

Influence du pH sur les propriétés des sols : l'essai de longue durée des 42 parcelles à Versailles

pH effect on soils properties: long time experiment of 42 plots in Versailles

A. PERNES-DEBUYSER, D. TESSIER*

SUMMARY

In temperate regions, soil acidification is a real problem. The pH change causes transformations of both the chemical and physical properties of the soil. The 42 experimental plots at the Institut National de Recherche Agronomique (INRA) in Versailles, France, were created in 1929. Since that time, each plot has received either fertiliser or amendments (*table 1*). There are ten reference plots that have not been treated. Plots were dug up twice a year and left fallow. The results corresponding to 17 plots, 16 treated and one reference plot, are presented in this paper. The samples were collected in 1999 and compared to the 1929 soil reference. The pH was measured in water (Afnor, 1994), the cation exchange capacity (CEC) was determined at pH 7.0 (Afnor, 1994, CEC₇) and at the soil pH by the cobaltihexamine method (CIESIELSKI and STECKERMAN, 1997, CEC_{soil}). Exchangeable cations (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ and Na⁺) were measured after cobaltihexamine extraction and exchangeable aluminium by the KCl method (MCLEAN, 1965). Water retention measurements were carried out with an apparatus developed by TESSIER and BERRIER (1979) and Afnor (1996) at -10 kPa, with the Richards pressure plate cell at -1.6 kPa (RICHARDS, 1948) and with a controlled hygrometry dessicator at -107 MPa (TESSIER, 1984).

The average pH of the reference plot collected in 1929 was close to 6.3. In 1999, pH values ranged between 3.5 and 8.2. For plots treated with ammonium fertilisers the pH ranged from 3.5 to 5.5. In contrast, plots with basic treatment or liming had a soil pH that was close to 8.2 and was equilibrated with carbonates. Intermediate pH values (from 5.5 to 7.5) were obtained for plots treated with neutral salts such as KCl or NaNO₃, or with superphosphate.

INRA, Science du sol, Route de Saint-Cyr, 78026 Versailles cedex.

* Correspondance. E-mail : tessier@versailles.inra.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2003.

The cation exchange capacity in soils at the reference pH (7.0) demonstrated variations in soil composition. For example, the CEC_7 varied with clay content as a function of depth or with organic matter loss or gain due to lying fallow or to manure application. When the CEC was measured at soil pH (CEC_{soil}), strong differences were observed. Two groups of plots can be differentiated in 1999. One ranged between 11 and 16 $cmol^+/kg$; this range corresponded to plots with amendments or with fertilisers containing bases. A lower range of CEC_{soil} values (below 11 $cmol^+/kg$) was obtained with ammonium fertilisers. It is important to note that between pH = 6.0 and pH = 7.5 the CEC_{soil} doubled.

Six months after digging, the surface state of the soil was variable. Thick crusts dominated in acidic conditions, whereas the presence of dispersing cations (K^+ , Na^+), and a smooth surface was present in soil treated with amendments. In the soil profile, bulk density increased with acidity and sodium or potassium cation concentrations. At - 10 kPa, water retention measurements demonstrated that bulk density and sampling depth were linked with water retention: the higher the bulk density, the lower the water retention. At - 1.6 MPa, water retention was correlated to the amount of clay and organic matter content. We also showed that the exchangeable calcium content and CEC_{soil} influence water retention. At - 107 MPa, water retention depends on pH as well as the CEC_{soil} and exchangeable cation concentration.

The main purpose of this study was to show that after 70 years, plots subjected to intensive fertilisation or amendments and lying fallow (i.e., without organic matter restitution), have dramatically different soil properties. The first indicator of this evolution was pH. Ammonium fertilisers produced very acid plots (pH 3.5 to 5.0). In the presence of neutral salts (e.g., KCl, $NaNO_3$) and in the reference plot, the pH had decreased a little. In liming or basic treatment plots, the pH is controlled at 8.2 by carbonates. The second important factor to consider is the cation exchange capacity value. When measured at a reference pH (pH = 7.0), the CEC_7 reflects the natural components present in a soil, but doesn't consider the influence of physico-chemical factors that operate in the native soil. After 70 years without organic restitution, the soil has lost approximately half of its original organic matter content, and as a result the exchangeable sites were approximately 2 $cmol^+/kg$.

The effective CEC at soil pH demonstrates the influence of pH on variable charges due to mineral constituents and organic matter. Plots with ammonium fertilisers have a low cation exchange capacity. Fertilisers with sodium and potassium cations have increased the exchangeable sodium (up to 11% of the CEC_{soil}) or potassium (18%) respectively. The cation exchange capacity doubled in going from acidic plots to liming plots, and in the latter the CEC is mainly saturated with exchangeable calcium.

In situ plot observations show that soil physico-chemical properties strongly influence not only soil surface state, but also soil profile porosity. Both acidification and dispersing cations are factors in soil degradation, whereas high pH values and calcium as the exchangeable cation produce strong structure stability and high porosity. It is also interesting to note that the CEC_{soil} can double between pH = 6.0 and pH = 7.5, thus influencing the physical properties of the soil. Comparing CEC_7 and CEC_{soil} facilitates the prediction of the effects of fertilisation and amendments on soil properties. The cation exchange capacity at soil pH can be used as an excellent indicator of soil quality.

Key-words: *long-term experiment, fertilisation, pH, acidification, exchangeable cations, cation exchange capacity.*

RÉSUMÉ

Les pratiques de fertilisation et d'amendement peuvent contribuer à modifier profondément les propriétés des sols. Ceci est mis en évidence par le dispositif des 42 parcelles de l'INRA à Versailles qui reçoit chaque année les mêmes traitements depuis 1929. Il présente l'originalité d'être en jachère nue. Les résultats reportés ici reposent sur 16 traitements que nous comparons à une parcelle témoin. Le sol est à caractère limoneux avec 14 à 22 % d'argile. Le pH, la capacité d'échange au pH du sol (CEC_{sol}), et les cations échangeables ont été mesurés. Des mesures de porosité, de rétention de l'eau à différents potentiels de l'eau ont été effectuées.

Des variations considérables de pH sont observées. Les engrais ammoniacaux conduisent à des parcelles très acides (pH 3,5 à 5,0), à faible CEC_{sol} , essentiellement saturée par des cations aluminium. Dans les parcelles chaulées ou recevant des amendements basiques, le pH est tamponné à 8,2 par les carbonates. La CEC_{sol} double du sol acide au sol chaulé où elle est majoritairement saturée par du calcium échangeable. Avec les sels neutres (par exemple KCl, $NaNO_3$) le pH n'a pas changé et pour le témoin il a légèrement baissé. Des observations de terrain montrent que ces différents états physicochimiques sont en relation avec les états de surface du sol et influencent la porosité du sol en profondeur.

Ainsi dans les sols des régions tempérées la CEC_{sol} peut doubler dans un domaine très restreint de pH (6,0 à 7,5), orientant fortement les propriétés physiques des sols.

Mots clés : *expérimentation longue durée, fertilisation, pH, acidification, propriétés des sols, capacité d'échange en cations.*

1 – INTRODUCTION

Sous climats tempérés, l'acidification des sols devient un véritable problème que ce soit sous forêt ou sous culture. Or ce changement de pH implique de nombreuses transformations des propriétés des sols. Le but de l'expérimentation des 42 parcelles de l'INRA à Versailles est d'étudier les changements de propriétés des sols, tant chimiques que physiques, par l'action conjuguée des conditions climatiques et des apports d'engrais ou d'amendements.

La question principale de ce travail est de montrer l'importance de la variation du pH dans les propriétés des sols en vue de raisonner la fertilisation des sols par la prise en compte de la mesure de capacité d'échange en cations. L'originalité de l'étude repose sur la mise en place de l'essai sur un sol homogène en 1929, alors qu'en 1999 une large gamme de pH et de capacité d'échange en cations est observée sur les parcelles.

Tableau 1 Parcelles et apports.**Table 1** Plots and treatments.

Parcelle	Apport	Ions principaux	Réaction
6	Nitrate d'ammonium	$\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$	acide
7	Chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$	acide
11	Témoin	sans apport	
12	Fumier	Molécules organiques	
14	Phosphate d'ammonium	$\text{NH}_4^+ \text{HPO}_4^{2-}$	acide
16	Nitrate de calcium	$\text{Ca}^{2+} \text{NO}_3^-$	neutre
17	Nitrate de sodium	$\text{Na}^+ \text{NO}_3^-$	neutre
18	Sang desséché	Molécules organiques	
19	Sulfate d'ammonium	$\text{NH}_4^+ \text{SO}_4^{2-}$	acide
25	Sulfate de potassium	$\text{K}^+ \text{SO}_4^{2-}$	neutre
26	Chaux	$\text{Ca}^{2+} \text{OH}^-$	basique
27	Superphosphate	Phosphates Ca^{2+}	neutre
29	Sylvinite	$\text{K}^+ \text{Na}^+ \text{Cl}^-$	neutre
33	Phosphate naturel	Phosphates Ca^{2+}	basique
35	Scories	Silicates Ca^{2+}	basique
37	Chlorure de potassium	$\text{K}^+ \text{Cl}^-$	neutre
39	Carbonate de calcium	$\text{Ca}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$	basique

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le dispositif des 42 parcelles est situé sur le centre de recherche de l'INRA à Versailles. Il a été mis en place en 1929 et a fait l'objet d'un suivi régulier depuis cette date. Chaque parcelle de 5 m² reçoit un apport annuel d'engrais ou d'amendements. Dix parcelles servent de témoins. Contrairement à d'autres essais, l'expérimentation repose sur une jachère nue où les pratiques culturales consistent en un bêchage bisannuel sur une profondeur de 25 cm et un désherbage empêchant le développement de la végétation. Les parcelles sont réparties en deux groupes : des engrais azotés et des amendements organiques d'une part, des engrais phosphatés et potassiques et des amendements calciques d'autre part. Nos résultats reposent sur 17 des 42 parcelles et correspondent à l'ensemble des traitements dont une parcelle témoin (tableau 1). Afin de comparer les sols, les analyses ont été effectuées sur des prélèvements de 1999, ainsi que sur un échantillon datant de 1929, conservé dans un flacon à l'abri de l'air. Pour les mesures physicochimiques, les échantillons ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm. Pour les mesures physiques des blocs non perturbés ont été collectés. La teneur en argile et le pH mesuré dans l'eau ont été effectués selon les normes Afnor (1996). La capacité d'échange cationique et les cations échangeables ont été déterminés au pH du sol par échange avec du chlorure de cobaltihexammine (CEC_{sol}) (CIESIELSKI et STECKERMAN, 1997). L'aluminium échangeable a été dosé par extraction au KCl

(MCLEAN, 1965). La CEC a aussi été mesurée à un pH de référence (pH = 7,0) par la méthode Metson à l'acétate d'ammonium (CEC₇) (Afnor, 1994). Le carbone organique a été mesuré par analyse élémentaire (C & N Fison Carlo Erba). Les mesures de rétention en eau et de porosité ont été effectuées aux potentiels de l'eau de — 10 kPa par le dispositif de TESSIER et BERRIER (1979), à — 1,6 MPa à l'aide d'une presse à membrane (RICHARDS, 1948) et — 107 MPa dans une enceinte close avec une pression de vapeur déterminée (TESSIER, 1984). La teneur en eau a été mesurée par référence au poids de l'échantillon séché à 105 °C.

3 – ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES

En 1929 le pH des parcelles était voisin de 6,3. En 1999, il est de 5,6 pour le témoin. Dans les autres parcelles, la gamme de pH va de 3,5 à 8,2. Trois classes de pH peuvent être identifiées. La première varie de pH = 3,5 à pH = 5,5. Elle correspond aux parcelles recevant des engrais ammoniacaux dont le sol s'est fortement acidifié. La deuxième est comprise entre pH = 5,9 et 6,5 avec des apports d'engrais sous forme de sels neutres comme KCl ou NaNO₃. Dans ces parcelles le pH a peu évolué par rapport à 1929. Le dernier groupe est constitué des parcelles recevant des engrais phosphatés ou des amendements basiques. Le pH de ces parcelles a augmenté depuis 1929, jusqu'à atteindre dans les parcelles calciques un pH de 8,2 tamponné par les carbonates en excès.

Tableau 2 Corrélation entre la capacité d'échange en cations (CEC) et le pH du sol.

Table 2 Links between cation exchange capacity (CEC) and soil pH.

	Moyenne (cmol ⁺ /kg)	Écart-type (cmol ⁺ /kg)	Coefficient de corrélation avec le pH
CEC méthode Metson CEC ₇	11,0	1,8	0,11
CEC cobaltihexammine CEC _{sol}	11,2	2,9	0,80

Seuil du test de corrélation à 5 % : 0,35.

Les mesures de CEC à pH = 7,0 permettent de comparer les sols à un pH constant (tableau 2). La variabilité de la CEC₇ entre les parcelles est surtout expliquée par la teneur en argile qui varie de 14 à 22 %. Le coefficient de corrélation entre la CEC₇ et la teneur en argile est de 0,53 (seuil du test de corrélation à 5 % = 0,35). La forte teneur en matière organique de la parcelle 12 (fumier) explique sa capacité d'échange très supérieure aux autres parcelles. Si on compare la valeur actuelle moyenne de la CEC₇ à celle de la parcelle témoin de 1929, la baisse de capacité d'échange est estimée à 2 cmol⁺/kg, exceptée

pour la parcelle fumier. Ceci est en relation avec la baisse systématique du taux de matières organiques qui passe de 2,8 % en 1929 à 1,2 % en moyenne dans l'horizon 0-25 cm ou 0,9 % dans l'horizon 25-40 cm en 1999.

Pour la capacité d'échange au pH du sol (CEC_{sol}), sur les échantillons des parcelles témoins la valeur est de 15,3 $cmol^+/kg$. En 1999, la CEC_{sol} mesurée dans les mêmes conditions varie considérablement et on peut distinguer deux groupes principaux. Un premier groupe pour lesquels la CEC_{sol} s'est maintenue à sa valeur initiale ou a baissé jusqu'à un tiers de sa valeur initiale (16 à 11 $cmol^+/kg$). Ce sont essentiellement les parcelles avec apport d'engrais phosphatés ou d'amendements basiques (chaux, carbonates, scories). L'autre groupe des parcelles possède une CEC_{sol} inférieure à 11 $cmol^+/kg$ et a perdu plus d'un tiers pour les apports de sels neutres (engrais potassiques et nitriques), à plus de la moitié de sa valeur initiale pour les engrais acidifiants (engrais ammoniacaux). La parcelle 12 (fumier) fait exception avec une CEC_{sol} de 18 $cmol^+/kg$.

Le suivi simultané de la CEC_{sol} et du pH apporte une information supplémentaire liée à la grande variabilité du pH dans le dispositif (tableau 2). Selon le pH, la CEC_{sol} du dispositif varie du simple au double. Pour des pH inférieurs à 6,0, la CEC_{sol} des parcelles est inférieure à 10 $cmol^+/kg$. Entre pH = 6,0 et 7,5, la CEC_{sol} des parcelles peut doubler. Les valeurs maximales de CEC_{sol} sont obtenues au-delà de pH = 8,0.

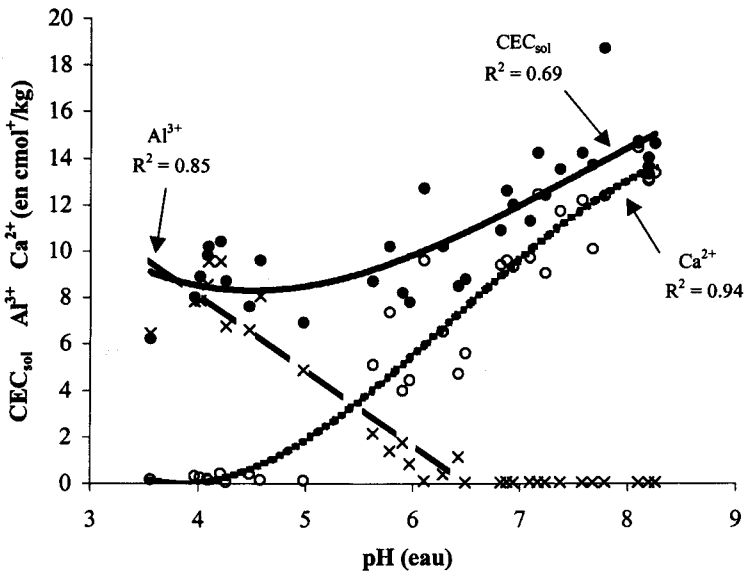


Figure 1 Effet du pH sur la capacité d'échange cationique (CEC_{sol}) et les teneurs en calcium et aluminium échangeables.

Effect of pH on cation exchange capacity (CEC_{soil}) and calcium and aluminium contents.

Les teneurs en calcium et aluminium échangeables des parcelles dépendent de leur pH (*figure 1*). Au-dessus de pH égal à 8,0 le calcium est le cation majoritaire et sature la capacité d'échange à plus de 80 %. De pH égal à 8,0 à pH inférieur à 5,0 le calcium échangeable diminue fortement pour ne représenter aux pH inférieurs à 5,0 que quelque 5 % de la CEC. À l'opposé la teneur en aluminium échangeable, nulle pour un pH supérieur à 6,0, augmente d'autant plus fortement que le pH diminue en dessous de pH égal à 5,5. Il devient alors le cation majoritaire en allant même dans certaines parcelles très acides jusqu'à saturer l'ensemble de la CEC.

Les teneurs en calcium et aluminium échangeables sont liées directement au type d'engrais ou d'amendement apporté et plus précisément à l'apport ou non de bases (*tableau 3*). La teneur en calcium échangeable était de 13,3 cmol⁺/kg en 1929 et représentait 87,1 % de la CEC_{sol}. Après apport d'amendements basiques ou d'engrais phosphatés, la teneur en calcium échangeable reste identique à celle de 1929. Aujourd'hui elle représente jusqu'à 98 % de la CEC_{sol} qui a par ailleurs diminué notamment du fait de la perte en matières organiques. Dans toutes les autres parcelles la teneur en calcium échangeable a diminué et représente une part de la CEC_{sol} variable selon la valeur du pH.

Tableau 3 pH, CEC_{sol} et cations échangeables de quelques parcelles en 1929 et 1999.

Table 3 pH, CEC_{soil} and exchangeable cations of some plots in 1929 and 1999.

Parcelle	Traitement	pH	CEC _{sol}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺ _{KCl}
11	1929	6,3	15,3	13,3	1,3	0,2	0,1	0
11	Témoin	5,6	8,7	5,1	0,7	0,2	0,04	2,2
14	(NH ₄) ₂ HPO ₄	3,4	6,2	0,2	0,2	0,1	0,01	6,4
12	Fumier	7,8	18,7	12,4	2,4	3,4	0,1	0
17	NaNO ₃	6,4	8,5	4,7	0,5	0,3	1,0	1,1
37	KCl	6,3	10,2	6,5	0,7	2,0	0,04	0,4
39	CaCO ₃	8,2	13,3	13,1	0,2	0,2	0,03	0

CEC_{sol}, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ : capacité d'échange cationique et cations échangeables mesurés à la cobaltihexammine en cmol⁺/kg ; Al³⁺_{KCl} : aluminium échangeable mesuré au KCl en cmol⁺/kg.

Les autres cations présents sur le complexe d'échange évoluent fortement et ne dépendent pas de la variation du pH mais de la nature du traitement de chaque parcelle (*tableau 3*). Pour les engrais sodiques la teneur en sodium échangeable est passée de 0,1 cmol⁺/kg en 1929 à 1,0 cmol⁺/kg soit 11 % de la CEC_{sol} (parcelle 17, NaNO₃). Pour les autres parcelles la teneur en sodium a diminué de plus de la moitié. Les engrais potassiques enrichissent la teneur en K⁺ avec 2 cmol⁺/kg soit 19,2 % de la CEC_{sol} occupée au lieu de 0,2 cmol⁺/kg en 1929 (parcelle 37, KCl).

4 – ÉTAT DE SURFACE ET RÉTENTION DE L'EAU

Les états de surface des parcelles présentent des aspects très variables, par exemple en mars 2000, six mois après bêchage (*figure 2*). Les parcelles vont d'une structure grumeleuse, largement préservée malgré les précipitations (parcelles calciques, parcelle fumier), à des structures de plus en plus dégradées voire complètement détruites avec une épaisse croûte de battance (parcelles acides avec des engrais ammoniacaux, parcelles sodiques et potassiques).

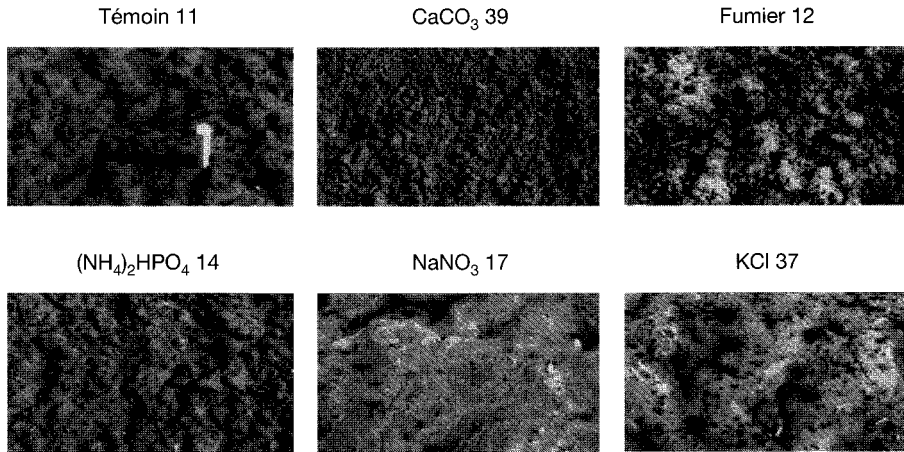


Figure 2 Aspect de quelques parcelles avant bêchage, mars 2000.
View of some plots before digging, 2000, march.

Dans les parcelles, le volume apparent moyen du sol, qui donne une information sur sa porosité, est de $0,65 \text{ cm}^3/\text{g} \pm 0,04$. Nous avons effectué une analyse statistique en couplant cette information avec des données classiques (granulométrie, CEC, pH, cations échangeables). Un lien significatif apparaît entre le volume apparent et la teneur en cations monovalents échangeables (K^+ , Na^+). Les coefficients obtenus sont respectivement de $-0,408$ et $-0,457$ (seuil du test à 5 % : $0,349$) pour la teneur en sodium et potassium échangeable. Soulignons que la parcelle fumier, de par ses caractéristiques particulières, a été exclue du traitement statistique.

Pour chacun des potentiels de l'eau, les teneurs en eau varient fortement d'une parcelle à l'autre. Les résultats des mesures de rétention de l'eau effectuées à -10 kPa , $-1,6$ et -107 MPa ont été synthétisés dans le *tableau 4*. L'analyse statistique permet de préciser les coefficients de corrélation entre les humidités aux différents potentiels de l'eau et d'autres variables relatives aux sols, comme le volume apparent, la profondeur, la valeur du pH, la teneur en argile, en matières organiques, en calcium échangeable et la CEC_{sol} . Nous n'avons pas pris en compte la parcelle 12 (fumier) qui se distingue par sa teneur en matière organique quatre fois supérieure aux autres parcelles.

Tableau 4 Coefficient de corrélation entre les teneurs en eau et différentes variables du sol, à différents potentiels de l'eau.

Table 4 Correlation coefficient between soil water retention and soil data, at different water potentials.

	V_{app}	z	pH	Argile	C_{org}	CEC_{sol}	Ca^{2+}
W_{10}	0,369	0,385	-0,069	0,340	-0,048	0,181	0,094
$W_{1,6}$	-0,114	0,683	0,295	0,747	-0,522	0,596	0,403
W_{107}	0,183	0,226	0,418	0,298	-0,337	0,586	0,569

Seuil du test à 5 % : 0,349 ; W_{10} , $W_{1,6}$, W_{107} : teneur en eau à - 10 kPa, - 1,6 et - 107 MPa ; V_{app} : volume apparent au potentiel de l'eau concerné ; z , l'horizon de prélèvement (0-25 cm et 25-40 cm) ; C_{org} : teneur en carbone organique ; CEC_{sol} : capacité d'échange en cations mesurée à la cobaltihexammine ; Ca^{2+} : calcium échangeable mesuré à la cobaltihexammine.

À - 10 kPa (W_{10}) la rétention en eau est liée au volume apparent et à z , l'horizon de prélèvement. À 1,6 MPa ($W_{1,6}$) elle est liée à la teneur en argile, en calcium échangeable et à la valeur de la CEC_E , ainsi qu'à la profondeur. Notons que la matière organique influence négativement la rétention de l'eau. À - 107 MPa (W_{107}) le lien existe avec le pH, la CEC_{sol} et la teneur en calcium échangeable.

5 - DISCUSSION

Le premier résultat important de cette recherche est de montrer qu'après 70 ans de divers traitements comparables à une fertilisation intensive, et sans végétation, les sols peuvent fortement évoluer. Le pH est le premier indicateur de cette évolution. Dans les parcelles témoins le pH a baissé de 0,7 unité. Pour les autres parcelles la variation dépend du traitement. Les traitements ammoniacaux acidifiant considérablement les sols puisque leur pH descend jusqu'à 3,5. En revanche les traitements basiques comme les amendements calcaires et les engrais apportant du calcium combiné à un ion fertilisant (scories de déphosphoration) augmentent le pH jusqu'au seuil de 8,2 valeur tamponnée par les carbonates en excès. Les autres apports du type sels neutres (KCl, $NaNO_3$...) ont eu peu d'effet sur le pH qui est resté voisin de celui de 1929. Nous pouvons ici interpréter ces phénomènes comme étant liés à l'effet acidifiant ou alcalinisant des ions apportés sur les constituants des sols.

Le second facteur important permettant de suivre l'effet des pratiques de fertilisation et d'amendement est la valeur de la capacité d'échange. La CEC à $pH = 7,0$ permet de suivre en condition standard l'évolution de la nature des constituants, sans faire référence à des variations de l'état physicochimique du sol. Après 70 ans, sans restitution organique, le sol sur les 25 premiers centimètres, a perdu environ la moitié de sa matière organique et donc une partie de ses sites échangeables (~ 2 $cmol^+/kg$). La CEC_7 nous donne une informa-

tion liée aux constituants argileux et organiques (PARFITT *et al.*, 1995). Dans les parcelles, la variation enregistrée sur la CEC_7 est faible. La teneur en matière organique, exceptée dans la parcelle fumier, est peu variable d'une parcelle à l'autre vu l'absence de plantes et d'apport de matières organiques. Ainsi la variation de la CEC_7 s'explique surtout par les variations de teneur en argile, d'un horizon à l'autre.

C'est la CEC mesurée au pH du sol qui apporte le plus d'information sur l'évolution de ses propriétés. La CEC_{sol} peut doubler entre les pH élevés et les bas pH, même dans les sols dont la fraction argile est relativement riche en illites et en smectites. En fait le pH intervient au niveau des charges variables des constituants organiques ou argileux (JULIEN et TURPIN, 1999) qui ne sont pas à négliger. La *figure 3* reprend les données expérimentales obtenues et montre la répartition des sites d'échange en fonction du pH. La variation de la charge a lieu dans une fourchette de pH très restreinte et se fait entre $pH = 6$ et $pH = 7,5$. Seules les phases argileuses possèdent des charges permanentes, indépendantes du pH, et nous pouvons les estimer à environ $8 \text{ cmol}^+/\text{kg}$. Or avec un pH supérieur à 6-7,5, la capacité d'échange double. Ceci peut être expliqué par le taux de déprotonation des surfaces des constituants organiques et minéraux, aussi bien que par les charges de bordure des argiles ou la déprotonation des hydroxydes des kaolinites ou des oxydes (CHARLET et SCHLEGEL, 1999).

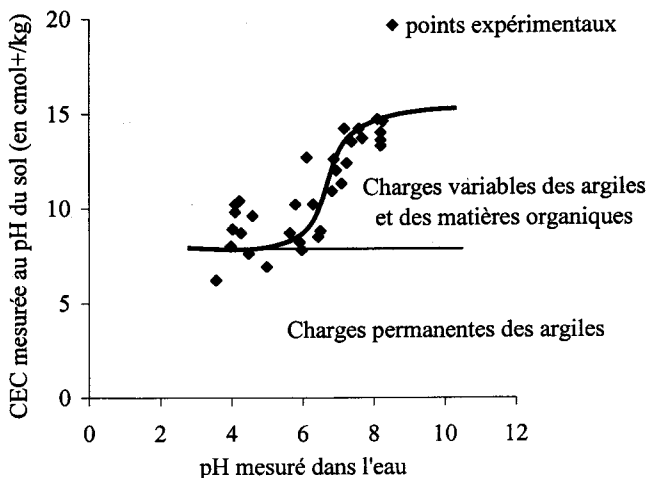


Figure 3 Explication schématique de la répartition des charges de surface des constituants minéraux et organiques en fonction du pH.

Diagrammatic representation of pH variation and electric surface charges of soil mineral and organic components.

Les variations de concentrations en calcium et en aluminium échangeables sont aussi à relier au pH. Lorsque le pH est supérieur à 7, le calcium, cation majoritaire, occupe au moins les deux tiers de la CEC_{sol} . Il la sature à plus de 98 % à pH égal à 8,2. Dans l'intervalle restreint de pH égal à 7,5 à pH égal à 6, le calcium échangeable est progressivement chassé des constituants orga-

niques et minéraux en même temps que la capacité d'échange en cations diminue. En dessous de pH égal à 6 le calcium représente moins de 5 % de la CEC_{sol} . Il est remplacé sur le complexe adsorbant par des cations aluminium comme c'est le cas à pH < 5 où ces derniers représentent plus de 80 % de la CEC_{sol} .

Les teneurs en magnésium, potassium et sodium échangeables dépendent des traitements. Sur le sol témoin de 1929, le sodium est peu présent sur les sites d'échange : à peine 0,5 % de la CEC_{sol} . L'apport de Na^+ fait augmenter jusqu'à 12 % de la CEC_{sol} dans le cas de la parcelle 17 ($NaNO_3$). En 70 ans cette teneur atteint un palier. Le sodium est fortement concurrencé par les cations de valence supérieure présents. Le potassium et le magnésium augmentent eux aussi lors d'apports contenant ces cations. Dans la parcelle 12 (fumier) le magnésium et le potassium échangeables occupent respectivement 13 et 18 % de la CEC_{sol} .

De ce qui précède, nous notons trois grands groupes de parcelles dans lesquels l'environnement physicochimique s'est différencié.

Dans les parcelles ayant reçu des apports basiques (amendements calcaires ou engrais contenant une base) les hydroxyles présents à la surface des matières organiques et des argiles se sont dissociés sous l'action des bases apportées. Les sites de surface créés ont été saturés par du calcium, donnant ainsi naissance à des sites échangeables supplémentaires. La capacité d'échange en cations de ces parcelles a été ainsi fortement augmentée.

Les sels neutres ont peu d'effet sur le pH qui reste très proche de celui des parcelles au début de l'essai c'est-à-dire en 1929. Pour ces parcelles, le pH est aujourd'hui supérieur à celui des parcelles témoins n'ayant reçu ni engrais ni amendement. Avec les sels neutres, et en fonction de leur composition, une partie du calcium échangeable a été éliminée des sites d'échange au profit d'autres cations apportés par les traitements : Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . Ce groupe de traitements se situe cependant dans la fourchette de pH influençant fortement la CEC_{sol} . Celle-ci passe du simple au double en une unité et demi de pH avec les sels neutres, bien que la variation de pH soit faible. On notera aussi qu'avec les traitements apportant un cation unique sur 70 ans, c'est-à-dire avec $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$, KCl , ou $NaNO_3$, le taux de saturation avec chacun des cations est proche de 100 % pour Ca^{2+} , 18 % pour K^+ et 11 % pour Na^+ . Nous avons donc une bonne estimation de la sélectivité du sol pour ces cations.

Pour les parcelles ayant reçu des engrais ammoniacaux, le pH est extrêmement bas. Ceci est en accord avec ce que l'on sait de la minéralisation des NH_4^+ par l'activité microbienne (STRONG, 1995). Dans ce cas l'acidification n'a pas été introduite par des rejets de protons provenant de la rhizosphère, ni par la minéralisation des restitutions organiques. C'est donc essentiellement le rejet de protons dû à la nitrification de NH_4^+ qui est le principal agent acidifiant du système. Il en résulte, du fait de la protonation des sites de surface, une baisse de la capacité d'échange en cations. En milieu très acide, une dissolution partielle des argiles avec la présence d'aluminium échangeable se produit. Nos résultats montrent que l'aluminium échangeable devient significatif en dessous de pH = 6,0.

Si les sols se sont fortement différenciés au niveau de leur environnement physicochimique, des changements considérables sont aussi intervenus dans

les propriétés physiques. Les observations de terrain montrent des états de surface très différents. Ces différences sont liées à l'acidification et au type de cation échangeable fixé aux sites d'échange. Nous observons que le volume apparent est influencé par la granulométrie : notamment par la teneur en constituants grossiers. Plus ils sont abondants, plus le sol se densifie et plus le volume apparent diminue. De même le volume apparent est influencé par l'abondance de cations monovalents échangeables. Dans les parcelles sodiques le volume apparent est en effet inférieur de 7,4 % par rapport aux autres parcelles. Dans les parcelles potassiques cette différence est de 6,5 %. La nature des cations échangeables influence donc fortement le volume apparent du sol en l'augmentant surtout par la présence de cations monovalents alors que par ailleurs ces cations ont un effet dispersant sur les particules du sol.

Nous montrons que les mécanismes entrant en jeu dans la rétention hydrique par le sol diffèrent selon le potentiel de l'eau. À -10 kPa, c'est-à-dire à une teneur en eau proche de la capacité au champ, la rétention de l'eau dépend de la structure du sol. L'importance de l'organisation des particules à ce niveau est mise en évidence par le lien existant entre la rétention de l'eau et la densité apparente du sol. À $-1,6$ MPa, au potentiel de l'eau proche du point de flétrissement des plantes, les constituants interviennent surtout quantitativement mais aussi qualitativement par leurs charges électriques de surface. L'importance de ces dernières est montrée par le lien entre la CEC mesurée au pH du sol et la rétention de l'eau à ce potentiel. Ceci est conforme aux travaux de BIGORRE *et al.* (2000) qui montrent que la rétention de l'eau est reliée à la valeur de la capacité d'échange du sol. À -107 MPa, état proche du séchage à l'air, l'environnement physicochimique devient le facteur le plus important. Il existe alors un lien entre la rétention de l'eau et le pH, la CEC_{sol} et la teneur en calcium échangeable. Les charges de surface des argiles sont concernées car l'eau retenue à ce potentiel est intimement liée aux charges variables qui selon le pH du sol vont retenir ou non des molécules d'eau. À ce niveau nous pouvons donc établir la relation avec les différents traitements des parcelles qui ont abouti à ces changements.

6 - CONCLUSION

Ce travail montre qu'il est possible de changer les propriétés des sols simplement par l'apport d'engrais ou d'amendement. Ces changements modifient l'environnement physicochimique du sol. Or la seule variation du pH du sol est lourde de conséquences. Elle s'accompagne d'une variation de la capacité d'échange en cations, des teneurs en cations échangeables mais aussi des propriétés physiques.

La prise en compte de la capacité d'échange en cations à un pH de référence égal à 7,0 nous renseigne sur les constituants du sol organiques ou minéraux. En revanche la CEC mesurée au pH du sol est un indicateur de la qualité des sols. En effet elle nous précise l'état physicochimique du sol en

prenant en compte le facteur pH. Le raisonnement sur la différence entre ces deux mesures de CEC dans une démarche d'étude peut alors aider à mieux étudier les pratiques d'amendement et la mobilité des cations.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Afnor, 1994. Qualité des sols. Recueil de normes françaises. Afnor, Paris France. 533 p.
- BIGORRE F., TESSIER D., PEDRO G., 2000. Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 330, 1-6.
- CHARLET L., SCHLEGEL M.L., 1999. La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particule. *C.R. Acad. Agri. de France*. 85 (2), 7-24.
- CIESIELSKI H., STECKERMAN T., 1997. Determination of exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17, 1-7.
- JULIEN J.L., TURPIN A., 1999. Surfaces réactives et raisonnement de quelques propriétés chimiques de sols acides. *C.R. Acad. Agri. de France*. 85 (2), 25-35.
- McLEAN E.O., 1965. Exchangeable aluminium. In: *Methods of soil analysis - Part II - Chemical and microbiological properties*. Agronomy, 9, 985-988.
- 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.*, 26 (9-10), 1343-1355.
- RICHARDS L.A., 1948. Porous plate apparatus for measuring moisture and transmission by soil. *Soil Sci.*, 66, 105-110.
- STRONG W.M., 1995. Nitrogen Fertilization of Upland Crops. In: BACON (ed.), *Nitrogen fertilization in the environment*, 129-169.
- TESSIER D., 1984. Étude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. *Th. Doct. Univ. Paris VII*, 361 p.
- TESSIER D., BERRIER J., 1979. Utilisation de la microscopie à balayage dans l'étude des sols. Observation de sols soumis à différents pF. *Bulletin de l'AFES*, 1, 67-82.