSC_m) and the ratio between available and oxalate-extractable phosphorus ($P_{AA-EDTA}/P_{ox}$) in the different farming systems.

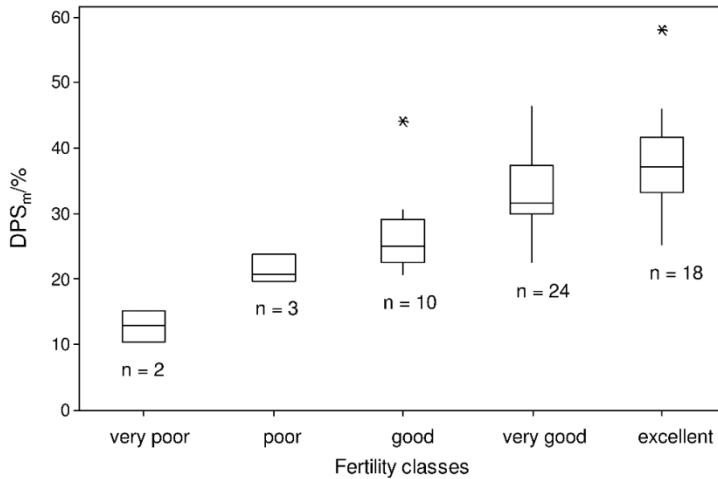


Figure 8-6 - Degree of phosphorus saturation (DPS_m) according to fertility classes in relation to soil phosphorus ($P_{AA-EDTA}$) contents and according to texture and $pHKCl$. The bottom and top lines of the box indicate the lower (25%) and the upper (75%) quartiles. The central line represents the median value. Whiskers correspond to the extent of the minimum and maximum data points within 1.5 box heights. Asterisks are outliers and n indicates the number of samples in each category.

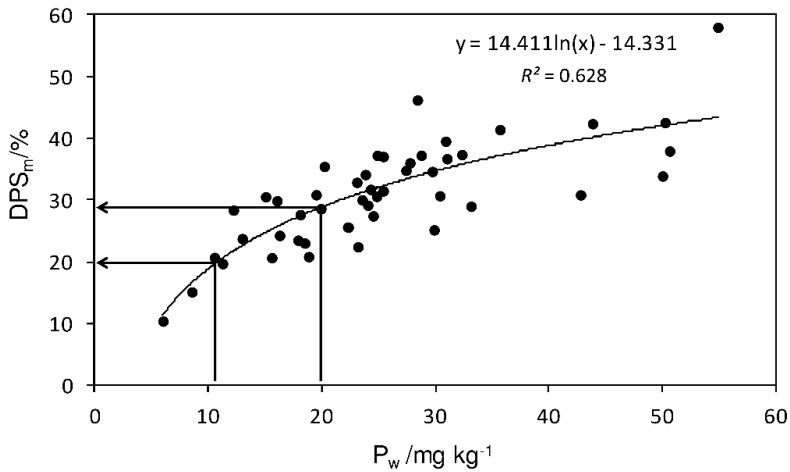


Figure 8-7 - Relationship between the degree of phosphorus saturation (DPS_m) and the concentration of water-soluble phosphorus (P_w). The pointers indicates P_w thresholds used in the study.

5. Conclusions

The DPS was initially developed in the Netherlands as an environmental indicator of soil quality in terms of risks of surface water contamination by P. Soil properties in Wallonia differ substantially from those in the Netherlands, with greater proportions of silt and clay particles and near-neutral pH. However, our study showed that DPS was still applicable if the commonly used model (Equations (1) and (2)) was modified.

We first investigated ways to measure and estimate the degree of P saturation of 57 representative soil samples. We found that (i) the α scale factor determined after measurement of PSC_m was closer to 0.6 than 0.5 (textural effect), (ii) PSC_m was correlated to Al_{ox} but not to Fe_{ox} and (iii) the multiple regression equation $PSC = aAl_{ox} + bP_{H_w}$ was better suited for estimating PSC in pH-neutral soils. When considering the relevance of DPS_m as an agro-environmental indicator, we found that the degree of P saturation was well correlated with both available P and P_w . Values of DPS_m in the range of 20–30% corresponded to adequate classes of soil fertility, and were large enough to avoid P deficiency with minimal risks of P loss to surface water.

6. Supporting Information

The following supporting information is available in the online version of this article:

Table S1. Further details of the soils sampled.

7. Acknowledgements

Funding for work was provided by the ‘Fonds pour la Formation à la Recherche dans l’Industrie et dans l’Agriculture’ (FRIA) of Belgium. We thank the technical staff of the laboratory for assistance with collecting, preparing and analysing samples. We also thank V. Planchon for statistical help and the farmers who allowed soil samples to be collected from their land. We also thank Jean-Claude Fardeau for constructive comments concerning the research and the manuscript editing.

8. References

- Bache, B.W. & Williams, E.G. 1971. A phosphate sorption index for soils. *Journal of Soil Science*, **22**, 289-301.
- Beauchemin, S. & Simard, R.R. 1999. Soil phosphorus saturation degree: Review of some indices and their suitability for P management in Québec, Canada. *Canadian Journal of Soil Science*, **79**, 615-625.
- Beck, M.A., Zelazny, L.W., Daniels, W.L. & Mullins, G.L. 2004. Using the Mehlich-1 extract to estimate soil phosphorus saturation for environmental risk assessment. *Soil Science Society of America Journal*, **68**, 1762-1771.
- Börling, K., Otabbong, E. & Barberis, E. 2001. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **59**, 39-46.
- Börling, K., Otabbong, E. & Barberis, E. 2004. Soil variables for predicting potential phosphorus release in Swedish noncalcareous soils. *Journal of Environmental Quality*, **33**, 99-106.
- Breeuwsmas, A., Reijerink, J.G.A. & Schoumans, O.F. 1995. Impact of manure on accumulation and leaching of phosphate in areas of intensive livestock farming. In: *Animal Waste and the Land Water Interface* (ed. K. Steele), pp. 239-251. Lewis-CRC, New York, USA.
- Casson, J.P., Bennett, D.R., Nolan, S.C., Olson, B.M. & Ontkean, G.R. 2006. Degree of phosphorus saturation thresholds in manure-amended soils of Alberta. *Journal of Environmental Quality*, **35**, 2212-2221.
- De Smet, J., Hofman, G., Van Meirvenne, M., Vanderdeelen, J. & Baert, L. 1996. Variability of the phosphate saturation degree of the sandy loam soils in West-Flanders, Belgium. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, **27**, 1875-1884.
- Genot, V., Colinet, G. & Bock, L. 2007. *La fertilité des sols en Région wallonne*. Dossier scientifique réalisé dans le cadre de l’élaboration du rapport analytique 2006 sur l’Etat de l’Environnement wallon. Report, 75p., Gembloux, Belgium:

Laboratoire de Géopédologie, Unité Sol-Ecologie-Territoire, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques.

Genot, V., Colinet, G., Brahy, V. & Bock, L. 2009. L'état de fertilité des terres agricoles et forestières en région wallonne (adapté du chapitre 4 - sol 1 de « L'État de l'Environnement Wallon 2006-2007 »). *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **13**, 121-138.

Genot, V., Colinet, G., Bock, L., Vanvyve, D., Reusen, Y. & Dardenne, P. 2011. Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **19**, 117-138.

Goldberg, S. & Glaubig, R.A. 1987. Effect of saturating cation, pH, and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*, **35**, 220-227.

Hartikainen, H., Rasa, K. & Withers, P.J.A. 2010. Phosphorus exchange properties of European soils and sediments derived from them. *European Journal of Soil Science*, **61**, 1033-1042.

Houben, D., Meunier, C., Pereira, B. & Sonnet, P. 2011. Predicting the degree of phosphorus saturation using the ammonium acetate-EDTA soil test. *Soil Use & Management*, **27**, 283-293.

Hughes, S., Reynolds, B., Bell, S.A. & Gardner, C. 2000. Simple phosphorus saturation index to estimate risk of dissolved P in runoff from arable soils. *Soil Use & Management*, **16**, 206-210.

Ige, D.V., Akinremi O.O. & Flaten, D.N. 2005. Environmental index for estimating the risk of phosphorus loss in calcareous soils of Manitoba. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 1944-1951.

Jordan-Meille, L., Recknagel, J., Csatho, P., Ehlert, P., Flisch, R., Fotyma, M., *et al.* 2012. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, interpretation, and fertilizer recommendations. *European Journal of Soil Science*, **28**, 419-435.

Khiari, L., Parent, L.E., Pellerin, A., Alimi, A.R.A., Tremblay, C., Simard, R.R. *et al.* 2000. An agri-environmental phosphorus saturation index for acid coarse-textured soils. *Journal of Environmental Quality*, **29**, 1561-1567.

Kleinman, P.J.A. & Sharpley, A.N. 2002. Estimating phosphorus sorption saturation from Mehlich-3 data. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, **33**, 1825-1839.

Koopmans, G.F., Chardon, W.J., Dolfing, J., Oenema, O., Van der Meer, P. & Van Riemsdijk, W.H. 2003. Wet chemical and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis of phosphorus speciation in a sandy soil receiving long-term fertilizer or animal manure applications. *Journal of Environmental Quality*, **32**, 287-295.

Lakanen, E. & Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agralia Fennica*, **123**, 223-232.

Legrain, X., Demarcin, P., Colinet, G. & Bock, L. 2011. Cartographie des sols en Belgique: aperçu historique et présentation des travaux actuels de valorisation et de révision de la Carte Numérique des Sols de Wallonie. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **15** (S2), 647-656.

Leinweber, P., Lünsmann, F. & Eckhardt, K.-U. 1997. Phosphorus sorption capacities and saturation of soils in two regions with different livestock densities in northwest Germany. *Soil Use and Management*, **13**, 82-89.

Leinweber, P., Meissner, R., Eckhardt, K.U. & Seeger, J. 1999. Management effects on forms of phosphorus in soil and leaching losses. *European Journal of Soil Science*, **50**, 413-424.

Lookman, R., Vandeweert, N., Merckx, R. & Vlassak, K. 1995. Geostatistical assessment of the regional distribution of phosphate sorption capacity parameters (Fe_{ox} and Al_{ox}) in northern Belgium. *Geoderma*, **66**, 285-296.

Maguire, R.O., Foy, R.H., Bailey, J.S. & Sims, J.T. 2001. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. *European Journal of Soil Science*, **52**, 479-487.

Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **15**, 1409-1416.

Mozaffari, M. & Sims, J.T. 1994. Phosphorus availability and sorption in an Atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Science*, **157**, 97-107.

Murphy, J. & Riley, J.R. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, **27**, 31-36.

Nair, V.D., Portier, K.M., Graetz, D.A. & Walker, M. L. 2004. An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. *Journal of Environmental Quality*, **33**, 107-113.

Pautler, M.C. & Sims, J.T. 2000. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. *Soil Science Society of America Journal*, **64**, 765-773.

Pote, D.H., Daniel, T.C., Nichols, D.J., Sharpley, A.N., Moore, Jr., P.A., Miller, D.M. *et al.* 1999. Relationship between phosphorus levels in three Ultisols and phosphorus concentrations in runoff. *Journal of Environmental Quality*, **28**, 170-175.

Renneson, M., Dufey, J., Legrain, X., Genot, V., Bock, L. & Colinet, G. 2013. Relationships between the P status of surface and deep horizons of agricultural soils under various cropping systems and for different soil types: A case study in Belgium. *Soil Use & Management*, **29**, 94-102.

Schadeck, N. 1997. Rétention et mobilisation du phosphore dans les sols agricoles de Belgique. Application particulière aux zones humides. Doctoral dissertation, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-neuve, Belgium.

Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der eisenoxide des boden durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, **105**, 194-202.

Sharpley, A.N. 1996. Availability of residual phosphorus in manured soils. *Soil Science Society of America Journal*, **60**, 1459-1466.

Sissingh, H.A. 1971. Analytical technique of the Pw method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant & Soil*, **34**, 483-486.

Van der Zee, S.E.A.T.M. & Van Riemsdijk, W.H. 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *Journal of Environmental Quality*, **17**, 35-41.

Van der Zee, S.E.A.T.M., Nederlof, M.M., Van Riemsdijk, W.H. & de Haan, F.A.M. 1988. Spatial variability of phosphate adsorption parameters. *Journal of Environmental Quality*, **17**, 682-688.

Yan, X., Wang, D., Zhang, H., Zhang, G. & Wei, Z. 2013. Organic amendments affect phosphorus sorption characteristics in a paddy soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **175**, 47-53.

9.

Discussion générale

Bien qu'étudié depuis de nombreuses années, le P ne nous a pourtant pas encore livré tous ses secrets. Or, les ressources naturelles en engrais phosphatés minéraux sont limitées dans le temps. En effet, les gisements de roches phosphatées actuellement exploitées pourraient être épuisés d'ici 2030 selon les scénarios les plus pessimistes (Cordell *et al.*, 2009) et d'ici 300-400 ans pour les plus optimistes (Carpenter *et al.*, 2011). Cette limitation a pour effet d'engendrer une augmentation du prix des engrais minéraux phosphatés et par conséquent, une diminution de leur consommation. En Wallonie, la réduction des apports de P minéral entre 1995 et 2012 est estimée à 72% (ICEW, 2014). Le recyclage des produits résiduels organiques (PRO) ne permet pas, actuellement, de compenser la baisse tendancielle des apports minéraux. Ces diminutions suscitent des interrogations quant à la durabilité de ces pratiques et met en exergue le rôle potentiellement important à jouer pour les engrais organiques et le recyclage de biomasses dans le maintien de la fertilité chimique des sols. A contrario, dans certaines régions, les apports de P organique peuvent être importants et engendrer des surplus de P dans les sols.

Malgré le fait que de nombreux scientifiques travaillent sur ces problématiques à travers le monde, le constat a été fait qu'il est parfois difficile de pouvoir extrapoler les résultats à la situation pédologique wallonne. Il est donc primordial de comprendre le milieu nous entourant et la complexité des sols wallons.

Il est illusoire de croire que le P a un comportement similaire partout en Wallonie et que sa gestion peut être globale. En fonction des régions, il est possible de rencontrer des contextes géopédologiques et des modes d'agriculture très différents qui auront notamment comme conséquence un comportement très varié du P. Une caractérisation des sols de Wallonie sur base d'une étude des matériaux parentaux a ainsi été réalisée (stratification du paysage en unités physiques puis détermination des matériaux parentaux et des sols dominants) (Legrain *et al.*, 2011). Cette base de données pédologiques est une référence pour de nombreuses thématiques. Son analyse a permis d'établir des groupes de sols présentant des comportements comparables vis-à-vis du P et de facto de mieux comprendre les différences observées entre les régions.

En moyenne, le P disponible ($P_{AA-EDTA}$) représente 9% du P total présent dans le sol. Cependant, de grandes disparités ont pu être observées entre les différentes régions et même plus spécifiquement entre les différents matériaux parentaux. Le comportement du P dans le sol est clairement dépendant du pouvoir tampon du sol, c'est-à-dire à la fois de la teneur en oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, de la quantité d'argile ou encore du pH du sol. Ces caractéristiques expliquent clairement les différences dans la dynamique du P observées dans les sols wallons. C'est pourquoi la gestion du P doit être réfléchi par groupe de sols cohérents et non de manière globale sur l'entièreté du territoire. Actuellement, les questions agronomiques sont généralement traitées par région agricole. Or, le comportement du P dépend autant de la gestion de la fertilisation et donc des régions agricoles que des caractéristiques du sol et du fond géochimique. Il est donc important de rationaliser la gestion des éléments nutritifs à une autre échelle que celle des régions agricoles.

L'étude du P dans les sols se fait actuellement systématiquement par la mesure du $P_{AA-EDTA}$, c'est-à-dire le P considéré comme disponible pour les plantes durant une saison culturale. Cela se justifie parfaitement dans le cadre de l'étude de la fertilité des sols mais beaucoup moins si l'objectif est de quantifier les réserves de P dans les sols et de connaître dès lors les risques de perte par érosion. Or, la teneur en P total n'est généralement pas connue et est difficilement mesurable en routine dans les laboratoires du fait de la complexité de son analyse. Par contre, elle pourrait être estimée sur base d'autres paramètres et des groupes de sols définis préalablement. En effet, une signature importante du fond géochimique peut être observée sur les teneurs en P total. Celles-ci sont en grande partie expliquées par les teneurs en Al et en Fe du sol ainsi que le pourcentage d'argile, c'est-à-dire les éléments déterminant la capacité de fixation du P du sol. A l'aide de modèles de régression empiriques ou mécanistiques, il est possible d'estimer le P_{tot} sur base des groupes de sols définis pour le territoire wallon. Cette réflexion pourrait être approfondie afin de réaliser des cartes des teneurs en P total sur base notamment des données de la base de données de REQUASUD. Cela permettrait notamment d'améliorer les modèles de prédiction des pertes par érosion, utilisant actuellement le $P_{AA-EDTA}$ alors qu'ils ont été calibrés sur base du P_{tot} .

La caractérisation des matériaux parentaux a également permis d'observer des valeurs très élevées en $P_{AA-EDTA}$ dans certaines régions (régions limoneuse et sablo-limoneuse), à l'inverse d'autres régions où les sols en sont dépourvus (Ardenne). Cette situation n'est pas sans faire penser à celle observée en Flandre ou en France avec la problématique des lisiers de porcs. En Wallonie, la région de Comines-Warneton est clairement touchée par cette même problématique des sols saturés en P. Il convient donc de mettre en place de règles et de législations spécifiques dans certains cas. La qualité des eaux de surface en Wallonie étant globalement assez bonne, pour les teneurs en P du moins, il n'est probablement pas nécessaire d'agir spécifiquement pour cet élément à l'heure actuelle. Cependant, dans certaines zones, des réflexions devraient être menées pour les années à venir. Bien qu'une législation sur l'azote soit déjà d'application en RW, elle ne présage en rien les apports de P pouvant être appliqués sur les parcelles agricoles, notamment via les apports organiques.

Cependant, au vu des valeurs observées au quotidien dans les laboratoires provinciaux d'analyse de terre du réseau REQUASUD, le pourcentage de sols présentant des teneurs très élevées décroît ces dernières années, même en région limoneuse. La dernière carte de l'état des sols de REQUASUD (Genot *et al.*, 2008) faisait déjà mention d'une diminution des teneurs en P dans le Condroz, en Fagne et en Famenne. En outre, les seuils d'interprétation ont été revus à la baisse dans les laboratoires il y a de cela quelques années. Il en résulte que même en zones de grandes cultures, de plus en plus de parcelles présentent des teneurs considérées comme carencées. Ces observations laissent craindre des cas de carence pouvant impacter le rendement. Ainsi, il a été décidé d'un commun accord entre les différents laboratoires de revoir la valeur pivot, c'est-à-dire la valeur à atteindre au

niveau du redressement. Cette valeur utilisée pour calculer l'offre du sol correspondait auparavant à la limite entre la classe de teneur considérée comme basse et celle considérée comme bonne. La difficulté avec cette valeur était qu'on ne conseillait pas ou peu d'apport pour les parcelles dont la valeur analytique était à la limite d'être basse. Au bout de 3 ou 5 ans de cultures, des carences peuvent apparaître. Il a donc été décidé de remonter cette valeur pivot au centre de la classe considérée comme bonne afin de maintenir les sols de Wallonie en bon état de fertilité et de ne pas attendre d'être dans la classe basse pour conseiller un léger redressement du niveau du sol.

Il est difficile de disposer de valeurs de référence utilisables pour le conseil agronomique. Un des seuls moyens existants est l'étude de parcelles d'essai de longue durée. Or, ces dispositifs sont rares et souvent abandonnés après quelques années. Le CRA-W dispose d'un essai sur les doses de P minéral et un second visant à voir l'effet du type d'apport (minéral ou organique) à dose constante. Ces 2 dispositifs sont en place depuis maintenant plus de 40 ans. Il s'agit d'un des rares sites existants en Wallonie, trop peu valorisé.

Le premier dispositif permet d'observer l'effet à long terme de différents modes de gestion de la fertilisation phosphatée, notamment l'absence d'apport de P. Trois modes de gestion ont été testés : aucun apport de P (P0), un apport normal de P (P1) et un apport double de P (P2). Un suivi dans le temps de la teneur en P extrait à l'acétate-lactate a été réalisé (Figure 9-1). Il a permis de montrer une décroissance dans le cas d'un apport normal car le sol était particulièrement bien pourvu en P au début de l'expérimentation. La décroissance est par contre plus importante pour les sols n'ayant pas reçu de P depuis plus de 40 ans. Bien que nous ne disposions pas d'un suivi des teneurs en $P_{AA-EDTA}$, indicateur utilisé en routine en Wallonie, il est possible de faire un état des lieux comparatif. Les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ obtenues dans les parcelles ayant reçu un apport de P correspondant aux exportations (P1) correspondent à la classe considérée comme bonne. L'interprétation utilisée pour les sols limoneux semble donc tout à fait appropriée.

Les parcelles d'essai n'ont pas permis d'observer de différence significative de rendement avant une vingtaine d'années, étant donné le niveau initial en P élevé. Actuellement, les différences de rendements sont de l'ordre de 7% en moyenne pour les parcelles sur lesquelles l'impasse est réalisée par rapport à la parcelle où une fertilisation normale (P1) est réalisée. Dans le cas d'un apport excessif de P, un gain de 2% en moyenne est observé par rapport à la fertilisation témoin. Cependant, ces valeurs peuvent varier d'une année à l'autre en fonction des cultures et des conditions climatiques.

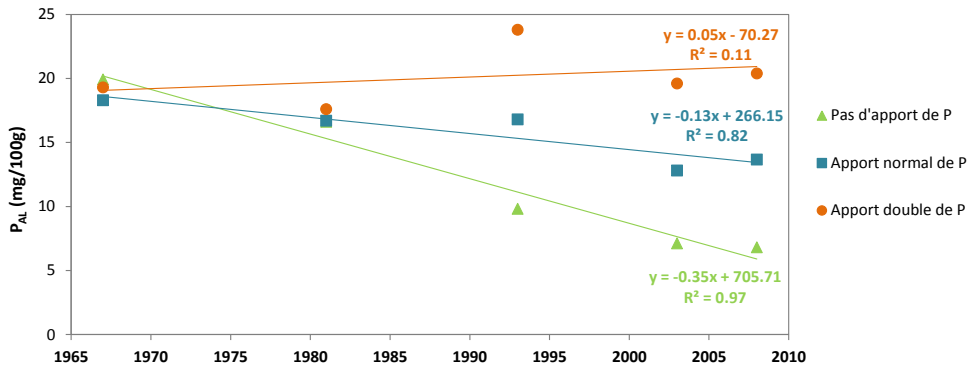


Figure 9-1 - Evolution des teneurs en P_{AL} dans les parcelles d'essai de longue durée du CRA-W.

Au vu du prix des engrais phosphatés, la question de la nécessité des apports doit être réfléchié tant d'un point de vue des teneurs du sol, que des rendements attendus. Il est en effet parfois acceptable de diminuer légèrement les teneurs du sol et les rendements si d'un point de vue économique la situation est rentable. Le suivi des rendements des parcelles d'essais de longue durée du CRA-W a permis d'observer une diminution moyenne de 7% pour les parcelles n'ayant plus reçu de P depuis plus de 40 ans. D'un point de vue financier, cette perte de rendement n'est pas compensée par le gain en engrais réalisé, excepté les années de faibles revenus où les différences de rendement ne sont que peu marquées. Ainsi, en moyenne, l'**impasse** en P n'est pas profitable d'un point de vue financier. A contrario, il n'est financièrement pas intéressant d'apporter une dose supérieure de P à celle basée sur les exportations par les cultures.

Les conseils de fumure en P doivent être basés sur les exportations par les cultures et l'impasse ne peut être conseillée que ponctuellement lorsque les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ du sol sont suffisantes ou que les apports extérieurs en P (apports organiques notamment) sont suffisants.

Bien que l'effet de l'impasse sur les teneurs en P du sol et les rendements ne se remarque qu'après plusieurs années dans les sols riches, il est à craindre que le niveau en P soit plus difficile à remonter par la suite. Les essais de courtes durées ont notamment permis de montrer que les apports organiques avaient un effet moindre dans les sols carencés. Des essais de plus longue durée sont en cours au CRA-W pour tester l'effet d'un apport de P « normal » sur des parcelles carencées et l'évolution de remontée des valeurs du sol. Il est primordial de maintenir un suivi régulier de ce type d'expérimentation pour comprendre comment remédier à des carences importantes. Ce cas de figure risque en effet de se poser de manière plus régulière à l'avenir.

Etant donné l'augmentation importante du prix des engrais ces dernières années, les **engrais organiques** présentent de plus en plus d'intérêt dans la gestion du P. En dehors des engrais minéraux et résidus de culture, une part importante des

flux de P vient du recyclage des effluents d'élevage et autres fertilisants organiques (biodigestats, composts, boues de station d'épuration, ...). Or, ces apports sont encore souvent négligés dans les conseils de fumure phosphatés.

Mais peut-on considérer les engrais organiques comme équivalents aux engrais minéraux ? Il est encore souvent ancré dans les esprits que les engrais organiques sont moins efficaces que les engrais minéraux, notamment par le fait que depuis de nombreuses années, des coefficients d'utilisation inférieurs à 1 sont utilisés pour la plupart des engrais organiques. Mais est-ce vraiment le cas en pratique ? Pour répondre à cette question, 2 expérimentations ont été réalisées dans le cadre de la thèse.

L'effet à court terme (120 jours) de l'apport de P sous forme d'engrais organique et minéral a été suivi en conditions contrôlées. Cette expérimentation a permis de montrer que le fumier de bovin était aussi efficace au niveau de la libération du P qu'un engrais minéral, à condition que les teneurs du sol soient correctes au départ. L'intérêt des engrais organiques passe notamment par une augmentation du pH du sol généralement favorable à la disponibilité du P. De plus, ce type d'apport présente l'avantage d'améliorer également le taux de carbone du sol, élément souvent limitant dans les sols limoneux.

Cet effet bénéfique des apports organiques a été confirmé à long terme au sein des parcelles d'essais de longue durée du Long Tour du CRA-W (Buyse *et al.*, 2013) où différents types d'apports organiques ont été étudiés depuis plus de 40 ans. Bien que les teneurs en P total apportées sur les différentes parcelles soient similaires, la disponibilité du P dans le sol après plus de 40 ans est très différente d'une modalité à l'autre (figure 9-3). Les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ sont plus importantes dans les sols ayant reçu du P sous forme d'apport organique (fumier et lisier) que sous forme minérale (aucune restitution de MO). Les apports de P sous forme de fumier sont la modalité permettant d'atteindre les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ les plus élevées. Ces différences se marquent également sur les teneurs en P total et minéral mais pas sur les teneurs en P_{org} (figure 9-2). Ces essais de longue durée confirment donc les tendances observées lors des essais à court terme réalisés par incubation. Les apports organiques doivent donc être privilégiés au maximum, principalement dans les sols limoneux où les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ sont les plus faibles et où les teneurs en C sont généralement très faibles.

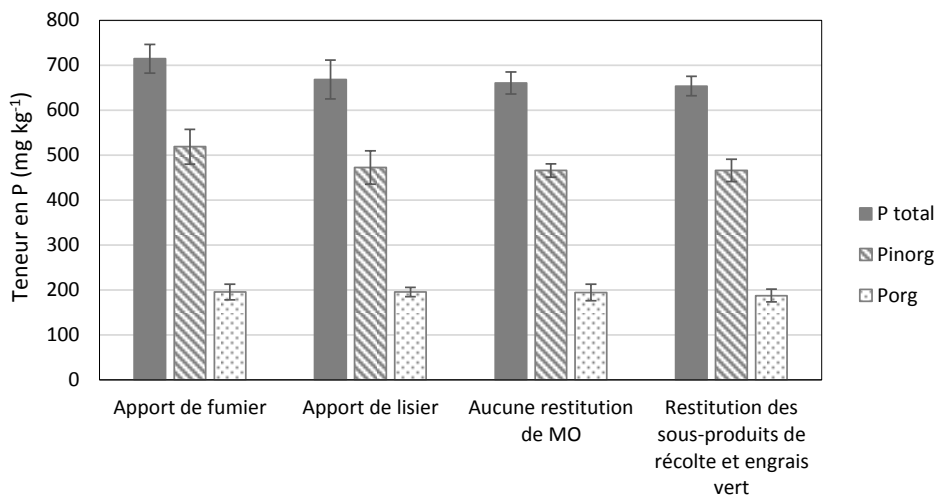


Figure 9-2 - Teneurs en P_{tot} , P_{inorg} et P_{org} dans les parcelles d'essais de longue durée du CRA-W ayant reçues des apports équivalents de P sous forme organique et minérale.

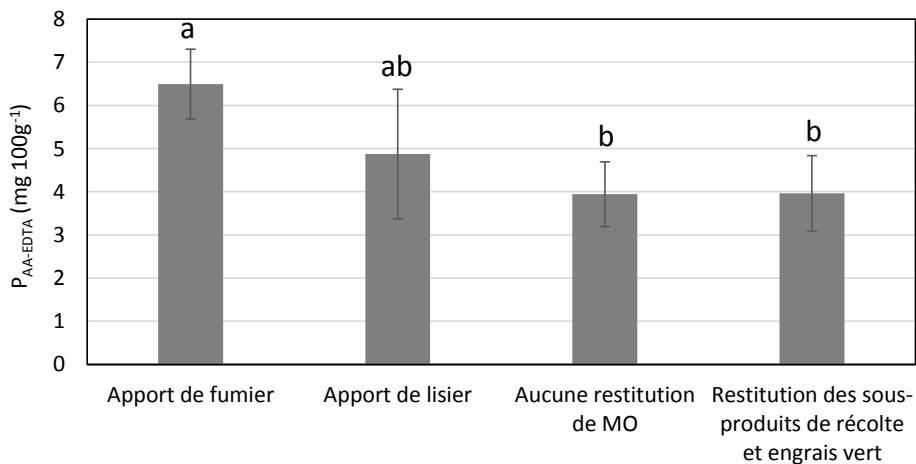


Figure 9-3 - Teneurs en $P_{\text{AA-EDTA}}$ dans les parcelles d'essais de longue durée du CRA-W ayant reçues des apports équivalents de P sous forme organique et minérale.

Ainsi, 2 expérimentations de la thèse (effet à court terme des engrais organiques et minéraux et étude des parcelles d'essai de longue durée du CRA-W) ont permis de remettre en question ces coefficients d'équivalence. Ceux-ci ont d'ailleurs été revus en collaboration avec Protect'eau afin de correspondre aux résultats des 2 expérimentations. Il a été décidé d'utiliser des coefficients de 1 pour tous les engrais organiques, à condition que les teneurs du sol soient considérées comme correctes.

Il est également important de sensibiliser les utilisateurs à la fois à la nécessité de maintenir le pH du sol pour maintenir la disponibilité du P et à l'importance des teneurs en P des engrais organiques. Des tableaux reprenant les valeurs moyennes en éléments minéraux des différents engrais organiques existent et sont régulièrement mis à jour par REQUASUD. Ces teneurs ne sont cependant que des ordres de grandeur et restent très variables. De plus, les apports par les engrais organiques ne sont pas toujours pris en compte dans le conseil de fumure phosphatée. Il est donc important d'insister sur la nécessité de prendre en compte ces engrais au même titre que les engrais minéraux dans les conseils agronomiques.

Cependant, le problème est généralement plus complexe. Les matières organiques ne sont pas réparties uniformément sur l'ensemble du territoire et certaines régions sont clairement carencées. Pour rappel, les teneurs en $P_{AA-EDTA}$ sont très élevées au nord-ouest de la Wallonie et faibles en Ardenne (Genot *et al.*, 2008). Le transport des matières organiques est fortement réglementé et a un coût pouvant être important. En effet, les zones où ces effluents sont nécessaires ne correspondent pas à celles où ils sont produits, l'absence de transport de ces matières est donc un réel frein à leur utilisation. Des réflexions doivent être menées à ce sujet, notamment avec les organes rédigeant les législations. Ces réflexions doivent également être suprarégionales. La limite entre la Flandre et la Wallonie ne devrait pas être limitante, notamment pour les zones frontalières.

Vu le coût important du transport des matières organiques, des techniques de séparation de phase ont vu le jour. La phase liquide, riche en N et en potassium, est généralement difficile à transporter. Par contre, la phase solide, riche en P et en carbone, pourrait être plus facilement transportée dans des régions où la problématique du P et de la matière organique sont observées.

D'autres techniques comme l'incinération en biochar à l'aide de four ou par pyrolyse sont en cours de développement en vue de concentrer le P. Ces traitements ont cependant un coût important et engendrent des pertes de carbone et d'azote, éléments pourtant très importants pour les cultures. Des études plus approfondies vont devoir être menées pour caractériser ces nouvelles sources de P et leur efficacité à plus ou moins long terme.

La question du P est souvent abordée dans l'actualité flamande pour des problèmes de lessivage et de pollution des nappes phréatiques. Ce problème touchant fortement les sols flamands acides et sableux est actuellement limité en Wallonie. Les études actuelles montrent que les pertes en P en Wallonie sont principalement dues à l'érosion et au ruissellement (État de l'environnement wallon, 2007).

Afin de vérifier cette absence de lessivage, notamment dans les sols limoneux, une étude de la teneur en P en profondeur a été réalisée dans les parcelles d'essai PK du CRA-W et dans un sol forestier de référence (sous couvert forestier depuis plus de 2 siècles) (Figure 9-4). Au-delà de l'horizon de labour (30 cm), les teneurs en P total des parcelles ayant reçu un apport excessif de P depuis plus de 40 ans sont similaires aux teneurs des parcelles n'ayant pas reçu de P. Le P a donc clairement tendance à

ne pas se lessiver en profondeur et à s'accumuler dans l'horizon de surface. Les teneurs en profondeur des essais de longue durée sont clairement cohérentes avec celles observées dans un sol limoneux sous couvert forestier n'ayant jamais reçu d'apport de P. Ces dernières teneurs sont considérées comme les valeurs de référence correspondant au fond géochimique. L'hypothèse généralement faite d'une absence de lessivage en Wallonie est donc corroborée par cette étude réalisée dans des sols pourtant connus pour leur sensibilité à ce phénomène.

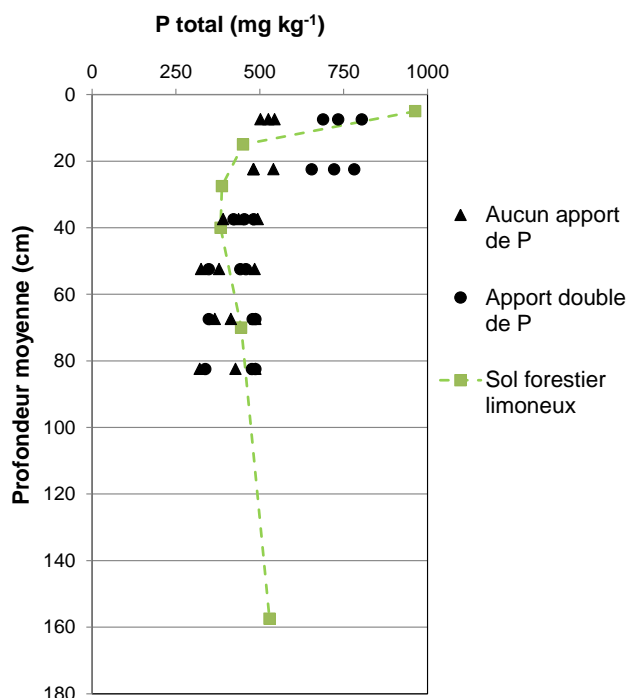


Figure 9-4 - Evolution des teneurs en P total avec la profondeur en fonction des apports en comparaison avec un sol forestier.

Le déplacement des ions PO_4 se fait dans le sol sur une distance de l'ordre du millimètre. On comprend donc facilement l'importance du système racinaire de la plante et le rôle que peuvent jouer les mycorhizes dans le prélèvement de cet élément. De même, le contenu en P du sol et son passé cultural jouent un rôle majeur dans la nutrition des plantes. Il est donc important de se baser sur les analyses de sol pour connaître cette teneur susceptible d'être disponible pour les plantes.

Les indicateurs permettant de caractériser l'état du P dans les sols sont nombreux. Le plus couramment utilisé en Wallonie est bien sûr le $\text{P}_{\text{AA-EDTA}}$ considéré comme indicateur agronomique pour nos sols. Parmi tous ces indicateurs, certains spécifiques peuvent être utilisés pour caractériser le risque environnemental lié au P, c'est notamment le cas du taux de saturation en P. Cet indicateur développé initialement aux Pays-Bas pourrait être utilisé en Wallonie, moyennant une adaptation de l'équation de calcul (Renneson *et al.*, 2015). Cependant, il a été

démonstré que cet indicateur était bien corrélé au $P_{AA-EDTA}$ mesuré en routine dans les sols wallons. Ce dernier semble donc adéquat pour estimer, outre la valeur agronomique d'un sol, les risques de pertes par lessivage, ruissellement et érosion. L'indicateur utilisé en routine actuellement, $P_{AA-EDTA}$, présente donc à la fois un intérêt agronomique et environnemental. Mais est-ce le cas des autres indicateurs ? Quelles évolutions peut-on attendre dans les prochaines années à ce niveau ? Il est difficile de répondre à cette question car la réponse est à la fois fonction de l'évolution des recherches scientifiques mais également des législations à venir. La légitimité d'un extractif ne repose généralement que sur le fait que l'on peut le corréler avec des grandeurs liées à la nutrition de la culture tel que le rendement ou la quantité de minéraux extraites ou sa mise en place dans un contexte législatif.

L'analyse des parcelles d'essai de longue durée du CRA-W a permis d'établir des relations entre les différents indicateurs mesurés dans les sols et les rendements des cultures (Tableau 9-1). Il est à noter qu'aucun indicateur spécifique ne sort du lot vis-à-vis de sa relation avec les rendements. Les coefficients de régression (R^2) varient de 43 à 57%. De manière générale, la relation entre les teneurs en P et les rendements est plutôt logarithmique ou du second degré, avec un palier de rendement. Aucun indicateur ne se distingue clairement des autres, ils permettent en effet tous de discriminer les modes de gestion du P. Seul le P_{org} ne semble pas être déterminant pour les rendements des cultures. Ces résultats ont été corroborés par l'analyse en composantes principales (Figure 9-5) qui illustre les fortes corrélations existant entre les différents paramètres. Ce type d'étude devrait cependant être étendu à d'autres contextes géopédoclimatiques afin de confirmer la pertinence du $P_{AA-EDTA}$. Cependant, les parcelles d'essai où l'on dispose de l'ensemble des rendements au cours des ans de ce type sont assez rares mais pourraient être obtenus via des collaborations avec des groupes de recherche.

Tableau 9-1 - Relation entre les différents indicateurs du phosphore et les rendements.

Formes du P	Méthodes d'analyse	R ² (Régression linéaire)	R ² (régression logarithmique ou au second degré)
P _{tot}	Attaque triacide (NF X 31-147)	0,48	0,53
P _{inorg}	H ₂ SO ₄	0,43	0,50
P _{org}	P _{tot} - P _{inorg}	0,02	0,06
P _{AA-EDTA}	Acétate d'ammonium + EDTA (Lakanen & Erviö, 1971)	0,44	0,54
P soluble à l'eau (P _{eau})	Sissingh (1971)	0,48	0,57
P _{ox}	Oxalate d'ammonium 0,2M + acide oxalique	0,52	0,56
TSP	0,2M ; 1:20 ; 2h	0,51	0,53

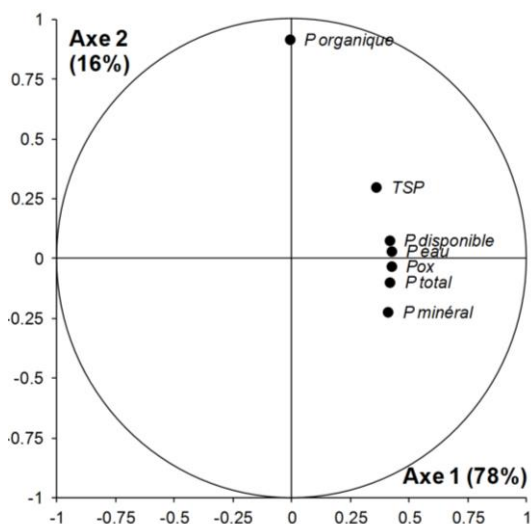


Figure 9-5 - Représentation des différents indicateurs dans le premier plan factoriel. Données issues des analyses des parcelles d'essai de longue durée du CRA-W.

Les problèmes d'érosion touchent généralement les sols de grandes cultures riches en P. Cependant, la solution est à la fois de diminuer les teneurs en P mais aussi de diminuer l'érosion en jouant sur le travail du sol, le taux de MO en créant des obstacles au passage de l'eau. Il s'agit donc d'une réflexion globale sur nos systèmes

de culture et pas seulement sur le P qui est un élément parmi d'autres. Les niveaux de P ne peuvent en effet diminuer excessivement au risque de perdre la fertilité de nos sols.

L'amélioration des eaux de surface passe bien sûr par une gestion raisonnée des sols agricoles et de la fertilisation mais aussi et surtout par une gestion optimale des eaux usées. De nombreuses stations d'épuration ne sont pas encore équipées de systèmes de déphosphatation car la loi ne l'impose pas. Le traitement tertiaire n'est obligatoire que dans les stations d'épuration de plus de 10.000 équivalents habitants. Toutefois, certains organismes équipent d'office leurs stations afin de traiter les nitrates et les phosphates, quelque soit leur capacité. De plus, de nombreuses habitations ne sont pas encore raccordées aux systèmes d'égouttage, que ce soit par ignorance ou volontairement. Le code de l'Eau (Article D395) oblige le propriétaire à se raccorder au réseau d'égouttage si celui est existant. Si celui-ci n'existe pas encore, des prérogatives censées limiter l'impact des eaux usées sur les cours d'eau sont toutefois d'application. Des efforts doivent être faits à tous les niveaux pour améliorer la qualité de nos eaux de surface.

10.

Conclusion générale et perspectives

La thèse a permis à la fois (i) de caractériser le comportement du P dans les sols de Wallonie et d'étudier l'impact d'apports organiques et minéraux à court et à long terme sur ces sols mais aussi (ii) d'évaluer les indicateurs agronomiques et environnementaux les plus pertinents pour ces sols.

Une première phase de caractérisation des principaux sols de Wallonie a permis de mettre en évidence la signature des différents matériaux parentaux concernant le comportement du P. Pour ce faire, une sélection des principaux matériaux parentaux rencontrés en Wallonie a été réalisée et échantillonnée dans l'horizon de surface et en profondeur. En vue d'une gestion raisonnée du P, des groupes de sols avec des comportements comparables ont pu être définis. Cette étude a également permis de différencier l'influence du fond géochimique et des pratiques agricoles sur les stocks de P rencontrés. Il a été démontré que les pratiques agricoles avaient uniquement une influence sur les teneurs observées dans l'horizon de surface contrairement aux matériaux parentaux qui influencent les teneurs tant en surface qu'en profondeur. Des facteurs d'enrichissement ont ainsi pu être définis pour les différents matériaux parentaux.

Le P_{tot} est un paramètre très rarement analysé. Or, il représente les stocks de P du sol et indirectement le P susceptible d'être perdu par érosion. Afin de le déterminer plus facilement, des équations de prédiction empiriques et mécanistiques ont été définies globalement et par groupe de sol. Bien que nécessitant d'avantage de données de calibration, ces équations sont prometteuses et permettraient d'améliorer les modèles d'estimation de l'érosion.

Les apports organiques représentent une source de P de plus en plus importante, notamment pour remédier au manque de ressources minérales limitées dans le temps. Des essais à court terme et à long terme ont été menés afin d'estimer le potentiel de ces matières dans le renouvellement du P disponible dans le sol. Les résultats mettent clairement en évidence une efficacité équivalente voire supérieure des apports de matière organique par rapport aux engrais minéraux, à condition que le sol soit suffisamment pourvu en P initialement. Cette efficacité équivalente se marque déjà après 90 jours dans des conditions de minéralisation idéales.

Enfin, plusieurs études ont été menées pour comprendre la pertinence des différents indicateurs du P du sol. Les méthodes de dosage du P dans les sols sont nombreuses à travers le monde et ne sont pas toujours comparables entre elles. Une synthèse bibliographique a été réalisée afin de comprendre les différents groupes d'indicateurs existants et leurs intérêts respectifs. La méthode utilisée en routine en Wallonie ($P_{\text{AA-EDTA}}$) présente un ratio avantages/inconvénients assez intéressant et les différentes analyses réalisées dans le cadre de la thèse ont permis de montrer qu'il présentait un intérêt tant agronomique qu'environnemental. Toutefois, l'intérêt d'un indicateur agronomique vient principalement de sa relation avec des paramètres liés à la croissance des plantes comme le rendement, et l'existence de seuils d'interprétation pertinents et adaptés au contexte géopédoclimatique. Le $P_{\text{AA-EDTA}}$ répond à ces critères et semble donc adéquat au contexte wallon. Les résultats ont permis de montrer que les seuils en vigueur actuellement sont tout à fait cohérents avec les valeurs observées dans des parcelles normalement pourvues en P.

Bien que spécifique au contexte wallon, la plupart des conclusions de cette thèse peuvent être étendues à d'autres contextes.

Cependant, la question de la caractérisation du phosphore dans les sols est loin d'être complètement résolue. La thèse a permis de mettre en évidence une série de perspectives loin d'être exhaustives.

Outre les différentes perspectives, on peut notamment citer l'importance de caractériser les nouveaux types d'apports organiques émergeant sur les marchés mondiaux. Afin de limiter la consommation de P d'origine minérale, des filières de recyclage se sont créées. La struvite (phosphate d'ammonium et de magnésium hexahydraté $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) est ainsi fabriquée à base d'urine et des matières récupérées dans les stations d'épuration. Le P est précipité en présence d'ammonium et de magnésium ; des granulés de particules pourront dès lors être récupérés et valorisés ensuite comme engrais agricole. Elle présente l'avantage d'avoir une solubilité plus importante que les boues de station d'épuration (Parsons et Smith, 2008). Les études concernant l'intérêt agronomique de la struvite sont relativement limitées mais devraient se multiplier ces prochaines années. D'autres nouvelles formes de P apparaissent également et sont encore peu caractérisées. On peut notamment citer les cendres ou les biochars. Leur effet sur les sols sont encore mal connus et variables selon les caractéristiques édaphiques et mériteraient d'être davantage étudiés.

D'autres questions spécifiques au contexte wallon nécessiteraient des recherches plus poussées. C'est notamment le cas des sols carbonatés où des apatites peuvent se former. Or, peut-on considérer l'extractif à l'acétate-lactate et EDTA (Lakanen-Erviö, 1971) comme adapté dans ce cas ? De même, les seuils utilisés actuellement sont-ils adéquats dans ce cas ? Bien que ne couvrant qu'un faible pourcentage de la Wallonie, ces sols présentent un comportement très différent des autres sols et ne sont actuellement quasiment jamais étudiés.

Des recherches doivent également être menées sur l'évolution du phosphore suite aux changements de pratiques agricoles. En effet, de plus en plus d'agriculteurs passent en agriculture biologique et modifient ainsi leurs apports de phosphore au sol. Une réflexion sur le phosphore devrait être intégrée dans les études générales. Ce type de pratique interdit l'usage d'engrais minéraux et de phytases dans l'alimentation animale. Les formes du P apportées sont donc moins solubles (phosphates naturels ou scories) et risquent d'entraîner une diminution du P du sol à long terme.

De même, des études agronomiques à plus ou moins long terme sont nécessaires afin d'évaluer l'impact économique et agronomique de la gestion des sols carencés. Comment peut-on remonter le niveau de P à un niveau acceptable ? Jusqu'à quel niveau de $P_{AA-EDTA}$ peut-on descendre sans crainte ? Ce sont actuellement des questions auxquelles il est difficile de répondre. Des études viennent de débiter au CRA-W dans les parcelles d'essai de longue durée et les premiers résultats sont attendus avec impatience.

Enfin, des réflexions devront être menées à long terme sur l'équilibre et l'amélioration des transferts entre les zones déficitaires en P et en matières organiques et les zones d'élevage intensif où des excédents de P sont observés. La gestion des matières organiques doit être réfléchie dans sa globalité, sur un territoire plus large que la Wallonie. Il s'agit en effet d'une source importante de P mais également de matière organique, élément chimique manquant drastiquement dans certaines régions.