

Dissolution de particules d'amendement calcaire

par Ph. BUSSIERES (1), A. GIROU (2), G. CALLOT (3), L. ANDRE (4)

SOMMAIRE

La dissolution de particules calcitiques d'origine biodétritique en forme de bâtonnet est étudiée en phase aqueuse au contact de CO_2 pour interpréter les observations faites sur leur vitesse de dissolution dans un sol acide où elles ont été assimilées à des cylindres.

L'évolution de leur surface s'écarte de celle de cylindres parfaits dans des conditions où la vitesse paraît contrôlée par les réactions de surface : les cavités qu'elles comportent contribuent à la dissolution avant de disparaître progressivement.

Cette évolution peut être une des causes de la diminution de la vitesse de dissolution observée dans un sol en fin de dissolution en les assimilant à des cylindres. En effet, cette vitesse peut être obtenue — pour des P_{CO_2} et $[\text{Ca}^{++}]$ d'ailleurs proches des valeurs régnant dans le sol — sous contrôle des réactions de surface.

1. — INTRODUCTION.

La maîtrise du pH des sols acides par les amendements calcaires nécessite de pouvoir tenir compte de l'évolution de la quantité de calcium issu des particules calcaires apportées au sol. Nous étudions ici la dissolution de telles particules.

On sait que la réaction globale de dissolution des carbonates de calcium fait intervenir deux types de réaction :

— les réactions, dites de surface, qui regroupent :

- le départ des ions Ca^{++} et CO_2 — du réseau cristallin,
- leur déplacement et les réactions chimiques qu'ils peuvent subir au sein d'un film liquide adsorbé à la surface du cristal (BERNER et MORSE, 1974, DELMAS, 1979, ESCLAMADON, 1980) ;

— les réactions de diffusion au sein de la couche diffuse.

(1) I.N.R.A., Station d'agronomie, Domaine de Saint-Paul, 84140 Montfavet.

(2) I.N.S.A., département Génie des procédés industriels, avenue de Ranguéil, 31077 Toulouse Cedex.

(3) I.N.R.A., Station de science du sol, 34000 Montpellier.

(4) E.N.S.A., Science du sol, 31076 Toulouse Cedex.

La vitesse globale de dissolution est contrôlée par l'une ou l'autre des deux réactions, ou les deux simultanément. C'est la plus petite qui contrôle l'ensemble.

La vitesse de dissolution, quand elle est contrôlée par la diffusion, est donnée par la loi de Fick :

$$\frac{d [\text{Ca}^{++}]}{dt} = K_T \frac{S}{V} ([\text{Ca}^{++}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}^{++}])$$

où : K_T est le facteur de facilité, rapport entre le coefficient de diffusion et l'épaisseur de la couche diffuse, tous deux difficilement accessibles séparément à la connaissance.

S est la surface d'échange entre les phases solide et liquide.

V est le volume de la phase liquide.

$[\text{Ca}^{++}]_{\text{eq}}$ est la concentration en ions calcium à l'équilibre.

$\{[\text{Ca}^{++}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}^{++}]\}$ représente le facteur de potentialité, différence de concentrations existant entre le film liquide adsorbé à la surface du cristal et la solution uniformisée par les mouvements de convection et située au-delà de la couche diffuse.

Compte tenu de leur complexité, la modélisation des réactions de surface est plus délicate. On tourne la difficulté en assimilant ces réactions à des réactions en solution. On utilise alors les modèles d'équation de cinétique homogène :

$$\frac{d [\text{Ca}^{++}]}{dt} = K_r \frac{S}{V} ([\text{Ca}^{++}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}^{++}])^n$$

l'exposant n est donc assimilé à un pseudo-ordre de réaction. Si n tend vers 1, le système est fortement contrôlé par une cinétique de diffusion.

La connaissance de l'évolution du calcium issu de particules calcaires repose donc sur celle des paramètres dont dépend la vitesse de dissolution, tout au long de celle-ci.

Dans une première approche, pour rendre compte des variations de pH de sols acides après apport de particules calcaires de Bryozoaires en bâtonnet, nous avons, d'une part, supposé que les variations de la surface étaient très supérieures à celles des autres paramètres que nous avons négligés, d'autre part, assimilé ces bâtonnets à des cylindres parfaits homogènes. Les variations observées du pH valident fortement ce modèle global et permettent de calculer une valeur moyenne de la vitesse de dissolution par unité de surface calcaire cylindrique (BUSSIERES, 1978, 1981).

Pour mieux vérifier ce modèle, nous avons alors étudié au laboratoire l'évolution de la surface des bâtonnets en dissolution et la vitesse de dissolution en fonction des caractéristiques de la solution.

2. — ETUDE EN LABORATOIRE.

2-1. METHODES.

Les particules sont mises en dissolution en utilisant une colonne C en lit fluidisé (fig. 1). La circulation de la solution s'effectue de bas en haut, sous l'influence d'une pompe P et maintient ainsi en suspension les particules calcaires individualisées au sein de la phase aqueuse.

Celle-ci est au contact de la phase gazeuse de P_{CO_2} connue. A l'équilibre, le CO_2 dissous est donné par la phase gazeuse selon la loi de Henry. Pour que la cinétique étudiée soit celle de la dissolution, qui entraîne des échanges de CO_2 (fig. 11), la mise à l'équilibre du CO_2 dissous avec le CO_2 de la phase gazeuse doit être rapide. Nous

avons donc utilisé un débit de gaz voisin de 1 l/min., valeur paraissant suffisamment élevée pour une mise à l'équilibre rapide dans des dispositifs de ce genre (ROQUES, 1969).

Le degré d'agressivité de la solution est obtenu en prenant en compte la valeur de $([Ca^{++}]_m - [Ca^{++}])$ et la P_{CO_2} du gaz mis en contact avec cette solution. Ce gaz est préalablement humidifié à la température de l'expérience.

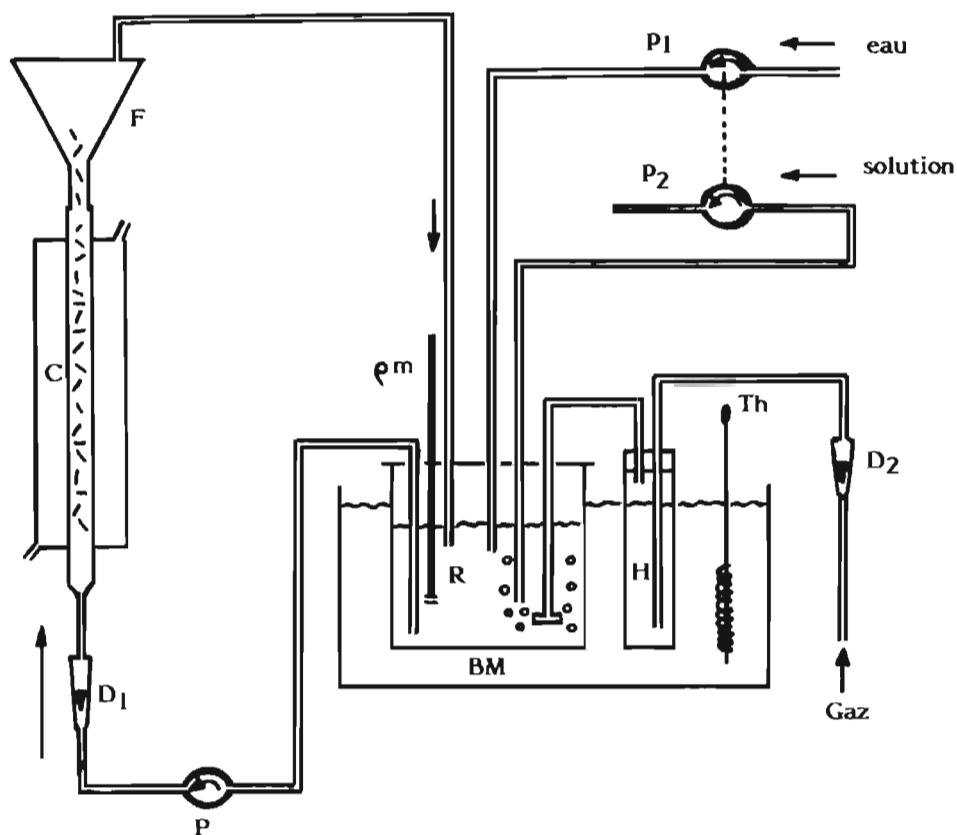
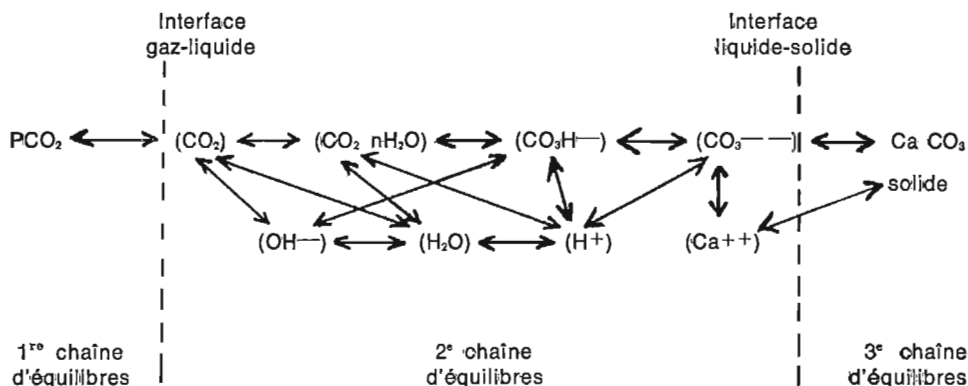


FIGURE I. — *Dispositif de dissolution / System for studying dissolution*

- : particules calcaires / calcareous particles.
- C : colonne de verre avec réfrigérant / glass column with condenser.
- F : fiole conique / conical flask.
- R : récipient / container.
- BM : bain thermostaté par Th / thermostated bath.
- H : humidificateur / humidifier.
- P : pompe centrifuge / pump.
- D1 : débitmètre de la phase liquide / flowmeter for liquid.
- D2 : débitmètre de la phase gazeuse / flowmeter for gas.
- Gaz : mélange air- CO_2 / air- CO_2 mixture.
- ρ_m : résistivimètre / resistivimeter.
- p1, p2 : pompes couplées pour le fonctionnement à facteur de potentialité constant / pumps linked for operation at constant potentiality factor.

FIGURE II. — Réactions dans le système $CaCO_3-H_2O-CO_2$ (selon ROQUES H., 1969)

Reactions in the system $CaCO_3-H_2O-CO_2$ (according to ROQUES H., 1969)

Deux types d'essais ont été effectués. Dans le premier, le circuit de la solution est fermé et la concentration en calcium augmente au fur et à mesure que la dissolution se poursuit. Dans le second, nous avons cherché à maintenir une valeur constante du facteur de potentialité ($[Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}]$). Nous avons utilisé, comme paramètre, la conductivité ; en effet, si ($[Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}]$) reste constant, la conductivité de la solution doit rester, elle aussi, constante. Pour maintenir le facteur de potentialité constant, la solution contenant $[Ca^{++}]$ a alors été prélevée en continu et remplacée par de l'eau permutée, à un débit équivalent adapté au signal délivré par le conductimètre.

2-2. CONDITIONS DE TRAVAIL.

Les conditions ont été les suivantes :

- température = 30 °C ;
- volume V de la solution = 5 litres ;
- quantité de carbonate de calcium au départ = 2 g. Ce sont des particules de Bryozoaires en bâtonnet (fig. III, A, B, C), constituées essentiellement de calcite contenant des traces de Mg^{++} (% Ca = 39 ; % Mg = 1.5). Les caractéristiques de ces particules biodétritiques ainsi que les traces de Mg qu'elles renferment, rendent possible l'existence de points de dissolution préférentiels. La surface des particules calculée en les assimilant à des cylindres longs de 565 μ de diamètre est de 2.600 mm²/g (BUSSIERES, 1981) ;
- la P_{CO_2} du gaz utilisé a varié entre 3.10^{-4} et 1 atm. dans les essais en circuit fermé. Elle a été de 1 atm. dans les autres essais ;
- dans ces derniers essais, le facteur de potentialité a été maintenu constant dès que la concentration en $[Ca^{++}]$ a atteint la valeur de 30 mg/l. Dans tous les essais, la solution de départ est de l'eau permutée au contact de la phase gazeuse.

2-3. RESULTATS OBTENUS.

2-3.1. Etude de l'évolution de la surface sous P_{CO_2} égale à 1 atm.

Le facteur de potentialité a été maintenu constant à partir d'une concentration de Ca^{++} de 30 mg/l. La quantité de calcium dissous (mg) a varié, alors, en fonction du temps (mn) selon la régression :

$$q = 21.3 + 0.804 t - 349.10 \cdot 10^{-6} t^2 + 72.10 \cdot 10^{-9} t^3$$

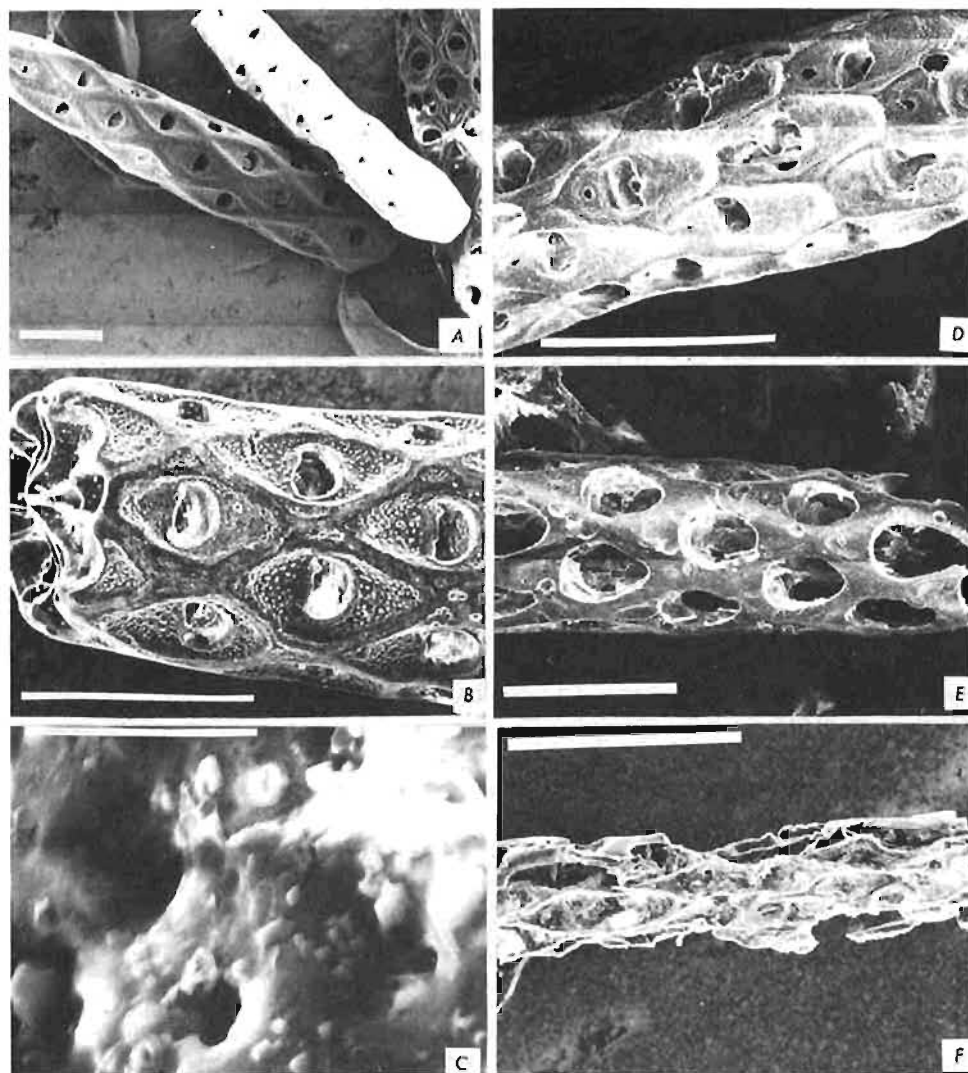


FIGURE III. — *Particules étudiées / Limestone particles*

— Colonne de gauche : avant dissolution. La longueur des repères blancs représente pour A, B, C, respectivement : 0,5 mm, 0,5 mm et 10 μ .

— Left: before dissolution. Scales: A 0,5 mm, B 0,5 mm, C 10 μ .

— Colonne de droite : en fin d'essai de dissolution, sous P_{CO_2} égale à $2 \cdot 10^{-2}$ atm. (D) ou $7,5 \cdot 10^{-2}$ atm. (E), ou 1 atm. (F). La longueur des repères blancs représente respectivement 0,5 mm, 0,38 mm et 0,5 mm.

— Right: after dissolution.

D $P_{\text{CO}_2} = 2 \times 10^{-2}$ atm. scale 0,5 mm.

E $P_{\text{CO}_2} = 7,5 \times 10^{-2}$ atm. scale 0,38 mm.

F $P_{\text{CO}_2} = 1$ atm. scale 0,5 mm.

Par dérivation, on peut en déduire dq/dt (mg/mn), puis, à partir de valeurs arbitraires de t , la régression (fig. IV) :

$$dq/dt = 0.807 - 674.10^{-6} q - 864.10^{-9} q^2 + 900.10^{-12} q^3 \quad (1)$$

Le facteur de potentialité, C , étant constant, l'équation de la vitesse des réactions de surface s'écrit :

$$V.d [Ca^{++}] / dt = K_r S C^n$$

tandis que celle de la diffusion s'écrit :

$$V.d [Ca^{++}] / dt = K_T S C$$

Si le régime hydraulique est constant, K_T est constant.

L'équation de la vitesse globale est l'une ou l'autre des équations précédentes dont la forme commune est :

$$V.d [Ca^{++}] / dt = K_i S C^n \quad (n \text{ égal ou non à } 1)$$

en notant $C^n = K'$, on a aussi :

$$dq/dt = K_i S K' \quad (2)$$

La comparaison de (1) et (2) donne :

$$S = \frac{1}{K_i K'} (0.807 - 674.10^{-6} q - 864.10^{-9} q^2 + 900.10^{-12} q^3) \quad (3)$$

(l'unité de S dépend de celle de K_i).

Nous connaissons donc ainsi, à un terme constant près, l'évolution de la surface d'échange en fonction de la quantité de calcium dissous. Nous allons examiner dans quelle mesure elle est comparable à l'évolution de la surface de particules cylindriques parfaites se dissolvant uniformément.

2-3.2. Comparaison entre l'évolution de la surface des bâtonnets et celle de cylindres parfaits.

La surface des cylindres parfaite soumis à une dissolution uniforme varie théoriquement en fonction de la quantité dissoute q selon (BUSSIERES, 1981) :

$$S = 2 q_0^{0.5} (q_0 - q)^{0.5} (r_0 \rho)^{-1}$$

avec à $t = t_0$, $q = 0$; q_0 = masse initiale des particules ; r_0 = rayon initial du cylindre ; ρ = masse volumique des particules.

La comparaison de l'évolution de la surface des particules étudiées à celle de cylindres parfaits peut alors s'effectuer en comparant, pour différentes valeurs de q , l'indice $K_i K'S$ calculé selon (3) à l'indice de surface de cylindres parfaits :

$$0.5 S r_0 \rho q_0^{0.5} = (q_0 - q)^{0.5}$$

La figure V montre que le rapport de ces deux indices diminue progressivement avec q , ce qui signifie que la surface d'échange des bâtonnets diminue plus vite que celle des cylindres parfaits.

Ceci peut s'expliquer en examinant (fig. III, D, E, F) l'agrandissement des cavités que comportent les particules, puis leur disparition progressive avec la dissolution. La contribution des cavités à la surface d'échange est donc importante. Ceci suggère que la réaction de dissolution a été contrôlée par les réactions de surface. Cependant, il est possible que les cavités soient formées d'une ossature fibreuse différente au niveau de sa composition de celle constituant l'ensemble de la particule ; des mesures au microscope électronique équipé d'une sonde de Castaing pourraient être entreprises pour essayer d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

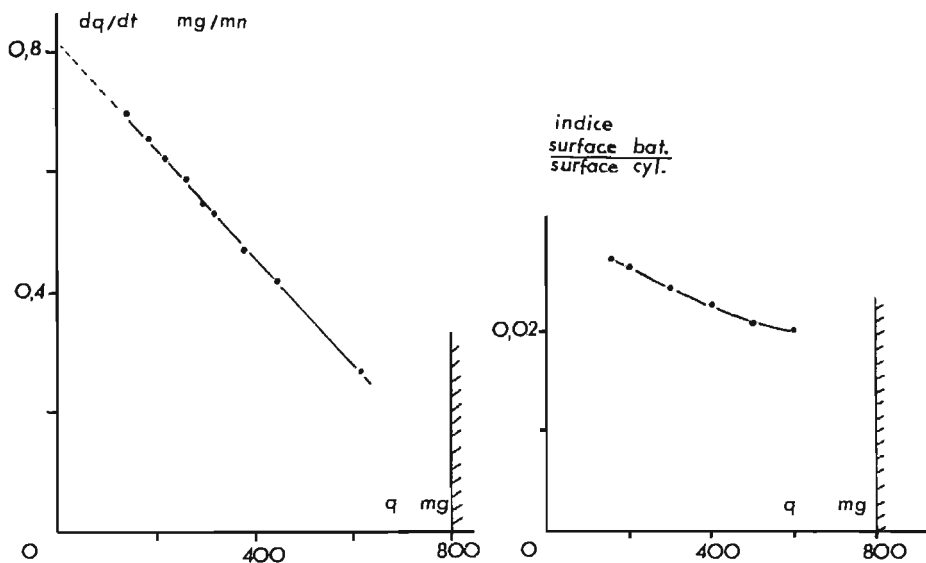


FIGURE IV. — Variation de la vitesse en fonction de la quantité de calcium dissous
 Plot of the dissolution rate (mg/min.) against the amount of calcium dissolved

FIGURE V. — Variation du rapport de l'indice de la surface estimée pour les particules en bâtonnet et de l'indice de surface théorique de cylindres parfaits
 Plot of the ratio of the surface indices for rod-shaped particles and ideal cylinders against the amount of calcium dissolved

2-3.3. Vitesse de dissolution par unité de surface sous différentes P_{CO_2} et facteurs de potentialité. Estimation de l'exposant n du facteur de potentialité.

Dans les essais en circuit fermé, le facteur de potentialité diminue au cours du temps. Les concentrations en calcium en fonction du temps suivent les régressions :

P_{CO_2}	$[Ca^{++}]$	t
atm.	mg/l	mn
$7,5 \cdot 10^{-2}$	$[Ca^{++}] = 1,44 + 3,51 \cdot 10^{-2} t - 13,9 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,303 \cdot 10^{-9} t^3$	
$2 \cdot 10^{-2}$	$[Ca^{++}] = 0,99 + 1,90 \cdot 10^{-2} t - 3,62 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,307 \cdot 10^{-9} t^3$	
$3 \cdot 10^{-4}$	$[Ca^{++}] = 2,07 + 1,08 \cdot 10^{-2} t - 3,42 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,337 \cdot 10^{-9} t^3$	
1	$[Ca^{++}] = 1,28 + 19,9 \cdot 10^{-2} t - 42,5 \cdot 10^{-6} t^2 - 26,7 \cdot 10^{-9} t^3$	

De ces régressions, on déduit $d[Ca^{++}]/dt$ en fonction du temps, $([Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}])$ et les quantités q de calcium dissous.

Compte tenu de la régression (3), on en déduit la vitesse de dissolution par unité de surface, au facteur près K, K' , $\frac{d[Ca^{++}]/dt}{S K, K'}$. On peut alors tracer $\log \frac{d[Ca^{++}]/dt}{S K, K'}$, en fonction de $\log ([Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}])$ (fig. VI). Normalement, on obtient des droites dont la pente est égale à n , exposant du facteur de potentialité.

Les valeurs n obtenues (fig. VI) sont égales à :

0.8	puis 2.8	sous $P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ atm.
1.6	puis 2.4	sous $P_{CO_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm.
3.3		sous $P_{CO_2} = 7,5 \cdot 10^{-2}$ atm.

(sous $P_{CO_2} = 1$ atm., n n'est pas déterminable).

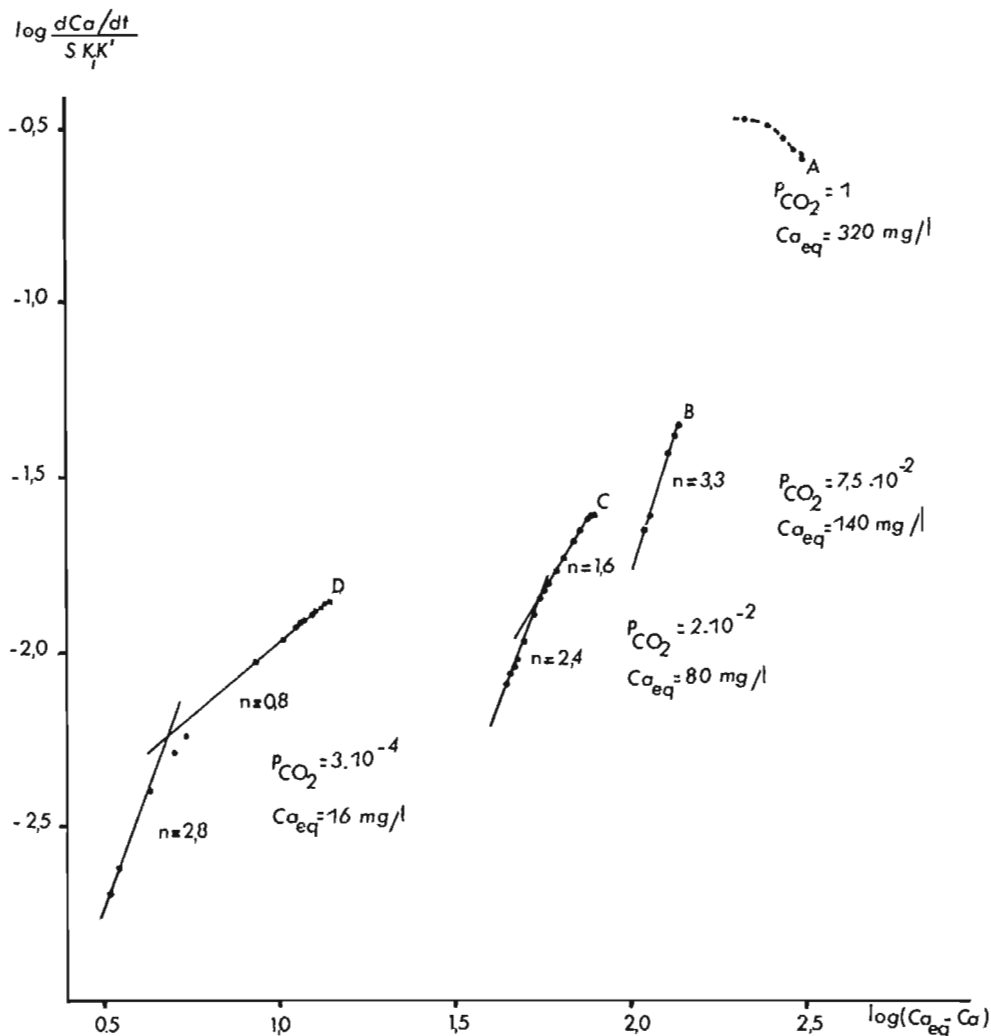


FIGURE VI. — Essais en « circuit fermé » sous différentes P_{CO_2}

Dissolution runs carried out at different values of P_{CO_2}

Les réactions ne sont donc contrôlées par la diffusion qu'à leur début, et d'autant moins que le facteur de potentialité au départ est élevé. Ensuite, elles sont contrôlées par des réactions de surface de pseudo-ordre compris entre 1.6 et 3.3. Ceci contribue à expliquer l'intervention des cavités, déjà observée.

3. — COMPARAISON ENTRE LES OBSERVATIONS EN LABORATOIRE ET CELLES EN SOL ACIDE CULTIVE.

3-1. EVOLUTION DE LA SURFACE ET VITESSE DE DISSOLUTION.

Dans le sol, nous avons observé une diminution de la vitesse de dissolution par unité de surface cylindrique en fin de dissolution (BUSSIERES, 1978) ; des constatations

similaires ont été faites par ELPHICK en 1955 avec des particules biodétritiques. SWART-ZENDRUBER et BARBER (1965) ont invoqué la diminution du facteur de potentialité pour interpréter ces dernières. Compte tenu des observations que nous venons de faire, ces diminutions de vitesse pourraient s'expliquer, au moins en partie, par l'évolution réelle de la surface des particules.

3-2. Comparaison des vitesses de dissolution obtenues, par unité de surface, au laboratoire et dans le sol.

La vitesse de dissolution par unité de surface est :

$$\frac{dq}{S dt} = \frac{V}{S} \frac{d[Ca^{++}]}{dt} = K ([Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}])^n \quad (4)$$

Dans un sol, nous avons trouvé qu'elle était égale en moyenne à 0.0185 mg par mois et par mm² en assimilant les particules à des cylindres (BUSSIERES, 1978).

En extrapolant les résultats de laboratoire, cette vitesse est obtenue pour les valeurs de $([Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}])$ indiquées au tableau 1. Celles-ci sont calculées de la façon suivante : de (3), on obtient, avec $S = 5.200 \text{ mm}^2$ à t_0 , $K_i/K' = 155.10^{-4} \text{ mg.mm}^{-2}.\text{mois}^{-1}$; K figurant dans (4) est calculé, pour chacun des essais et chacune des zones de pseudo-ordre n donné, à partir de points leur appartenant (tabl. 1).

	Unités	P_{CO_2} (atm.)				
		3.10^{-4}		2.10^{-2}		$7,5.10^{-2}$
		0.8	2.8	1.6	2.4	3.3
pseudo-ordre n						
Calcul des valeurs de K obtenues dans les essais au laboratoire :						
$\log (Ca_{eq}^{++} - Ca^{++})$	(mg.l ⁻¹)	1.20	0.6	1.90	1.70	2.14
$\log \frac{dCa^{++}/dt}{S K_i K'}$	(l ⁻¹)	-1.82	-2.48	-1.63	-2.00	-1.36
$q = V Ca^{++}$	mg	0	60	0	150	0
$dCa^{++}/dt \cdot 10^5$	mg.mm ⁻¹ .l ⁻¹	1220	253	1892	690	3523
$S K_i K'$	mg.mm ⁻¹	0.807	0.764	0.807	0.690	0.807
S	mm ²	5200	4926	5200	4473	5200
$K = \frac{V dCa^{++}/dt}{S(Ca_{eq}^{++} - Ca^{++})^n}$	mois ⁻¹ .mm ⁻² .mg ⁻ⁿ⁺¹ .l ⁿ	552.10^{-4}	232.10^{-5}	709.10^{-6}	277.10^{-7}	121.10^{-9}
Calcul des valeurs du facteur de potentialité et de Ca^{++} correspondant à la vitesse observée dans le sol :						
		$\frac{dq}{S dt} = 0.0185 \text{ mg.mm}^{-2}.\text{mois}^{-1}$				
$(Ca_{eq}^{++} - Ca^{++}) = (\frac{dq/dt}{S K})^{\frac{1}{n}}$	mg.l ⁻¹	0.3	2.1	8	15	37
Ca^{++}	mg.l ⁻¹	15.7	13.9	72	65	103
$\log (Ca_{eq}^{++} - Ca^{++})$	(mg.l ⁻¹)	-0.60	0.322	0.89	1.177	1.571
Possibilité d'une réaction de pseudo-ordre n sous ce facteur de potentialité (fig. 6) :						
		non	oui	non	oui	oui

TABLEAU 1. — Calcul des valeurs du facteur de potentialité correspondant à la vitesse de dissolution par unité de surface obtenue dans un sol

Values of the potentiality factor corresponding to the dissolution rate per surface unit in a soil

On constate, en particulier, qu'à la vitesse observée dans le sol correspondent une P_{CO_2} de 2.10^{-2} atm. et une concentration en Ca^{++} de 65 mg/l. Cette P_{CO_2} est de l'ordre de celle régnant dans les sols cultivés et cette concentration en Ca^{++} est la valeur moyenne [66 mg/l, d'après (COPPENET, 1969)] sous la case lysimétrique amendée où la vitesse de 0.0185 mg Ca .mois $^{-1}$.mm 2 a été vérifiée (BUSSIERES, 1978). On observe également (tabl. 1), qu'il est possible d'envisager des vitesses instantanées peu différentes de cette vitesse moyenne malgré des valeurs différentes de P_{CO_2} et de $[Ca^{++}]$ fréquentes dans le sol.

Il est peu probable que la vitesse moyenne observée dans le sol puisse être expliquée aussi simplement par les conditions expérimentées au laboratoire ; des acides organiques et d'autres ions dissous dans la solution du sol dont on sait l'importance sur la dissolution des calcaires (GIROU, 1978) peuvent intervenir.

Quoi qu'il en soit, le tableau 1 montre que la vitesse moyenne observée dans le sol est obtenue, dans une large gamme de P_{CO_2} et $[Ca^{++}]$ compatibles avec celles du sol, sous contrôle des réactions de surface. Ceci conduit à admettre que l'évolution de la surface des particules dans le sol a été celle que nous avons observée précédemment, un peu différente de celle de cylindres parfaits.

4. — CONCLUSION.

En maintenant le facteur de potentialité constant, on a pu étudier, dans des conditions expérimentales données, l'évolution de la surface réactionnelle au cours de la dissolution de particules calcaires biodétritiques en forme de bâtonnet. Elle est proche de celle de cylindres parfaits ; cependant, elle est supérieure en début de dissolution en raison de l'intervention de la surface des cavités qu'elles comportent puis qui disparaissent progressivement. Ceci traduit une réaction fortement contrôlée par les réactions de surface.

En faisant varier P_{CO_2} et $[Ca^{++}]$, on observe qu'il existe une gamme de combinaisons de P_{CO_2} et $[Ca^{++}]$, dont celles caractéristiques des sols, qui permettent d'obtenir, sous le contrôle des réactions de surface, la vitesse moyenne de dissolution observée dans un sol (BUSSIERES, 1978).

On peut donc envisager que cette dernière vitesse a été contrôlée par les réactions de surface.

La diminution de la vitesse de dissolution rapportée à l'unité de surface cylindrique, qui a été observée par ailleurs dans le sol en fin de dissolution, peut alors avoir pour cause l'évolution réelle de la surface des bâtonnets qui ne sont pas exactement assimilables à des cylindres parfaits.

Il faudrait toutefois mieux connaître l'influence sur leur dissolution des acides organiques et des autres ions contenus dans la solution du sol et examiner l'influence du débit de la solution sur la vitesse de dissolution observée dans le sol.

SUMMARY

DISSOLUTION OF ROD-SHAPED LIMESTONE PARTICLES

The water dissolution of rod-shaped limestone particles of Bryozoa by CO_2 was compared to the dissolution rate observed in acidic soils. The rod-shaped particles were considered as perfect cylinders.

The dissolution rate depends on the reactions occurring at the surface and on diffusion.

The dissolution of the rods was first investigated using a system where $[Ca^{++}]_{eq}$ and $[Ca^{++}]$ were kept constant (fig. I). The rod surface area S bat. was related to the amount of calcium dissolved q (equation [3]). The decrease in the S bat./ S cyl. ratio (S cyl. refers to perfect cylinders) with q (fig. V) can be accounted for by the involvement of the internal surfaces of the rods, which disappear gradually (fig. III).

The dependance (fig. VI) of the dissolution rate on the potentiality factor ($[Ca^{++}]_{eq} - [Ca^{++}]$) and P_{CO_2} , showed that the average dissolution rate observed in the soil (BUSSIERES, 1978) is controlled by surface reactions. In the soil, the behaviour of the rods is slightly different from that of perfect cylinders since the dissolution rate is showed down in the last stage of the process.

Bibliographie

- BERNER R.-A. et MORSE J.-W. (1974). — American Journal of Science, 274, 108-134.
 BUSSIERES Ph. (1978). — Ann. agron., 29 (6), 559-581.
 BUSSIERES Ph. (1981). — Thèse, Toulouse I.N.P.
 COPPENET M. (1969). — Ann. agron., 20 (2), 111-143.
 DELMAS A.-B. (1979). — Thèse, Paris VI.
 ELPHICK B.-L. (1955). — New Zealand Journal of Science and Technology, 156-172.
 ESCLAMADON J. (1980). — Thèse, Bordeaux III.
 GIROU A. (1978). — In Groupe d'étude des systèmes carbonatés, I.N.S.A. Toulouse.
 ROQUES H. (1968). — Annales de spéléologie, 24 (3), 455-493.
 SWARTZENDRUBER D., BARBER S.-A. (1965). — Soil Sci., 100 (4), 287-291.

ur

l

B

tw

de

e

d

l