

# Evolution du pH et de la CEC de sols du Nord de la France en fonction des doses de chaulage ( $\text{CaCO}_3$ ) Influence du carbone organique

H. Ciesielski<sup>(1)</sup>, T. Sterckeman<sup>(2)</sup>, J.-Y. Baliteau<sup>(3)</sup>, G. Caria<sup>(1)</sup>, V. Goutiers<sup>(1)</sup>  
et J.-P. Willery<sup>(1)</sup>

- 1) INRA Laboratoire d'Analyses des Sols, 273, rue de Cambrai, 62000 Arras
- 2) INPL (ENSAIA)/INRA Laboratoire Sols et Environnement, 2, avenue de la Forêt de Haye, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy
- 3) Laboratoire SADEF, rue de la station, 68700 Aspach-le-Bas.

## RÉSUMÉ

L'évolution du statut acido-basique de 35 sols agricoles du Nord de la France consécutive à des apports de carbonate de calcium a été étudiée. Les données utilisées proviennent d'essais réalisés en laboratoire et de mesures effectuées après une période d'incubation de deux mois.

On montre que la détermination du carbone minéral solubilisé dans des extraits de sol en présence d'oxalate d'ammonium permet de détecter de faibles quantités de carbonate de calcium, inaccessibles aux méthodes de détermination volumétriques classiques à moins d'aménagements drastiques.

Tant que la phase calcaire n'est pas en excès, l'augmentation du pH est reliée aux quantités de carbonate de calcium apportées par une relation qui pour être applicable à l'ensemble des sols examinés, ne fait intervenir que leurs seules teneurs en carbone organique selon :  $\text{pH} = \text{pH}_0 + (10/[\text{C}]) \cdot [\text{CaCO}_3]_{\text{ajouté}}$ .

Une autre relation est mise en évidence pour décrire les variations de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction de celles du pH. Elle conduit à un modèle proche de celui proposé précédemment pour estimer les quantités de carbonate de calcium nécessaires pour amener le pH des types de sols étudiés à une valeur donnée.

## Mots clés

Analyse de sol, pH du sol, chaulage, capacité d'échange cationique, CEC.

**SUMMARY****CHANGES IN PH AND CATION EXCHANGE CAPACITY OF SOILS FROM NORTH OF FRANCE ACCORDING TO AMOUNTS OF LIMING (CaCO<sub>3</sub>): Influence of organic carbon**

The changes in acid-base status of soils after addition of calcium carbonate were studied on 35 samples collected in the North of France. The used data are the results of experiments carried out in laboratory conditions and measurements performed after a two months incubation period following the addition of calcium carbonate.

It is shown that the determination of soluble inorganic carbon in ammonium oxalate soil extracts allows the detection of low concentrations of calcium carbonate, not reached by means of classical volumetric methods unless stringent improvements.

Until the calcareous phase is not in excess, increasing pH values are linked to the amount of calcium carbonate added by a relationship applying to all the studied soils, just by incorporating their organic carbon contents:  $pH = pH_0 + (10/[C]) \cdot [CaCO_3]_{added}$ .

Changes in cationic exchange capacity (CEC), as a function of pH, lead to another narrow general relationship, similar to the previously proposed one, which allows to estimate the amount of calcium carbonate to be added to reach a given pH value.

**Key-words**

Analysis, soil pH, liming, cationic exchange capacity, CEC, organic carbon.

**RESUMEN****EVOLUCIÓN DEL PH Y DE LA CIC DE LOS SUELOS DEL NORTE DE FRANCIA EN FUNCIÓN DE LAS DOSIS DE ENCALADO (CaCO<sub>3</sub>): Influencia del carbono orgánico**

Se estudio la evolución del estatuto acido-básico de 35 suelos agrícolas del norte de Francia consecutiva a aportes de carbonato de calcio. Los datos usados provienen de ensayos realizados en laboratorio y de medidas efectuadas después de un periodo de incubación de dos meses.

Se muestra que la determinación del carbono mineral solubilizado en los extractos de suelos en presencia de oxalato de amonio permite detectar pequeñas cantidades de carbonato de calcio, inaccesibles a los métodos de determinación volumétricos clásicos salvo con adaptaciones drásticas.

Mientras que la fase calcárea no esta en exceso, el aumento del pH se relaciona a las cantidades de carbonato de calcio aportadas con una relación que para ser aplicable al conjunto de los suelos examinados, hace intervenir solamente sus contenidos solos en carbono orgánico según:  $pH = pH_0 + (10/[C]) \cdot [CaCO_3]_{añadido}$ .

Se puso en evidencia otra relación para describir las variaciones de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función del pH. Conduce a un modelo cerca de lo propuesto precedentemente para estimar las cantidades de carbonato de calcio necesarias para aumentar el pH de los tipos de suelos estudiados a un valor dado.

**Palabras clave**

Análisis de suelo, pH del suelo, encalado, capacidad de intercambio catiónico, CIC.

La limitation de l'acidification est une condition nécessaire au maintien à l'équilibre des grandes fonctions des sols, physiques, chimiques et biologiques. Le suivi du statut acido-basique des terres agricoles reste par conséquent un des aspects importants de la préservation de leur fertilité avec la nécessité de gérer au plus près l'apport d'amendements basiques. Les sols du Nord de la France sont principalement développés sur des loess ce qui leur confère une relative homogénéité de constitution, au moins pour ce qui est de leur composition minérale. Dans un tel contexte, il devient possible de mener des travaux orientés vers la recherche de relations simples entre les caractéristiques des sols et leur statut acido-basique.

Dans cet article, nous nous sommes fixé quatre objectifs :

- Mettre au point une méthode de détection fiable et spécifique de faibles quantités de carbonates dans les sols, difficiles à apprécier avec les méthodes volumétriques traditionnelles comme celle proposée dans la norme NF ISO 10693. En effet, dans les conditions classiques d'utilisation de cette dernière, on ne peut prétendre atteindre des limites de quantification inférieures à  $1 \text{ g.kg}^{-1}$ . Après avoir vérifié la validité de la méthode proposée à l'aide d'une méthode volumétrique fortement améliorée, les résultats obtenus sur les sols de l'étude permettent de distinguer de manière rigoureuse les domaines présentant une absence ou un excès de phase carbonatée.

- Rechercher une relation simple permettant de calculer l'évolution du pH des sols induite par les quantités de carbonate de calcium ajoutées. Le but est d'apporter des éléments de réflexion concernant le calcul des doses de chaulage généralement appelées « besoins en chaux ». Pour reprendre les propos de Viscarra Rossel *et al.* (2002), de nombreuses méthodes d'estimation sont fondées sur la mesure du pH des sols examinés en interaction avec des milieux tamponnés (Woodruff, 1948 ; Shoemaker *et al.*, 1961 ; Mehlich, 1976). On pourrait ajouter la solution proposée par Adams et Evans (1962), qui a été comparée aux précédentes par Warman *et al.* (2000). D'autres approches intègrent la prise en compte de caractéristiques du sol telles que la CEC complétée par les teneurs en aluminium échangeable (Bourrié et Arousseau, 1987) ou encore en manganèse échangeable (Bell, 1996). Dans le cas présent, on n'utilisera que le pH initial du sol et sa teneur en carbone organique pour estimer les doses de carbonate de calcium à apporter afin d'amener son pH à une valeur donnée.

- Le troisième objectif vise à décrire les variations de la capacité d'échange cationique (CEC) effective en fonction de celles du pH. L'étroitesse de la relation trouvée, l'influence du carbone organique font que, au moins dans le cas des sols observés, l'origine des charges dites variables intervenant de manière significative peut être imputée à la seule matière organique. Cette observation confirme celle d'une étude précédente (Ciesielski et Sterckeman, 1997) et complète les travaux de Parfitt *et al.* (1995) et Bortoluzzi *et al.* (2005) sur la répartition des charges entre fractions minérale et organique. Dans le cas présent elle sera également utilisée pour prolonger l'étude précédente concernant les « besoins en chaux ».

- Ce dernier aspect est repris dans un quatrième volet qui vise, à partir des variations de la CEC, à relier par une expression simple, l'évolution du pH aux doses de carbonate de calcium apportées et la généraliser à l'ensemble des sols étudiés en faisant intervenir leurs teneurs en carbone organique. L'influence des matières organiques sur le statut acido-basique des sols a déjà été largement évoquée notamment par Magdoff et Bartlett (1985). Ce travail s'inscrit donc dans la mouvance des travaux dont l'objectif est de déboucher sur des relations à caractère opérationnel, pouvant être transposées à des résultats d'analyses de routine, tout en leur conservant un sens vis-à-vis des propriétés des sols.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Échantillons et méthodes d'analyses

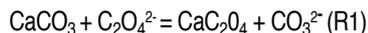
Cette étude a été conduite à partir de 35 échantillons de sols acides prélevés dans la région Nord-Pas de Calais et provenant en majorité de l'horizon travaillé de sols développés sur des matériaux loessiques. Chacun d'eux a été divisé en six sous échantillons auxquels ont été ajoutées, au laboratoire, des doses croissantes de carbonate de calcium équivalentes à six niveaux de chaulage compris entre 0 et 28,6 tonnes de  $\text{CaCO}_3$  à l'hectare (ou entre 0 et  $16,0 \text{ t.ha}^{-1}$  de CaO).

Toutes les analyses ont été réalisées, soit sur la fraction de terre fine (< 2 mm) des échantillons séchés à l'air, soit sur des sous échantillons de terre fine broyés à  $250 \mu\text{m}$ , conformément aux indications données dans les différentes normes utilisées.

Les fractions granulométriques, le pH eau, le calcaire total ont été déterminés respectivement selon les normes NF X 31-107, NF ISO 10390 et NF ISO 10693. Cette dernière a été adaptée par les laboratoires de la SADEF pour diminuer les limites de quantification des faibles teneurs en  $\text{CaCO}_3$ . L'amélioration de la méthode repose sur l'utilisation d'un dispositif de mesure des volumes plus précis que celui proposé dans la norme, un contrôle plus exigeant des conditions ambiantes (pression, température) et une meilleure maîtrise des interférences liées aux absorptions éventuelles du dioxyde de carbone produit.

Le carbone organique (C) a été mesuré par combustion sèche suivant la norme NF ISO 10694. La capacité d'échange cationique (CEC) effective selon la méthode à la cobaltihexammine a été déterminée conformément à la norme NF X 31-130.

Déjà en 1942 Drouineau proposait, en complément de la détermination du calcaire total, celle du calcaire dit « actif ». Le principe de la méthode, encore utilisée aujourd'hui, repose sur la précipitation du calcium sous forme d'oxalate. Les échantillons de sol sont mis en suspension dans une solution d'oxalate d'ammonium ( $[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) et une fraction plus ou moins importante liée à la nature du carbonate de calcium éventuellement présent dans les échantillons, réagit selon les réactions :



Un dosage en retour permet de déterminer les quantités d'ion oxalate consommées et de calculer les teneurs en calcaire actif des échantillons.

Le même principe a été conservé dans cette étude, mais au lieu de doser les ions oxalate, on mesure les quantités de carbone minéral passé en solution, lequel, compte tenu du pH des extraits, se trouve principalement sous forme d'ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ . Pratiquement, cinq grammes d'échantillon sont agités pendant deux heures en présence de 50 ml d'une solution d'oxalate d'ammonium à 0,02 mol.L<sup>-1</sup>. Après filtration, les solutions sont analysées sur un système « Formacs » proposé par la société Skalar. Un volume connu d'extrait est déposé dans une solution d'acide phosphorique. Après entraînement par un gaz vecteur, la quantité de dioxyde de carbone dégagée est quantifiée à l'aide d'un détecteur infra-rouge. Cette dernière est en relation avec la quantité de carbonate présente dans l'extrait et permet de calculer la quantité de carbonate de calcium précipitée sous forme d'oxalate ( $[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}}$ ) conformément aux réactions R1 et R2.

## Procédure de chaulage

Les échantillons ont été traités en laboratoire en tentant de simuler au mieux l'effet du chaulage en milieu naturel. Après prélèvement de quelques kilogrammes sur le terrain, les échantillons de sols ont été séchés, désagrégés et tamisés à 2 mm. Chaque échantillon a ensuite été divisé en six sous-échantillons de 500 g. L'un d'eux sert de témoin ; aux cinq autres on apporte des doses croissantes de  $\text{CaCO}_3$  (obtenu par précipitation, de qualité analytique et de gra-

nulométrie < 20  $\mu\text{m}$ ) équivalentes à : 1, 2, 4, 8, 16 tonnes de CaO/hectare (t.ha<sup>-1</sup>). Les quantités apportées ont été calculées en tenant compte d'une profondeur de 25 cm et d'une masse volumique des sols de 1,5 t.m<sup>-3</sup>. Dans ces conditions, 1 t.ha<sup>-1</sup> de CaO ou 1,8 t.ha<sup>-1</sup> de  $\text{CaCO}_3$  correspondent à 476 mg de  $\text{CaCO}_3$  par kilogramme.

Après ajout de carbonate de calcium, les sous-échantillons ont été homogénéisés à sec par agitation pendant 24 heures puis humidifiés avec une quantité d'eau déminéralisée correspondant à une teneur en eau équivalente à la « capacité au champ » (environ 20 % de la masse de solide). Pendant la période d'incubation (un mois) nous avons évité une évaporation trop importante et des conditions anaérobies. Les sous-échantillons ont ensuite été séchés à l'air, de nouveau désagrégés et tamisés à 2 mm puis humidifiés et laissés en incubation pendant un mois supplémentaire dans les mêmes conditions que précédemment. Après cette seconde phase, ils ont finalement été conditionnés pour constituer les échantillons pour analyse.

## Caractéristiques des sols utilisés

Les sols étudiés ont été regroupés en deux populations distinctes. La première, d'un effectif de 15 échantillons, conduisant à un ensemble de 90 sous-échantillons après les différents traitements, constitue une « population d'étude » à partir de laquelle des relations statistiques ont été recherchées. La seconde, appelée « population test », comprenant 20 échantillons de sols, soit 120 sous échantillons, a été utilisée pour vérifier les relations proposées. Le *tableau 1* montre l'amplitude des variations de quelques paramètres essentiels en distinguant les deux populations.

**Tableau 1** - Principales caractéristiques des populations de sols étudiées.

**Table 1** - Main Characteristics of the populations of studied soils.

Paramètre	Population d'étude (n = 15)			Population test (n = 20)		
	Valeur minimale	Valeur médiane	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur médiane	Valeur maximale
Argiles (g.kg <sup>-1</sup> )	99	171	612	59	189	358
Limons (g.kg <sup>-1</sup> )	214	657	776	172	654	786
Sables (g.kg <sup>-1</sup> )	59	100	687	43	118	769
pH initial	4,3	5,3	6,4	4,7	5,4	6,9
C organique (g.kg <sup>-1</sup> )	8,9	12,4	48,7	8,5	13,0	42,0
CEC (Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup> )	6,3	10,5	32,4	3,0	10,7	19,6
CEC <sub>arg</sub> (Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup> ) (valeurs calculées)	42	52	67	41	50	61

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Détermination des faibles quantités de carbonate de calcium dans les sols

Le *tableau 2* montre les résultats d'analyses obtenus en fonction des doses de carbonate de calcium apportées pour trois échantillons de la population d'étude. En toute logique le pH eau augmente avec les quantités ajoutées puis se stabilise en présence d'un excès de carbonate de calcium non consommé par la neutralisation des sites acides. Ce dernier ( $[\text{CaCO}_3]_{\text{total}}$ ) est quantifiable dans les conditions normales d'utilisation de la norme NF ISO 10693 au-delà d'un seuil que nous estimons à  $1 \text{ g.kg}^{-1}$ . Un aménagement drastique de la norme permet de réduire la limite de quantification des valeurs mesurées ( $[\text{CaCO}_3]_{\text{total}}^*$ ) à environ  $0,1 \text{ g.kg}^{-1}$ .

L'extraction à l'oxalate, suivie d'une mesure de la quantité de carbone minéral solubilisé, constitue une solution simple et sans interférence majeure pour la détermination de faibles quantités de

carbonates présentes dans les sols. En s'affranchissant du biais analytique que peut provoquer un faible dégagement gazeux autre que du dioxyde de carbone dans les méthodes volumétriques, on réduit les limites de quantification à  $0,02 \text{ g.kg}^{-1}$ . La méthode présente toutefois l'inconvénient dans le fait que sont uniquement mesurés les carbonates solubilisés ou libérés dans les conditions de l'expérience et non des teneurs totales. En effet, la réaction R1 est une réaction de précipitation qui peut prendre un caractère plus ou moins quantitatif en fonction de la granulométrie, de l'état de surface et de la réactivité de la phase carbonatée. Dans ces conditions, on peut donc s'attendre à des écarts entre  $[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}}$  et  $[\text{CaCO}_3]_{\text{total}}$  en particulier lorsque les valeurs de ce dernier deviennent importantes. Dans le cadre de ce travail,  $[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}}$  a représenté en moyenne 75 % de la valeur de  $[\text{CaCO}_3]_{\text{total}}$ . Avec d'autres types d'amendements, cette fraction aurait vraisemblablement été différente. Cet aspect pourra toutefois présenter un intérêt lorsque, comme dans la détermination du calcaire actif, on cherchera à disposer d'un indicateur physico-chimique pour estimer une forme de réactivité de la phase carbonatée au lieu d'une teneur totale.

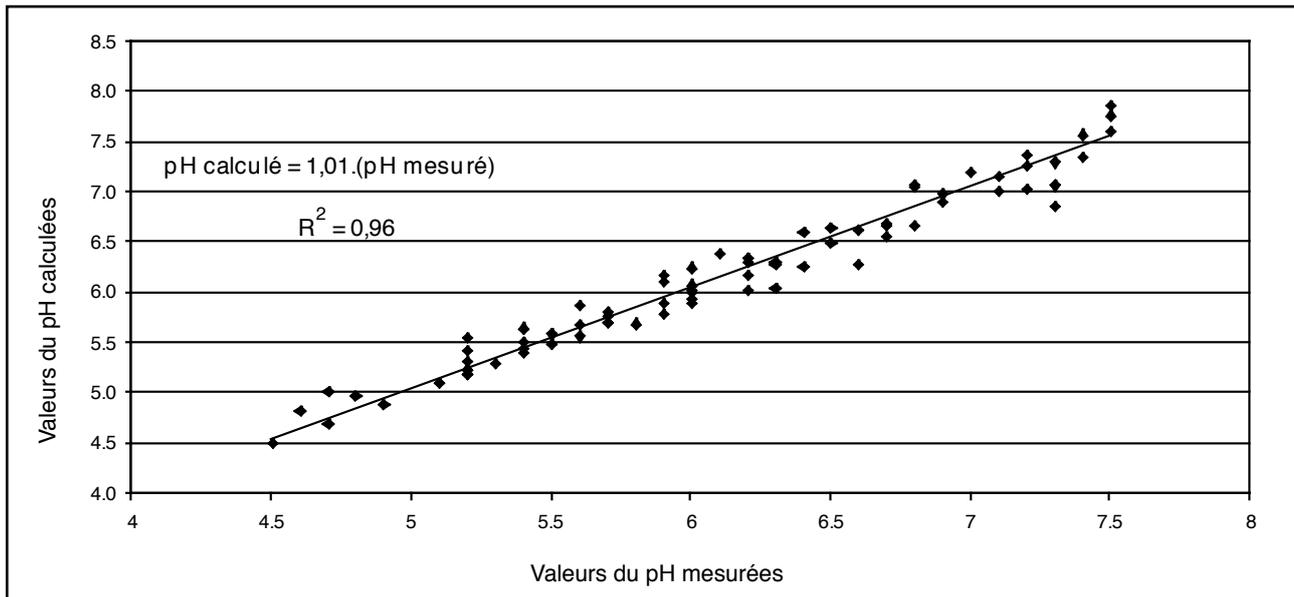
**Tableau 2** - Valeurs du pH eau, des teneurs en calcaire total selon la norme ( $[\text{CaCO}_3] \text{ g.kg}^{-1}$ ), selon la méthode améliorée ( $[\text{CaCO}_3]^* \text{ g.kg}^{-1}$ ) et des concentrations en carbone minéral  $[\text{Cmin}]_{\text{ox}}$  dans les extraits oxalate exprimées en  $\text{mg.l}^{-1}$  et en teneurs de  $\text{CaCO}_3$  résiduel ( $[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}}$  en  $\text{g.kg}^{-1}$ ) en fonction des doses de chaulage.

**Table 2** - Values of pH in water, concentrations of total carbonates according the standard method ( $[\text{CaCO}_3] \text{ g.kg}^{-1}$ ), improved method ( $[\text{CaCO}_3]^* \text{ g.kg}^{-1}$ ) and concentrations of measured inorganic carbon in oxalate extracts expressed in  $[\text{Cmin}]_{\text{ox}}$  in  $\text{mg.l}^{-1}$  and in terms of residual  $\text{CaCO}_3$  ( $[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}}$  in  $\text{g.kg}^{-1}$ ) for the different levels of liming.

CaCO <sub>3</sub> apporté en g.kg <sup>-1</sup>		0,000	0,476	0,952	1,900	3,810	7,615
Référence	Paramètre						
12	pH eau	5,6	6,1	6,6	7,4	7,9	7,9
	$[\text{CaCO}_3] \text{ g.kg}^{-1}$	<1	<1	<1	<1	2	5
	$[\text{CaCO}_3]^* \text{ g.kg}^{-1}$	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,1</b>	<b>1,6</b>	<b>5,0</b>
	$[\text{Cmin}]_{\text{ox}} \text{ mg.l}^{-1}$	<0,25	<b>0,63</b>	<b>0,64</b>	<b>1,90</b>	<b>11,2</b>	<b>47,9</b>
	$[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}} \text{ g.kg}^{-1}$	<0,02	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,16</b>	<b>0,93</b>	<b>3,99</b>
18	pH eau	5,4	5,8	6,3	7,2	7,8	7,9
	$[\text{CaCO}_3] \text{ g.kg}^{-1}$	<1	<1	<1	<1	2	5
	$[\text{CaCO}_3]^* \text{ g.kg}^{-1}$	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,1</b>	<b>1,2</b>	<b>4,0</b>
	$[\text{Cmin}]_{\text{ox}} \text{ mg.l}^{-1}$	<0,25	<0,25	<b>0,68</b>	<b>1,69</b>	<b>8,66</b>	<b>45,7</b>
	$[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}} \text{ g.kg}^{-1}$	<0,02	<0,02	<b>0,06</b>	<b>0,14</b>	<b>0,72</b>	<b>3,81</b>
42	pH eau	4,3	4,3	4,4	4,8	5,4	6,9
	$[\text{CaCO}_3] \text{ g.kg}^{-1}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	$[\text{CaCO}_3]^* \text{ g.kg}^{-1}$	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	$[\text{Cmin}]_{\text{ox}} \text{ mg.l}^{-1}$	<0,25	<0,25	<0,25	<b>0,31</b>	<b>0,25</b>	<0,25
	$[\text{CaCO}_3]_{\text{ox}} \text{ g.kg}^{-1}$	<0,02	<0,02	<0,02	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<0,02

**Tableau 3** - Evolution du pH et de la CEC en fonction des doses de chaulage, valeurs de  $a_i$ ,  $b_i$  et  $a'_i$ **Table 3** - Variations of pH and CEC values according to the levels of liming, values of  $a_i$ ,  $b_i$  et  $a'_i$ .

CaCO <sub>3</sub> apporté en g.kg <sup>-1</sup>		0,000	0,476	0,952	1,900	3,810	7,615
Référence	Paramètre						
6 $a_6 = 0,62 / b_6 = 5,1$ $a'_6 = 1,85$	pH eau	5,1	5,3	5,6	6,3	7,4	7,8
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	14,6	15,2	15,9	16,4	19,1	19,5
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	14,1					
12 $a_{12} = 0,94 / b_{12} = 5,6$ $a'_{12} = 1,23$	pH eau	5,6	6,1	6,6	7,4	7,9	7,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	10,1	10,5	11,2	12,3	13,0	13,0
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	11,7					
18 $a_{18} = 0,96 / b_{18} = 5,4$ $a'_{18} = 1,33$	pH eau	5,4	5,8	6,3	7,2	7,8	7,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	8,6	9,4	9,8	10,9	11,9	11,9
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	10,0					
24 $a_{24} = 0,73 / b_{24} = 5,2$ $a'_{24} = 1,50$	pH eau	5,2	5,6	5,9	6,6	7,5	7,7
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	11,6	11,9	12,5	13,7	15,2	15,3
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	18,7					
36 $a_{36} = 1,05 / b_{36} = 6,3$ $a'_{36} = 1,11$	pH eau	6,3	6,9	7,3	7,8	7,9	7,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	10,9	11,5	11,9	12,5	12,8	12,7
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	9,8					
42 $a_{42} = 0,35 / b_{42} = 4,1$ $a'_{42} = 2,65$	pH eau	4,3	4,3	4,4	4,8	5,4	6,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	7,5	7,6	8,1	8,4	10,1	14,6
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	26,1					
54 $a_{54} = 0,74 / b_{54} = 6,4$ $a'_{54} = 1,41$	pH eau	6,4	6,7	7,1	7,7	7,9	7,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	12,3	12,8	13,5	13,8	14,4	14,6
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	12,2					
60 $a_{60} = 0,84 / b_{60} = 6,3$ $a'_{60} = 1,52$	pH eau	6,3	6,7	7,1	7,6	7,8	7,8
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	10,5	10,8	11,6	12,6	12,8	12,8
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	10,9					
102 $a_{102} = 0,32 / b_{102} = 4,9$ $a'_{102} = 3,12$	pH eau	4,9	5,0	5,2	5,5	6,2	7,3
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	22,2	22,6	22,1	23,9	26,6	29,6
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	34,6					
114 $a_{114} = 0,84 / b_{114} = 5,2$ $a'_{114} = 1,56$	pH eau	5,2	5,6	5,9	6,8	7,6	7,7
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	8,2	9,1	9,5	10,4	11,8	12,3
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	19,2					
126 $a_{126} = 0,49 / b_{126} = 5,0$ $a'_{126} = 1,74$	pH eau	5,0	5,3	5,5	5,9	6,9	7,6
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	16,5	16,0	16,7	18,0	19,6	21,2
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	33,8					
132 $a_{132} = 0,96 / b_{132} = 5,0$ $a'_{132} = 1,21$	pH eau	5,0	5,4	5,9	6,8	7,6	7,6
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	7,5	8,2	8,6	9,6	10,6	10,7
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	12,4					
144 $a_{144} = 0,24 / b_{144} = 5,3$ $a'_{144} = 4,57$	pH eau	5,3	5,4	5,7	5,5	6,3	7,1
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	32,4	33,0	35,7	34,3	37,3	40,0
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	48,7					
205 $a_{205} = 0,94 / b_{205} = 5,8$ $a'_{205} = 1,37$	pH eau	5,8	6,3	6,7	7,6	7,8	7,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	8,8	9,6	10,3	11,0	11,7	11,6
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	10,7					
211 $a_{211} = 1,26 / b_{211} = 5,6$ $a'_{211} = 1,27$	pH eau	5,6	6,2	6,8	7,6	7,8	7,9
	CEC Cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	6,3	7,1	7,9	8,7	9,2	9,2
	[C] g .kg <sup>-1</sup>	8,9					

**Figure 1** - Comparaison entre les valeurs expérimentales du pH et les valeurs selon  $pH = pH_0 + (10/[C_{organique}]) \times CaCO_{3ajouté}$ **Figure 1** - Comparison between experimental values of pH and calculated values according to  $pH = pH_0 + (10/[C_{organic}]) \times CaCO_{3added}$ 

### Evolution du pH des sols en fonction des quantités de carbonate de calcium ajoutées

Le *tableau 3* montre l'évolution du pH eau des échantillons en fonction des doses de  $CaCO_3$  ajoutées. Les variations du pH prennent systématiquement l'allure de courbes de neutralisation d'un acide par une base, même si l'intégralité de ces dernières n'est pas toujours observable car dépendante du pH initial de l'échantillon considéré. Pour les valeurs les plus acides, le pH tend à rester stable avant d'augmenter sensiblement et se stabiliser de nouveau à l'apparition d'un excès de carbonate de calcium. Dans ces conditions de complexité, nous avons réduit le domaine de pH considéré pour pouvoir utiliser des modèles linéaires simples. Pour cela nous avons exclu les valeurs correspondant à la présence de carbonate en excès en nous référant aux quantités de carbone minéral mesurées dans les extraits d'oxalate d'ammonium. Par convention, les essais pour lesquels  $[CaCO_{3lox}] > 0,25 \text{ g.kg}^{-1}$  n'ont pas été pris en compte. En règle générale, cela revient à se limiter à des valeurs de pH inférieures à environ 7,5. En revanche, aucune contrainte n'a été imposée pour les domaines les plus acides, la zone de stabilité du pH y étant généralement plus restreinte et d'incidence négligeable sur la linéarité des modèles à cause du pH initial des sols observés.

Dans ces conditions, on peut déterminer des coefficients de pentes correspondant à la fonction :

$$pH_i = a_i.[CaCO_{3ajouté}] + b_i \quad (1)$$

pour chacun des sols (*tableau 3*). Pour le premier d'entre eux on obtient par exemple :  $a_6 = 0,62$  et  $b_6 = 5,1$  avec  $r^2 = 0,99$  et  $n = 5$ .

L'influence de la teneur en carbone organique sur les coefficients  $a_i$  est particulièrement perceptible et en considérant l'ensemble des 15 sols du *tableau 3*, on aboutit à une relation simple telle que :

$$a_i = 10,5/[C]_i \approx 10/[C]_i \quad (2)$$

avec  $r^2 = 0,81$ ; dans laquelle  $[C]_i$  représente la teneur en carbone organique de l'échantillon  $i$  exprimée en  $\text{g.kg}^{-1}$ . En combinant les expressions (1) et (2) et en remarquant que  $b_i$  reste logiquement toujours proche du pH initial ( $pH_0$ ), on obtient :

$$pH_i = (pH_0)_i + (10/[C]_i).[CaCO_{3ajouté}] \quad (3)$$

L'expression (3) a été appliquée aux 20 sols et chaque niveau de chaulage de notre population test, pour le calcul des valeurs de  $pH_i$  attendues ( $pH_{calculé}$ ) en fonction de  $(pH_0)_i$ ,  $[C]_i$  et  $[CaCO_{3ajouté}]$ . La comparaison aux valeurs expérimentales ( $pH_{mesuré}$ ) conduit (pour  $[CaCO_{3lox}] < 0,25 \text{ g.kg}^{-1}$ ) à :

$$pH_{calculé} = 1,01.pH_{mesuré} \text{ avec } r^2 = 0,96;$$

comme illustré par la *figure 1*. Pour apprécier la qualité de la relation, on peut préférer raisonner sur les résidus ( $pH_{calculé} - pH_{mesuré}$ ). On remarque alors que ces derniers, même dans les quelques cas les plus extrêmes, ne dépassent pas 0,4 unité pH.

Les quantités d'amendement calcaire à ajouter pour obtenir une augmentation du pH donnée apparaissent ici comme inversement proportionnelles aux teneurs en carbone organique. En termes de physico-chimie cela signifie que la matière organique constitue la réserve prédominante d'entités acides à neutraliser pour augmenter le pH. Les travaux de Rémy et Marin-Lafliche (1974) en reprenant ceux de Joret *et al.* (1934) proposaient déjà une expression du type :

$$[CaCO_{3ajouté}] = k.(pH - pH_0).(Arg + 5MO)$$

dans laquelle  $k$  était une constante et Arg et MO représentaient respectivement les teneurs du sol en argile et en matière organique. Dans nos conclusions, le terme Arg n'apparaît pas, ce qui revient à considérer que l'incidence des sites des argiles dépendant du pH peut être négligée pour décrire les phénomènes observés.

## Evolution de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction du pH

Le *tableau 3* montre également l'évolution des CEC mesurées avec la cobaltihexammine en fonction du pH eau des échantillons. En appelant  $(CEC_0)_i$  et  $(pH_0)_i$ , les valeurs de ces deux paramètres avant apport de carbonate de calcium, pour un sol donné ( $i$ ), leur évolution peut se décrire par une relation linéaire simple telle que :

$$[CEC - CEC_0]_i = a'_i \cdot [pH - pH_0]_i \quad (4)$$

dans laquelle CEC représente la valeur de la capacité d'échange mesurée à une valeur du pH du sol qui lui-même intervient dans le second terme de l'expression (4). A partir des données du *tableau 3*, on peut calculer les coefficients de pente  $a'_i$ . Pour les échantillons 12 et 102; on trouve, par exemple,  $a'_{12} = 1,23$  ( $r^2 = 0,99$ ,  $n = 6$ ) et  $a'_{102} = 3,12$  ( $r^2 = 0,97$ ,  $n = 6$ ). Les teneurs en carbone organique  $[C]_{12}$  et  $[C]_{102}$  étant de  $11,7 \text{ g.kg}^{-1}$  et de  $34,6 \text{ g.kg}^{-1}$ , on peut d'ores et déjà noter la possibilité d'une influence de  $[C]_i$  sur  $a'_i$ .

Comme pour le chapitre précédent, l'étude a porté sur 35 échantillons et nous avons choisi les 15 échantillons du *tableau 3* pour déterminer la forme de la relation entre  $a'_i$  et  $[C]_i$ . On obtient :

$$a'_i = 0,071 \cdot [C]_i + 0,49 \text{ avec } r^2 = 0,80.$$

Cette expression permet de généraliser le calcul de l'évolution de la CEC en fonction du pH (4) pour tout sol en connaissant sa teneur en carbone organique selon :

$$[CEC - CEC_0]_i = (0,071 \cdot [C]_i + 0,49) \cdot [pH - pH_0]_i \quad (5)$$

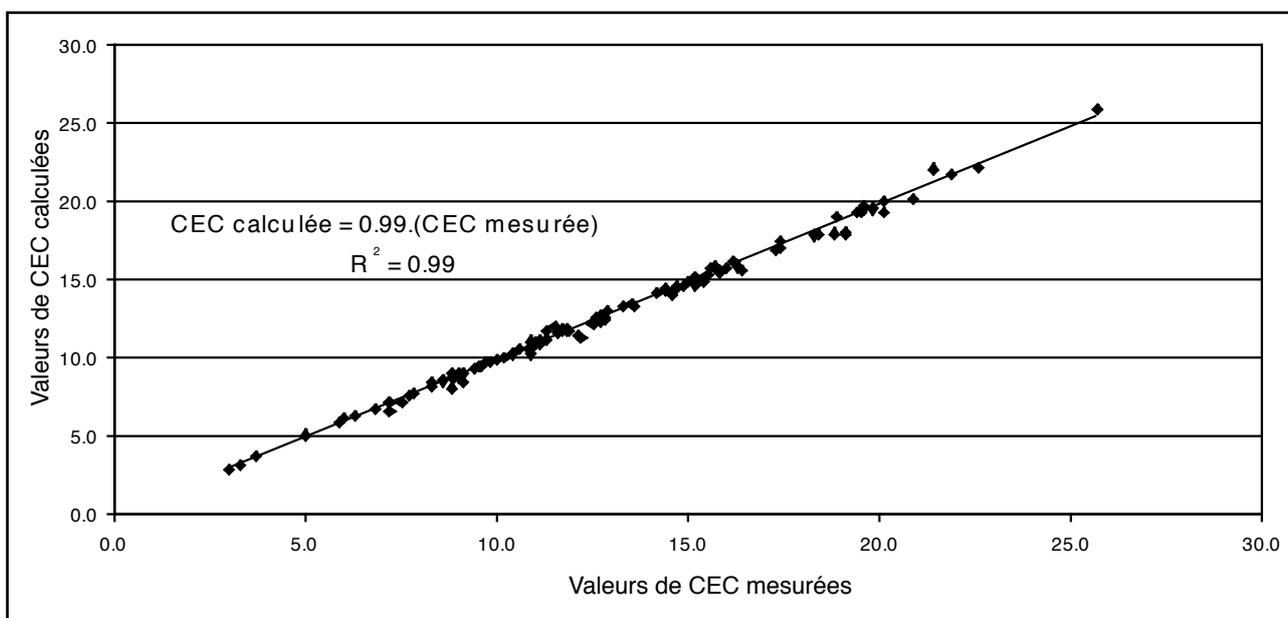
A partir de la relation (5), le calcul des valeurs attendues de la CEC ( $CEC_{calculée}$ ) a été effectué sur les 20 sols de la population test et pour chacun des traitements. La *figure 2* illustre la relation très étroite obtenue ( $r^2 = 0,99$ ) en comparant  $CEC_{calculée}$  aux valeurs expérimentales ( $CEC_{mesurée}$ ).

Pour la population de sols examinée, on peut donc conclure que nous pouvons calculer avec précision la capacité d'échange cationique « effective » d'un sol après chaulage, à partir de sa CEC initiale ( $CEC_0$ ), de son pH initial ( $pH_0$ ) et de sa teneur en carbone organique ( $[C]_i$ ).

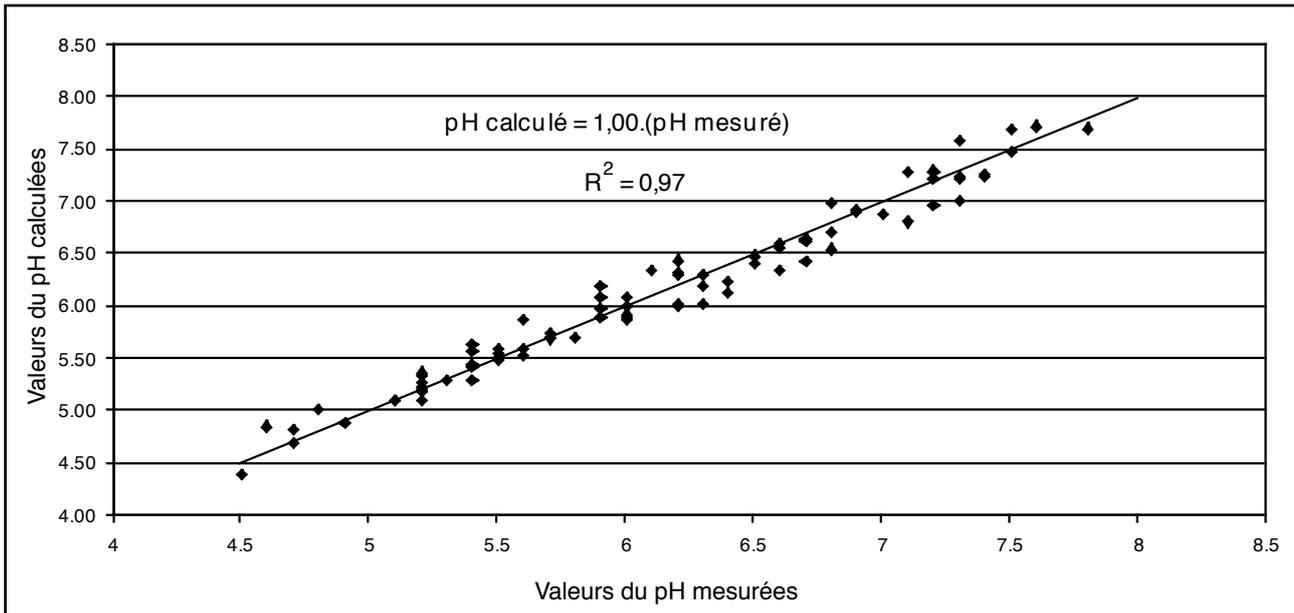
Outre l'utilisation qui en sera faite dans le chapitre suivant, la relation (5) permet de calculer la CEC pour une valeur de pH choisie (par exemple 4,5) pour laquelle on peut supposer que l'ensemble des sites réactifs de la matière organique sont protonés et donc inactifs. En considérant les charges permanentes de la fraction minérale portées préférentiellement par les argiles et en faisant abstraction d'éventuelles interactions avec la matière organique, la valeur obtenue ( $CEC_{pH\ 4,5}$ ) peut estimer la CEC des argiles par l'expression  $CEC_{arg} = (CEC_{pH\ 4,5}) / (FA)$ , dans laquelle FA représente la fraction des argiles du sol en  $\text{kg.kg}^{-1}$ . Pour les sols de l'étude, les domaines des valeurs trouvées pour les populations test et d'essai sont donnés dans le *tableau 1* ( $CEC_{arg}$ ).

**Figure 2** - Comparaison des valeurs calculées de la CEC et des valeurs expérimentales pour 20 sols et six niveaux de chaulage

**Figure 2** - Comparison between calculated and experimental values of the CEC for 20 soils and six levels of liming



**Figure 3** - Comparaison entre les valeurs expérimentales du pH et les valeurs selon  $pH = pH_0 + (1/(0,071 \times [C_{organique}] + 0,49)) \times CaCO_{3ajouté}$   
**Figure 3** - Comparison between experimental values of pH and calculated values according to  $pH = pH_0 + (1/(0,071 \times [C_{organic}] + 0,49)) \times CaCO_{3added}$



## Unification des approches pour le calcul des doses de chaulage

Les phénomènes et relations observés dans les deux chapitres précédents affectent à la matière organique un rôle central dans la régulation des équilibres acido-basiques et les évolutions de la CEC. On peut donc tenter de retrouver la relation (3) à partir de la relation (5).

En reprenant les échantillons de la population d'étude pour lesquels  $[CaCO_3]_{ox} < 0,25 \text{ g.kg}^{-1}$ , condition avec laquelle a été établie la relation (3), on a recherché une relation telle que :

$$[CEC - CEC_0]_i = a_i \cdot [CaCO_3]_{ajouté}$$

Il s'avère que les coefficients  $a_i$  sont tous proches de 1 et en considérant  $[CEC - CEC_0]_i = k \cdot [CaCO_3]_{ajouté}$ , pour l'ensemble des sols, on obtient  $k = 0,98 \approx 1$  avec  $r^2 = 0,93$  pour  $n = 33$ .

En reprenant l'expression (5) on peut écrire :

$$[CEC - CEC_0]_i = 1 \cdot [CaCO_3]_{ajouté} = (0,071 \cdot [C]_i + 0,49) \cdot [pH - pH_0]_i$$

ce qui conduit à :

$$pH_i = (pH_0)_i + (1/(0,071 \cdot [C]_i + 0,49)) \cdot [CaCO_3]_{ajouté} \quad (6)$$

L'application de (6) aux sols de la population test (lorsque  $[CaCO_3]_{ox} < 0,25 \text{ g.kg}^{-1}$ ), permet de comparer  $pH_{calculé}$  à  $pH_{mesuré}$ . On obtient ainsi la figure 3 équivalente à la figure 2 qui montre toutefois une relation légèrement plus étroite avec des valeurs de résidus inférieures à 0,3 unités pH alors qu'ils pouvaient atteindre 0,4 unités pH dans le cas précédent.

La similitude des conclusions générées par les relations (6) et (3) n'a rien de surprenant car on peut remarquer que les termes  $(1/(0,071 \cdot [C]_i + 0,49))$  et  $(10/[C]_i)$  restent relativement proches pour des valeurs de  $[C]_i$  comprises entre 10 et 40  $\text{g.kg}^{-1}$ . Dans les deux cas, la matière organique intervient de manière déterminante et les relations s'appliquent lorsque le carbonate de calcium n'est pas en excès, autrement dit lorsque  $[CaCO_3]_{ajouté}$  a participé exclusivement aux réactions de neutralisation.

Pour terminer ce chapitre on peut noter, qu'une pente proche de 1 entre la CEC et  $[CaCO_3]_{ajouté}$  signifie qu'une seule des deux fonctions basiques du carbonate de calcium est utilisée pour l'augmentation de la CEC. En effet, une variation de 1  $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  de la CEC correspond à 1  $\text{g.kg}^{-1}$  de  $CaCO_3$  et, compte tenu de la masse molaire de ce dernier (égale à 100), à 1  $\text{cmol.kg}^{-1}$ . Potentiellement cette dernière est susceptible de consommer deux centimoles d'ions  $H^+$  conduisant d'abord à la formation d'ions  $HCO_3^-$ , puis de dioxyde de carbone  $CO_2$ .

## CONCLUSION

Dans ce travail on a proposé une méthode de détection spécifique de faibles quantités de carbonates dans les sols, difficiles à apprécier avec des méthodes volumétriques classiques. S'appuyant sur une réaction de précipitation qui n'est pas obligatoirement totale, les quantités mesurées peuvent ne pas refléter exactement les quantités totales de carbonates initialement présentes. Toutefois

ce qui peut constituer un inconvénient pour certaines applications pourra s'avérer être un avantage lorsqu'il s'agira de prendre en compte un aspect de réactivité de la phase calcaire présente.

L'évolution du pH des sols consécutive à un apport de carbonate de calcium confirme une influence prépondérante de la matière organique. La seule prise en compte de ses teneurs a permis de généraliser à l'ensemble des sols étudiés le calcul des doses de carbonate de calcium à ajouter pour atteindre des valeurs de pH données. Des relations simples et présentant de fortes similitudes ont été obtenues par deux approches différentes.

Le premier effet de l'addition de carbonate de calcium se traduit par la neutralisation des sites acides de la matière organique. La conséquence directe est une augmentation de la capacité d'échange cationique. Une relation entre cette dernière et le pH a été mise en évidence qui permet d'estimer, sous certaines conditions, les contributions respectives des argiles et de la matière organique.

Entre cette étude et la pratique du chaulage, dont le calcul des doses, il y a la différence d'un grand nombre de facteurs d'influence liés, entre autres, à la nature des amendements, de leur cinétique de réaction et des contraintes d'incorporation et d'homogénéisation. Ces considérations n'enlèvent cependant rien, une fois les équilibres physico-chimiques atteints, au rôle majeur joué par la matière organique et à la relative simplicité de son intervention dans le calcul des doses.

## BIBLIOGRAPHIE

- Adams F., Evans C.E., 1962 - A rapid method for measuring lime requirements of red yellow podzolic soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, pp. 355-357.
- Bell P.P., 1996 - Predicting liming needs of soybean using soil pH, aluminium and manganese soil tests. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27, 13&14, pp. 2749-2764.
- Bertoluzzi E.C., Tessier D., Rheinheimer D.S., Julien J.L., 2005 - The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: an estimation of permanent and pH-dependent charges. *European Journal of Soil Science*, 57, 2, pp. 356-364.
- Bourrié G., Arousseau P., 1987 - pH et besoin en chaux, Colloque AFES, CEC et fertilisation des sols agricoles. Caen, 19 et 20 novembre 1987, pp. 155-173.
- Ciesielski H., Sterckeman T., 1997 - A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, 17, pp. 9-16.
- Drouineau G., 1942 - Dosage rapide du calcaire actif du sol. *Ann. Agro.*, 12, pp. 441-450.
- Joret G., Malterre H., Cazaban M., 1934 - L'appréciation des besoins en chaux des sols de limons d'après leur état de saturation en bases échangeables. *Ann. Agron.*, 22, 4, pp. 453-479.
- Magdoff F.R., Bartlett R.J., 1985 - Soil pH Buffering Revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, pp. 145-148.
- Mehlich A., 1976 - New buffer pH method for rapid estimation of exchangeable acidity and lime of soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 7, pp. 637-652.
- Parfitt R.L., Giltrap D.J., Whitton J.S., 1995 - Contribution of organic matter and clay minerals to the cation Exchange capacity of soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29, 9&10, pp. 1343-1355.
- Rémy J.C., Marin-Lafleche A., 1974 - L'analyse de terre : Réalisation d'un programme d'interprétation automatique. *Ann. Agron.*, 25, 4, pp. 607-632.
- Shoemaker H.E., McLean E.O., Pratt P.F., 1961 - Buffer methods for determining the lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, pp. 274-277.
- Viscarra Rossel R.A., Pérez Hoyos A., Walter C., 2002 - Estimations précises des besoins en chaux dans le Massif Armoricaïn. *Etude et Gestion des Sols*, 9, 3, pp. 197-212.
- Warman P.R., Walsh I.Y., Rodd A.V., 2000 - Field testing a lime requirement test for Atlantic Canada and effect of soil pH on nutrient uptake. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31, (11-14), pp. 2163-2169.
- Woodruff C.M., 1948 - Testing soils for lime requirements by means of a buffered solution and the glass electrode. *Soil Sci.* 66, pp. 53-63.

## Normes citées

- NF X 31-107 Qualité des sols - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette.
- NF X 31-130 Qualité des sols - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles.
- NF ISO 10390 Qualité du sol - Détermination du pH.
- NF ISO 10693 Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique.
- NF ISO 10694 Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire).