

Rôles du pH, de la CEC effective et des cations échangeables sur la stabilité structurale et l'affinité pour l'eau du sol

J-L. Julien* et D. Tessier

Membres de l'Académie d'Agriculture de France, 18 rue de Bellechasse, 78007 Paris, France.

* Auteur correspondant : jeanluc_julien@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Les agronomes font souvent état d'un lien entre le pH des sols et leur structure, deux caractéristiques du sol très différentes. Dans cet article, l'objectif est d'identifier ce lien, puis, à partir de résultats d'essais, d'exposer les mécanismes en jeu de la manière la plus pédagogique possible. Les données prises en compte reposent sur le dispositif des 42 parcelles de Versailles mis en place en 1929, reprises et enrichies. Dans le sol étudié, les argiles présentent essentiellement une charge négative permanente, quel que soit le pH, alors que pour les matières organiques leur charge négative s'accroît avec l'augmentation du pH. La hausse du pH est donc à l'origine de l'augmentation de la CEC effective du sol. Pour expliquer les relations entre la CEC effective, l'affinité du sol pour l'eau et la stabilité des agrégats, il est nécessaire d'étudier le sol à plusieurs échelles, du nanomètre au millimètre. L'augmentation de la CEC effective permet d'augmenter la densité de cations hydratés, notamment Ca^{2+} adsorbés sur les surfaces des constituants (échelle nanométrique) et à rendre le sol plus hydrophile en raison de la nature polaire des molécules d'eau. Les interactions entre les cations hydratés et la surface des constituants modifient la relation sol-eau, augmentant la vitesse d'humectation et développant une microstructure (échelle inférieure au micromètre) en volume plus importante. Ces interactions modifient aussi, au niveau de la microstructure, la nature et le nombre des liaisons entre les argiles et la matière organique. Ces liaisons, dues à des forces électrostatiques, assurent une plus grande stabilité des agrégats. Par essence, la microstructure se développe dans un milieu saturé d'eau, dit biphasique solide/eau liée. La macrostructure est en revanche un milieu triphasique solide/eau libre/air où

Comment citer cet article :

Julien J-L. et D. Tessier D., 2021 - *Rôles du pH, de la CEC effective et des cations échangeables sur la stabilité structurale et l'affinité pour l'eau du sol*, *Etude et Gestion des Sols*, 28, 159-179

Comment télécharger cet article :

<http://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/volume-28-numero-1/>

Comment consulter/télécharger tous les articles de la revue EGS :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/>

les forces capillaires sont aussi modifiées par l'augmentation de la CEC effective et des cations adsorbés : le caractère hydrophile des parois des pores est accru. Au total le rôle des matières organiques sur la stabilité des agrégats apparaît essentiellement dû à leur CEC effective qui est proche de zéro lorsque le pH est bas. Par ailleurs, dans le mécanisme d'hydratation, l'effet spécifique de K^+ et Na^+ a pu être identifié, d'une part dans la réduction de la vitesse d'humectation de la microstructure et, d'autre part, pour les plus fortes teneurs en eau finales obtenues, par le développement de la couche diffuse en solution diluée. Cet article démontre l'importance de préserver les sols de leur acidification, voire de maintenir un pH plus élevé que préconisé par de nombreux agronomes. Cette démarche vise à préserver les sols sur le long terme et à optimiser leur fonctionnement tant pour leurs cycles biogéochimiques que pour les aspects physiques et mécaniques. Des perspectives sont avancées pour la recherche agronomique et pour les pratiques agricoles en intégrant le contexte physico-chimique du sol, en particulier la CEC effective.

Mots-clés

Chaulage, pH du sol, CEC effective, charges permanentes et variables, cations échangeables, stabilité des agrégats, affinité pour l'eau, forces électrostatiques.

SUMMARY

RELATIONSHIPS BETWEEN PH, EFFECTIVE CEC AND SOIL STRUCTURE

Agronomists often report a link between soil pH and soil structure, two very different soil characteristics. The objective of this paper is to identify their link and to expose the mechanisms involved. The data considered are based on the long-term experiment of the 42 plots of Versailles set up in 1929, taken over and enriched. In the soils studied, clays mainly exhibit a negative charge whatever the pH, while for organic matter, negative charges and, consequently, effective CEC increase with the pH. To explain the relationships between effective CEC, soil water affinity and aggregate stability, it is necessary to investigate soil characteristics from the nanometer to the millimeter scale. At nanometer scale, the density of hydrated cations, including Ca^{2+} adsorbed on constituents increases with effective CEC. This makes the soil more hydrophilic due to the polar nature of water molecules. The interactions between cations and the surface of constituents modify the soil-water relationship, increasing the rate of wetting and developing a larger volume microstructure (scale below micrometer)... Negative charges and cations interactions also modify the nature and number of bonds between clays and organic matter at nanometer scale. These bonds, due to electrostatic forces, ensure greater stability of the aggregates. In essence, the microstructure develops in a two-phase solid-water, i.e., a bond water-saturated medium. On the other hand, the macrostructure is a three-phase solid-water-air medium where the capillary forces are effective CEC and exchangeable cations dependent. Increasing effective CEC makes the soil more hydrophilic macroscopically. Furthermore, the role of organic matter on soil aggregates stability also appears essentially mediated by the effective CEC: the lower the pH, the lower the effective CEC and the lower the structural stability. In addition, the specific effect of K^+ and Na^+ could be identified in the reduction of the first step of wetting rate and at microstructure scale. By contrast, those cations contribute to the development of a diffuse layer in dilute solution.

This paper demonstrates the importance of preserving soils over the long term and optimizing their functioning both for their biogeochemical cycles as well as for the physical and mechanical aspects. Advances for agronomic research and for agricultural practices should integrate the physico-chemical context of the soil, in particular effective CEC.

Key-words

Liming, soil pH, effective CEC, permanent and variable charges, exchangeable cations, aggregate stability, water affinity, electrostatic forces.

RESUMEN

PAPELES DEL PH, DE LA CIC EFECTIVA Y DE LOS CATIONES INTERCAMBIABLES SOBRE LA ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y LA AFINIDAD CON EL AGUA DEL SUELO

Los agrónomos hacen referencias frecuentemente de un ligado entre pH del suelo y su estructura, dos características del suelo muy diferentes. En este artículo, el objetivo es identificar este ligado, luego, a partir de resultados de ensayos, exponer los mecanismos en juego de la manera la más pedagógica posible. Los datos tomados en cuenta se apoyan sobre el dispositivo de las 42 parcelas de Versailles instalado en 1929, retomados y enriquecidos. En el suelo estudiado, las arcillas presentan esencialmente una carga negativa permanente, independientemente del pH, mientras que para las materias orgánicas su carga negativa crece con el aumento del pH. El incremento del pH es entonces al origen del aumento de la CIC efectiva del suelo. Para explicar las relaciones entre la CIC efectiva, la afinidad con el agua y la estabilidad de los agregados, es necesario estudiar el suelo a diferentes escalas, del nanómetro al milímetro. El aumento de la CIC efectiva permite aumentar la densidad de cationes hidratados, en particular Ca^{2+} adsorbidos sobre las superficies de los constituyentes (escala nanométrica) y hacer el suelo más hidrófilo debido a

la nature polar de las moléculas de agua. Las interacciones entre los cationes hidratados y la superficie de los constituyentes modifican la relación suelo-agua, aumentando la velocidad de humectación y desarrollando una microestructura (escala inferior al micrómetro) en volumen más importante. Estas interacciones modifican además, al nivel de la microestructura, la naturaleza y el número de enlaces entre las arcillas y la materia orgánica. Estos enlaces, debidos a las fuerzas electrostáticas, garantizan una más grande estabilidad de los agregados. Por esencia, la microestructura se desarrolla en un medio saturado en agua, dicho bifásico solido/agua ligada. La macroestructura es en cambio un medio trifásico solido/agua libre/aire donde las fuerzas capilares están también modificadas por el aumento de la CIC efectiva y de los cationes adsorbidos: el carácter hidrófilo de las paredes de los poros crece. En resumen el papel de las materias orgánicas parece esencialmente debido a su CIC efectiva que está cerca de cero cuando el pH está bajo. Asimismo, en el mecanismo de hidratación, se identificó el efecto específico de K^+ y de Na^+ , de un lado en la reducción de la velocidad de humectación de la microestructura y de otro lado, para los más fuertes contenidos en agua obtenidos en final, por el desarrollo de la capa difusa en solución diluida. Este artículo demuestra la importancia de preservar los suelos de la acidificación, incluso de mantener un pH más elevado que preconizado por numerosos agrónomos. Este enfoque tiene como objetivo preservar los suelos sobre el tiempo largo y optimizar su funcionamiento tanto para los ciclos biogeoquímicos que para los aspectos físicos y mecánicos. Se propone perspectivas para la investigación agronómica y para las prácticas agrícolas integrando el contexto físico-químico del suelo, en particular la CIC efectiva.

Palabras clave

Encalado, pH del suelo, CIC efectiva, cargas permanentes y variables, cationes intercambiables, estabilidad de los agregados, afinidad con el agua, fuerzas electrostáticas.

1. INTRODUCTION

Le pH est l'un des indicateurs de l'acidité des sols. Dans les régions au climat tempéré comme la France, l'acidification est un phénomène naturel inéluctable dont l'intensité est plus ou moins modifiée par les pratiques des agriculteurs. Depuis l'antiquité, le chaulage a toujours été pratiqué (Boulaine, 1996). Si le chaulage permet bien de remonter le pH du sol, certains agronomes font état de « *l'impact du chaulage sur la battance et la prise en masse* » de sols de limons, donc sur la stabilité structurale (Fabre et Kockmann, 2002); ils constatent aussi un effet sur « *la praticabilité du terrain* » car ils ont observé une modification de « la vitesse de percolation de l'eau » (Kockmann et Fabre, 1989, citant Fournet et Ortscheit, 1985): le chaulage améliorerait le ressuyage des sols ce qui peut être dû à une porosité différente. Enfin Hénin notait en 1938 que la stabilité structurale dépend « *de la cohésion du sol et de l'affinité du sol pour l'eau* ». Quel peut donc être le lien entre ces différentes observations et le pH ?

Un bref historique de la compréhension du pH d'un sol en France permet d'identifier ce lien: la Capacité d'Échange en Cations au pH du sol, dite CEC effective (CECE), une caractéristique du sol liée à la nature des constituants et au contexte physicochimique. Les citations précédentes permettent alors de préciser les questions à se poser: quelles modifications le pH et la CECE entraînent-ils sur la stabilité structurale, la porosité et l'affinité du sol pour l'eau? Si les processus à l'origine de l'acidification du sol sont bien connus (Julien *et al.*, 2011), les conséquences de l'acidification sur la stabilité structurale, la

porosité et l'affinité pour l'eau ont été peu étudiées. La plupart des publications sur la stabilité structurale font état d'une relation forte avec la teneur en matière organique, MO, du sol (Chenu *et al.*, 2000; Johannes *et al.*, 2017), quelques-uns évoquent le pH (Prout *et al.*, 2020), mais la CECE est rarement citée (Fajardo *et al.*, 2016; Jones *et al.*, 2021). Une seule étude, réalisée sur des sédiments marins, établit une relation entre la porosité et la CECE (Henry, 1997). Quant à l'affinité pour l'eau, de nombreux articles ont étudié la mouillabilité du sol, ou son contraire, l'hydrophobicité. Tous notent qu'elle dépend des teneurs en eau et en MO (Mao *et al.*, 2019), quelques-uns signalent le pH (Amer *et al.*, 2017), deux évoquent les charges électriques superficielles du sol ou la CECE (Diehl *et al.*, 2010; Atanassova *et al.*, 2017).

L'objectif de cet article est de proposer des réponses à trois questions: tout d'abord la relation entre le pH et la CECE, puis les relations entre cette dernière et, d'une part, la stabilité structurale, qui sera évaluée par des tests de stabilité des agrégats, et, d'autre part, l'affinité du sol pour l'eau, définie comme l'aptitude du sol à adsorber et retenir de l'eau, qui sera mesurée par un dispositif spécialement mis au point. Enfin, Stengel (1990) définit la structure du sol comme « *l'ensemble des caractères liés à la disposition spatiale des constituants du sol ainsi qu'à la nature et à l'intensité des liaisons qui existent entre eux* »: ces liaisons et les mécanismes associés mis en jeu seront explicités de la manière la plus pédagogique possible et la discussion proposera quelques réflexions pour une compréhension plus globale et systémique du fonctionnement du sol.

2. RAPPEL DE QUELQUES CONNAISSANCES DE BASE

2.1 Évolution de la compréhension du pH des sols en France¹

En France, le Groupe Chaulage du Comifer² a mené à partir de 1995 une série d'actions pour expliquer que le calcium apporté par un amendement basique calcique ne joue aucun rôle sur la hausse du pH. La définition de l'acidité due à Brønsted (1923) et Lowry (1923) s'applique bien aux sols : un acide donne un proton, une base l'accepte. Un apport au sol de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de calcaire CaCO_3 fait monter le pH contrairement à un apport de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: OH^- est une base forte, CO_3^{2-} un peu moins forte, capables d'arracher les ions H^+ énergiquement liés par des liaisons covalentes à des sites réactifs décrits plus loin. En revanche, SO_4^{2-} , une base très faible, en est incapable. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ ne sont pas des bases, mais des acides, très faibles il est vrai. Devant le scepticisme, voire la négation de cette réalité chimique par certains, qui par ailleurs perdure (Lambers et Barrow, 2020), le Groupe Chaulage a demandé l'organisation d'une séance de l'Académie d'Agriculture de France sur l'acidification des sols (Charlet *et al.*, 1999). Les points importants rappelés lors de cette séance sont les suivants :

- Ce sont les bases fortes de l'amendement qui font remonter le pH, pas le calcium,
- Ces bases, comme OH^- , arrachent les H^+ acides du sol et les neutralisent.
- À la place des H^+ , des charges négatives apparaissent dans le sol. Ces charges ont des propriétés basiques c'est-à-dire capables de fixer des H^+ .
- La CECE est la mesure du nombre de charges négatives. Pour un même sol, la CECE augmente donc avec le pH.
- Corrélativement, les cations de l'amendement s'adsorbent sur les charges négatives créées. Le nombre total de cations échangeables s'accroît lui aussi avec le pH.

2.2 CECE et modification des charges électriques superficielles du sol

Les minéraux les plus fins et les matières organiques des sols développent une grande surface par unité de masse, atteignant pour certaines argiles 800 m² par gramme (Tessier, 1984, 1991 ; Schoonheydt et Johnston, 2011). Sans vraiment modifier leur structure chimique ou cristallographique, une

1/ Pour plus de précisions sur cette évolution en France depuis 1850, voir Julien (2017).

2/ Organisme français créé en 1980 pour développer la fertilisation raisonnée. Bernard Fabre était à l'initiative de ce Groupe Chaulage. François Kockmann et Jean-Luc Julien en faisaient partie.

variation du pH entraîne des modifications des propriétés de leurs surfaces, modifications connues depuis très longtemps (Ruellan et Delétang, 1967) et expliquées et formalisées par Sposito (1984). Pour la MO, la modification de la CECE par le pH est illustrée par la *figure 1a*, proposée par Dufey (2001). La baisse du pH s'accompagne d'une protonation progressive des charges dites « variables » : la CECE diminue. Ce mécanisme est réversible et le nombre de cations adsorbés dépend de la densité de charge négative (McBride, 1994).

Pour les argiles, il y a deux types de charges négatives. Le premier est dû à des substitutions d'un élément par un autre ayant une valence plus faible au sein du réseau cristallin de leurs feuillets (Al^{3+} ou Fe^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{3+} par Fe^{2+} ou Si^{4+} par Al^{3+} notamment). Ces charges, présentes sur les surfaces basales des feuillets, sont indépendantes du pH et sont dites « permanentes », bien qu'elles puissent varier en fonction du potentiel redox (Favre *et al.*, 2002). L'origine et la localisation de ces charges sont variées, modifiant les énergies de potentielles liaisons électrostatiques, les propriétés d'échanges et la sélectivité des cations. Le second type de charges est constitué de charges variables, en bordure des feuillets, mais aussi dans certaines conditions sur les surfaces basales des kaolinites (Kumar *et al.*, 2017). Leur état dépend d'un processus de protonation/déprotonation fonction du pH analogue à celui décrit pour la MO. La déprotonation est illustrée par la *figure 1b* : la hausse du pH entraîne une augmentation de la CECE. Ce mécanisme réversible existe aussi pour les oxydes de fer et d'aluminium. Les argiles des régions tempérées, notamment les illites et les smectites, possèdent de nombreuses charges négatives permanentes : les charges variables représentent alors une proportion limitée du total des charges. Dans les sols à base de kaolinite des sols tropicaux et subtropicaux, la charge permanente est très faible et la charge variable reste toujours faible (Bortoluzzi *et al.*, 2005). Les constantes de dissociation, pK , de ces sites réactifs, surtout ceux de la MO, couvrent largement la gamme de pH des sols. Quelle que soit la méthode utilisée pour le déterminer, le pH d'un sol et l'état de dissociation de ces sites réactifs apparaissent étroitement liés.

3.3 Nature polaire des molécules d'eau, CECE et cations échangeables

L'eau est une molécule polaire car l'angle entre les deux ions hydrogène est de 104° (*figure 2a*) : les molécules d'eau sont ainsi de petits aimants, attirés les uns par les autres, propriété connue elle aussi depuis très longtemps (Hénin, 1938) et dont les conséquences sont multiples (Duckworth *et al.*, 2014). Dans le sol, les molécules d'eau sont attirées par les charges négatives des constituants, mesurées par la CECE (*figure 2b*). Les molécules d'eau sont également attirées par les charges positives des cations. Les cations compensant, voire « annulant », les charges négatives ont au moins trois états possibles (*figure 2c*, Charlet et Schlegel, 1999) : (i) lié chimiquement au site réactif, c'est un

Figure 1 - Représentation schématique du lien entre le pH et la CEC effective.

(a) Modification des sites réactifs de la matière organique par le pH, cas de la protonation, lire le schéma de droite à gauche (d'après Dufey 2001).

(b) Modification des sites réactifs des bordures de feuillets d'argile par le pH, cas de la déprotonation, lire le schéma de gauche à droite.

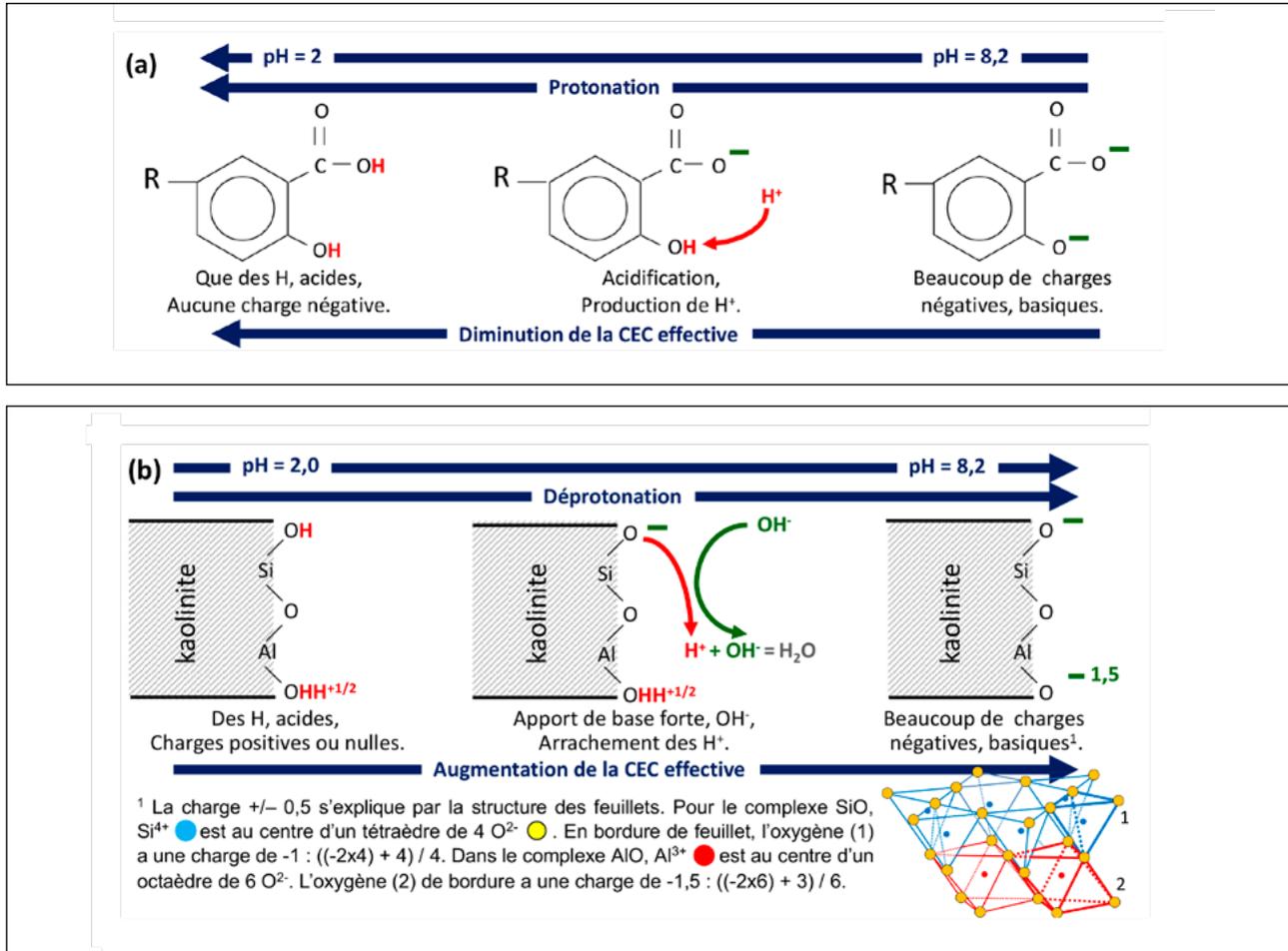
Figure 1- Schematic representation of the relationship between pH and effective CEC.

(a) Changes of reactive sites of organic matter with pH, case of protonation, read the diagram from right to left (after Dufey 20001).

(b) Modification of the reactive sites of clay layer edges with pH, case of deprotonation, read the diagram from left to right.

Translation of the note 1: The +/- 0.5 charge is explained by the structure of the layers. For the SiO complex, Si⁴⁺ ● is at the center of a 4 O²⁻ ● tetrahedron. At the edge of the layer, oxygen (1) has a charge of -1: ((-2x4) + 4) / 4.

In the AlO complex, Al³⁺ ● is at the center of a 6 O²⁻ octahedron. The edge oxygen (2) has a charge of -1.5: ((-2x6) + 3) / 6.



« complexe de sphère interne » (cas fréquent de K⁺ aux faibles hydratations), (ii) retenu sur le site avec sa sphère d'hydratation, c'est un « complexe de sphère externe » (état standard de Ca²⁺ et Mg²⁺), ou (iii) dans la double couche diffuse (cas de Na⁺ et K⁺ fortement hydratés). Enfin, la mouillabilité d'un solide se mesure grâce à l'angle de contact θ des ménisques à l'interface solide-liquide-gaz (figure 2b; Duckworth et al., 2014).

Ces rappels permettent de préciser les questions initiales. Lorsque la CECE augmente, la mouillabilité du sol devrait augmenter, mais qu'en est-il de la stabilité structurale? Le type de cations, monovalent ou divalent, et leur hydratation jouent-

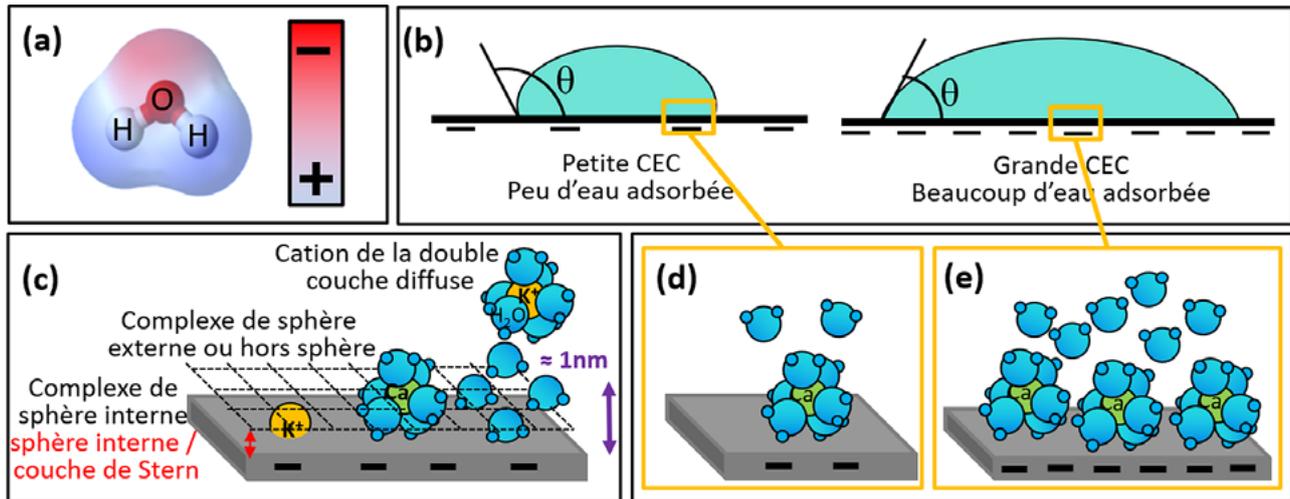
t-ils un rôle? La nature du constituant, argile ou MO, et le type de charges, permanentes ou variables, influencent-ils les modifications des propriétés du sol?

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les résultats présentés ont été obtenus lors de mémoires et de thèses d'étudiants, sans qu'au moment de leur soutenance cette relation pH/propriétés du sol n'ait été explicitement posée. Les principales données sont issues de l'essai de longue durée

Figure 2 - (a) Configuration d'une molécule d'eau, (b) Ménisque à l'interface solide-liquide-gaz, (c) États possibles d'un cation adsorbé sur les surfaces, (d) Effet du calcium, les molécules de l'eau liquide interagissent fortement avec l'eau adsorbée par Ca^{2+} (e) La densité de charge augmente le caractère hydrophile.

Figure 2 - (a) Organization of a water molecule, (b) Meniscus at the solid-liquid-gas interface, (c) Possible configuration of a cation adsorbed on surfaces, (d) Effect of calcium, water molecules in liquid water interact strongly with adsorbed water around Ca^{2+} (e) The charge density increases hydrophilic character.



des 42 parcelles de Versailles (France), initié en 1929, dont l'objectif est d'étudier les effets des engrais sur les propriétés du sol en l'absence de plantes (van Oort *et al.*, 2016 et 2020). Le sol développé sur loess a une texture limono argilo sableuse (triangle GEPPA, 1963, voir Richer de Forges *et al.*, 2008) et est classé comme un « néoluvisol » (Afes 2008). Les loess couvrent des dizaines de millions d'hectare dans le nord de la France et de l'Europe. L'essai est cultivé en jachère nue, bêché deux fois par an avec 42 parcelles de 2 m x 2,5 m : 10 témoins et deux parcelles par traitement. D'un pH_{eau} initial de 6,3 en 1929, les 16 produits épandus chaque année ont entraîné de fortes différences de pH (de 3,6 à 8,2, données acquises en 1999) :

- Des engrais, contenant notamment l'ion NH_4^+ , nettement plus acidifiants que le témoin : chlorure, nitrate, phosphate et sulfate d'ammonium, et du sang desséché.
- Des engrais plutôt neutres : nitrate de sodium et de calcium, chlorure et sulfate de potassium.
- Des engrais à l'effet plutôt alcalinisant : superphosphate, phosphate naturel et sylvinité.
- Des amendements nettement basiques : chaux, carbonate de calcium, scories.
- Du fumier de cheval, qui se révèle basique par rapport au témoin.

Les résultats exposés, portant sur 10 traitements, sont issus de la thèse de Pernes-Debuysier (2003), enrichis par nos analyses statistiques. Le pH_{eau} est mesuré sur une suspension de sol et d'eau, rapport 1/5, après broyage et séchage du sol (Norme NF ISO 10390). La CEE est mesurée avec la méthode

à la cobaltihexamine qui permet de mesurer la charge électrique négative du sol sans modifications majeures, entre autres du pH (Charlet et Schlegel, 1999 ; Norme NF EN ISO 23470). Les cations échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ sont déterminés avec cette même norme (NF EN ISO 23470). Al^{3+} échangeable est déterminé avec la méthode au KCl 1 M (Espiau et Peyronnel, 1976). Les données analytiques des dix parcelles retenues sont présentées dans le *tableau 1* (pas de répétition des analyses) ; pour plus de données minéralogiques et physico-chimiques, voir Pernes-Debuysier *et al.*, 2003 et 2004).

Pour mesurer l'affinité du sol pour l'eau, la base d'un échantillon cylindrique de 35 g de sol séché à l'air, broyé et tamisé à 1 mm est mise au contact de l'eau. L'absorption d'eau par la base est mesurée en fonction du temps suivant le protocole défini par Pernes-Debuysier et Tessier (2004). La vitesse d'humectation est égale à la quantité d'eau absorbée pendant la 2^e minute (de la 61^e à la 120^e seconde) en raison d'une forte variabilité des résultats pendant les vingt premières secondes. La teneur en eau est mesurée toutes les minutes jusqu'à la 40^e minute.

Les tests de stabilité structurale ont été réalisés sur des agrégats de 2 à 5 mm soumis à deux protocoles de préparation : soit séchés à l'air, soit humidifiés de façon ménagée (Le Bissonnais et Le Souder (1995) et norme NF X31-515). Ils sont ensuite plongés dans de l'eau et agités. Dans le protocole avec séchage préalable, étant donné la très petite taille des agrégats obtenus après immersion et agitation, la distribution granulométrique des agrégats est déterminée par granulométrie laser (méthode décrite par Dur *et al.*, 2004).

Tableau 1 - Versailles, déterminations analytiques de l'horizon de surface des 10 parcelles (1999).**Table 1** - Versailles, analytical determinations of the surface horizon of the 10 plots (1999).

Traitement	pH _{eau}	pH _{KCl}	CEC cmol _c .kg ⁻¹	Cations échangeables en cmol _c .kg ⁻¹					Corg g.kg ⁻¹	Granulométrie en g.kg ⁻¹					Masse volumique g.cm ^{-3*}
				Ca	Mg	K	Na	Al		Arg.	Lf	Lg	Sf	Sg	
NH ₄ NO ₃	4,48	2,85	7,6	0,4	0,16	0,16	0,02	6,59	7,3	17,5	19,5	36,7	23,7	2,6	1,48
Témoin	5,63	3,35	8,7	5,09	0,68	0,19	0,04	2,15	7,1	12,4	21,0	40,5	23,1	3,0	1,53
Fumier	7,79	6,05	18,7	12,37	2,36	3,41	0,12	0,05	37,2	18,4	19,5	37,1	21,7	3,3	1,58
(NH ₄) ₂ HPO ₄	3,56	2,44	6,2	0,17	0,16	0,14	0,01	6,43	9,2	20,1	19,3	35,5	21,4	3,7	1,44
NaNO ₃	6,43	3,51	8,5	4,71	0,53	0,29	1,01	1,12	6,1	14,6	21,1	38,1	21,7	4,5	1,68
CaO	8,2	7,25	13,6	13,1	0,26	0,16	0,03	0,05	5,8	17,7	20,9	38,7	20,1	2,6	1,53
Super P	7,1	5,18	11,3	9,7	0,44	0,15	0,03	0,06	5,3	15,2	20,8	37,8	22,6	3,6	1,47
Scories	8,2	6,68	14	13,02	0,38	0,13	0,04	0,05	7,1	18,3	20,5	37,4	21,3	2,5	1,60
KCl	6,29	3,75	10,2	6,52	0,66	1,96	0,04	0,39	5,1	20,3	20,4	36,6	20,0	2,7	1,53
CaCO ₃	8,2	7,24	13,3	13,08	0,21	0,16	0,03	0,05	6,3	17,2	20,3	37,8	21,9	2,8	1,67

*: Résultats pour l'horizon de 20 à 45 cm, mesure à pF = 2

Afin de comparer les résultats de Versailles à des sols cultivés, deux études ont été menées sur trois essais chaulage, 15 ans après le chaulage, dont l'essai des Grandes Règes conduit par l'ITCF³ et le Suaci⁴ de 1986 à 1996 à Jeu-les-Bois (Indre). La texture de ces sols est en limite des classes sable limoneux et limon sablo argileux (triangle GEPPA). Les doses d'amendement ont été élevées, jusqu'à 20 tonnes de CaCO₃ par ha. Aux Grandes Règes, deux rotations étaient comparées : colza/blé/orge et 3 ans de Ray Grass Anglais/maïs ensilage/blé/orge/avec apport de fumier. L'affinité pour l'eau a été mesurée comme à Versailles, mais les résultats traités différemment, en ne retenant que le temps final d'humectation, défini lorsque l'échantillon n'absorbe plus d'eau (Garros, 2000). Les mesures de stabilité des agrégats n'ont été faites qu'aux Grandes Règes. Dans les essais de Versailles et des Grandes Règes, des mesures de masse volumique sur des échantillons de sol non perturbés de 35 cm³ ont été effectuées (5 répétitions à -10kPa, pF = 2, Pissot, 2000).

Enfin, des équations de prédiction de la CECE ont été réalisées pour les parcelles de Versailles (surface et profondeur) et pour des échantillons de sols du département de l'Aisne (Damay et Julien, 2001) avec la méthode décrite par Bortoluzzi et al. (2005).

4. RÉSULTATS

4.1 Résultats des 42 parcelles de l'essai de Versailles

Les différences d'états structuraux en surface sont spectaculaires (figure 3), et les photographies après une chute de neige montrent que le sol « fonctionne » différemment.

4.1.1 Relation entre la CECE et le pH

La CECE est liée au pH_{eau} par une relation linéaire (figure 4):

$$CECE = 1,63 \cdot \text{pH}_{\text{eau}} - 0,12, r^2 = 0,93 \text{ (équation 1)}$$

La CECE est également corrélée au pH_{KCl} (figure 4). La relation pH/CECE n'est linéaire que si les teneurs en argile et MO sont semblables (voir l'équation 7): ces deux régressions ne prennent pas en compte la parcelle « fumier » en raison de sa teneur en carbone organique très différente (tableau 1). Enfin, la CECE est reliée à la somme des cations échangeables par la relation suivante :

$$CECE = 1,02 \cdot (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}), r^2 = 0,998 \text{ (équation 2)}$$

4.1.2 Relation entre la CECE et l'affinité du sol pour l'eau

Les dix parcelles ont des courbes d'absorption de l'eau très différentes (figure 5). La vitesse d'humectation en début

3/ Institut Technique des Céréales et des Fourrages, aujourd'hui Arvalis-Institut du végétal.

4/ Le Suaci est un service regroupant les chambres d'agriculture du Cher, de la Creuse, de l'Indre et de la Haute Vienne.

Figure 3 - Versailles, état de surface de quelques traitements de l'essai des 42 parcelles à la fin de l'hiver (en haut) et un jour après une chute de neige (en bas, toutes les photographies n'ont pas été prises).

Figure 3 - Versailles, soil surface state in the long-term experiment of the 42 plots at the end of winter (above) and one day after a snowfall (below).

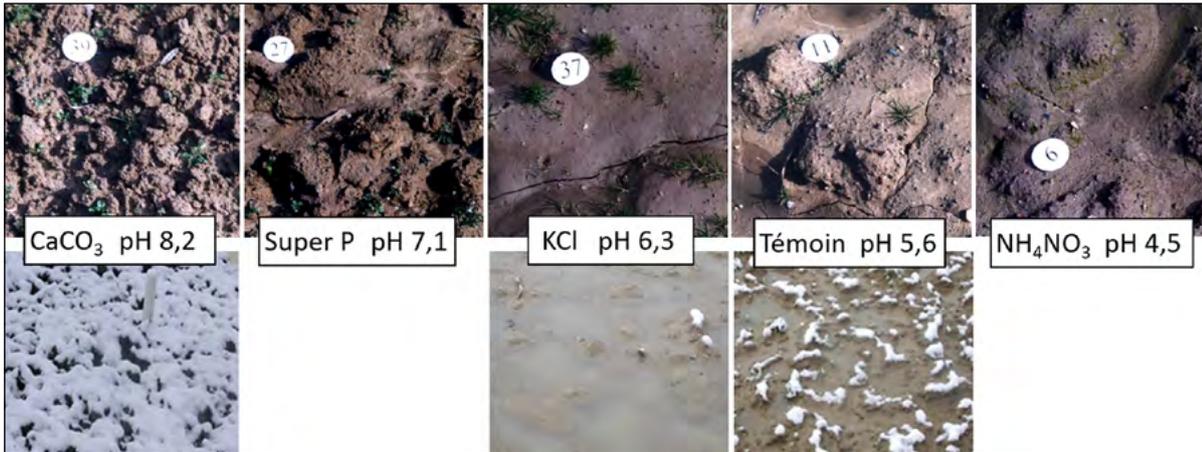


Figure 4 - Versailles, relation entre le pH et la CEC effective ; ■ état initial du pHeau (1929) ; ○ pHeau, Δ pH_{KCl} : ■ parcelles acides : ammonitrate et phosphate d'ammonium, ■ parcelles neutres : chlorure de potassium et nitrate de sodium, ■ témoin, ■ superphosphate, ■ parcelles basiques : chaux, carbonate de calcium et scories, et ■ fumier.

Figure 4 - Versailles, relationship between pH and effective CEC ; ■ initial value of pH in water (1929) ; ○ pH water, Δ pH_{KCl} : ■ acid plots : ammonium nitrate and ammonium phosphate, ■ neutral plots : potassium chloride and sodium nitrate, ■ control, ■ superphosphate, ■ basic plots : lime, calcium carbonates and slags, and ■ manure.

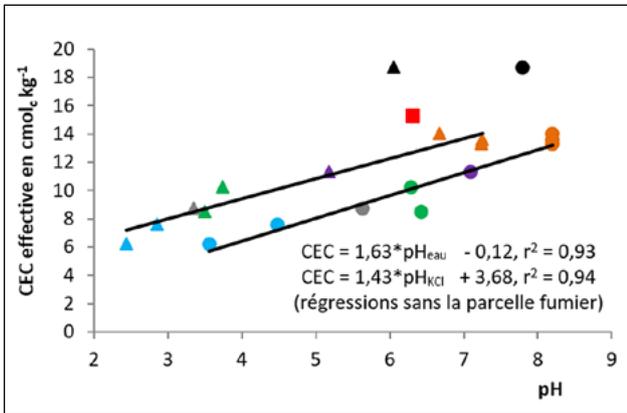
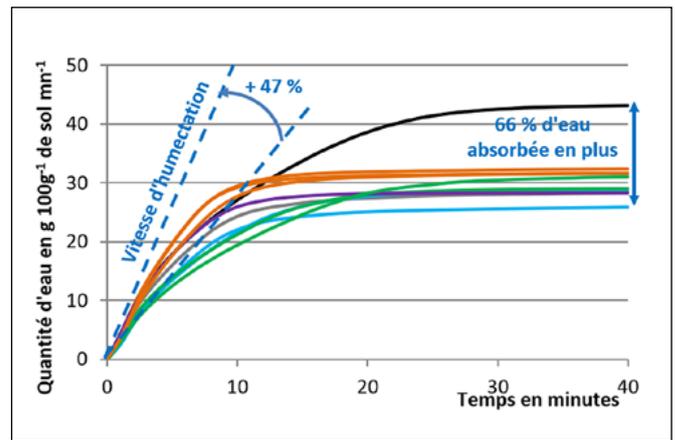


Figure 5 - Versailles, absorption d'eau en fonction du temps pour différents traitements, test sur poudre de sol : ■ parcelles acides, ■ parcelles neutres, ■ témoin, ■ superphosphate, ■ parcelles basiques, ■ fumier.

Figure 5 - Versailles, wetting curves as a function of time for different treatments, test on soil powder for ■ acid plots, ■ neutral plots, ■ control, ■ superphosphate, ■ basic plots, and ■ manure.



d'expérience (en g d'eau pour 100 g de sol par minute) et la teneur finale en eau (en g pour 100 g de sol) sont toutes deux corrélées à la CECE, qui explique la plus grande part de la variance, et à $(K^+ + Na^+)$:

$$\text{Vitesse humectation}_{2mn} = 0,19 \cdot \text{CECE} - 0,33 \cdot (K^+ + Na^+) + 2,3, r^2 = 0,90 \text{ (équation 3)}$$

$$\text{Teneur en eau}_{40mn} = 0,79 \cdot \text{CECE} + 1,87 \cdot (K^+ + Na^+) + 20,6, r^2 = 0,92 \text{ (équation 4)}$$

4.1.3 Relation entre la CECE et la stabilité des agrégats

Le premier test de stabilité structurale est réalisé sur des agrégats humides, puis plongés dans l'eau et agités. La CECE et la stabilité des agrégats sont corrélées (figure 6) :

$$\text{Fraction des agrégats } > 200 \mu\text{m en } \% = 4,88 \cdot \text{CECE} - 14,0, r^2 = 0,87 \text{ (équation 5)}$$

Avec le deuxième test, après séchage puis immersion dans l'eau et agitation, la CECE et la dispersion des agrégats sont également corrélés (figure 6) :

$$\text{Fraction des agrégats } < 50 \mu\text{m en } \% = -0,45 \cdot \text{CECE} + 69,5, r^2 = 0,86 \text{ (équation 6)}$$

Les limites choisies, 200 μm et 50 μm , sont les plus discriminantes, sans raison théorique particulière.

4.1.4 Effets spécifiques des cations échangeables sur la stabilité et l'affinité

Les cations di ou trivalents représentent généralement plus de 90 % de la CECE : leur effet est *a priori* statistiquement identique à celui de la CECE. Au fur et à mesure que le pH baisse, la CECE décroît (figure 7). En dessous de $\text{pH} = 6,5^5$, la baisse du pH s'accompagne d'une augmentation de la quantité d' Al^{3+} qui remplace les autres cations, en particulier Ca^{2+} (figure 7). Enfin, la teneur en Mg^{2+} est toujours faible, sauf pour la parcelle « fumier » (tableau 1).

Pour le test de l'affinité pour l'eau, des régressions ont été faites toutes les minutes sur les vitesses d'humectation avec comme variables explicatives la CECE et tous les cations. Elles ont permis d'identifier quatre dynamiques d'évolution dans le temps des coefficients des variables : l'évolution de la CECE, puis celles d'un côté de Ca^{2+} et Al^{3+} quasiment identiques et de l'autre de K^+ et Na^+ analogues et, enfin, celle de Mg^{2+} intermédiaire entre les deux précédentes (graphique non montré).

Des régressions sur les teneurs en eau, analogues à l'équation 4, ont été faites toutes les minutes avec comme variables explicatives la CECE et $(K^+ + Na^+)$. Les coefficients des variables et les constantes sont presque tous significatifs⁶

5/ L'apparition d' Al^{3+} dès un pH_{eau} de 6,5 est due au fait que la concentration de la solution d'extraction, 1 M, fait baisser le pH de la suspension d'au moins 1 unité (McBride, 1994). Voir figure 4. L'abscisse du graphique est le pH_{eau}

6/ Évaluation avec la loi de Student inverse bilatérale d'Excel, $p = 0,05$, comme pour toutes les régressions de l'article.

Figure 6 - Versailles, stabilité des agrégats (test en humectation lente) et dispersion (humectation brutale) et CEC effective : \circ stabilité, Δ dispersion, \blacksquare parcelles acides, \blacksquare parcelles neutres, \blacksquare témoin, \blacksquare superphosphate, \blacksquare parcelles basiques et \blacksquare fumier.

Figure 6 - Versailles, aggregate stability (slow wetting test) and dispersion (brutal wetting) and effective CEC results with : \circ stability test, Δ dispersion test, \blacksquare acid plots, \blacksquare neutral plots, \blacksquare control, \blacksquare superphosphate, \blacksquare basic plots and \blacksquare manure.

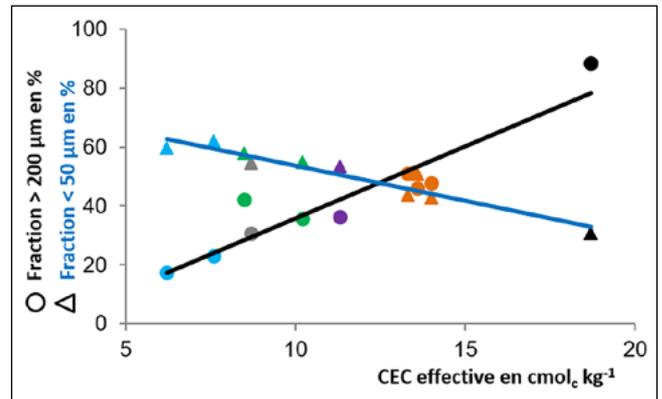
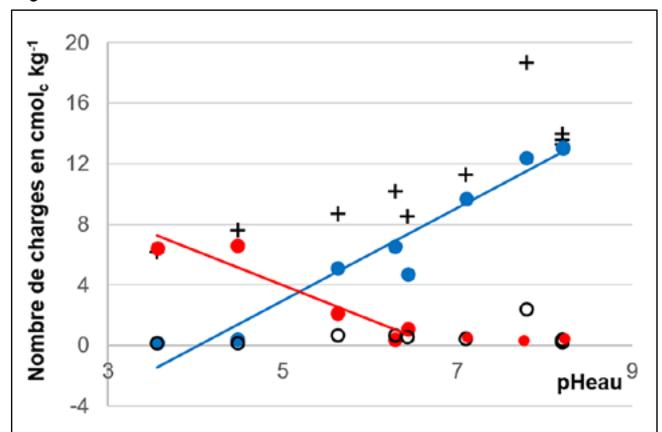


Figure 7 - Pour chacune des dix parcelles de Versailles, valeurs de la CEC effective +, et teneurs en cations échangeables : Ca^{2+} \bullet , Mg^{2+} \circ et Al^{3+} \bullet .

Figure 7 - For each of the ten plots of Versailles, value of effective CEC +, and exchangeable cation content: Ca^{2+} \bullet , Mg^{2+} \circ and Al^{3+} \bullet .



et les coefficients de détermination, r^2 , supérieurs à 0,9. Les constantes des régressions représentent *a priori* la moyenne de l'effet de la porosité sur l'absorption d'eau. La *figure 8a* est construite avec, en ordonnée, la valeur des coefficients des deux variables, CECE et ($K^+ + Na^+$), et la valeur de la constante/porosité. Elle illustre l'évolution des contributions à la quantité d'eau absorbée de la CECE, de ($K^+ + Na^+$) et de la constante/porosité. Trois phases peuvent être distinguées. Jusqu'à la 8^e minute, phase I, l'absorption d'eau dépend de la CECE et de la constante/porosité, alors que ($K^+ + Na^+$) joue en négatif. Pendant la phase II, de la 8^e minute à la 17^e, la contribution de la CECE baisse et celle de la constante/porosité continue d'augmenter. Enfin, phase III, à partir de la 17^e minute,

la constante/porosité et ($K^+ + Na^+$) contribuent légèrement à l'absorption d'eau alors que la contribution de la CECE a atteint un palier.

Afin d'affiner cette analyse, la valeur de la constante/porosité a été déduite à chaque minute de la teneur en eau pour chaque parcelle. Cinq résultats sont présentés (*figure 8b*): les courbes illustrent donc les seules contributions de la CECE et de ($K^+ + Na^+$) à l'absorption d'eau. Les deux courbes bleues, ammonitrate et chaux, sont représentatives des courbes des parcelles dont les cations di ou trivalents saturent à plus de 90 % la CECE (sept parcelles au total). Toutes ces courbes présentent une « bosse » vers la 8^e minute, comme la courbe de la CECE de la *figure 8a*.

Les courbes vertes des trois parcelles enrichies en cations

Figure 8 - Versailles, affinité pour l'eau : (a) Contribution des différentes variables à la quantité d'eau absorbée : ●●●● constante / porosité, - - - CEC, — ($K^+ + Na^+$) (Pour ces dernières, les coefficients des régressions sont multipliés par la moyenne de la CEC et de ($K^+ + Na^+$) des parcelles). (b) Contributions de la CEC et de ($K^+ + Na^+$) (quantité réelle - constante) pour 5 parcelles : — chaux, — ammonitrate, — fumier, - - - nitrate de sodium, — chlorure de potassium.

Figure 8 - Versailles, water affinity: (a) Contribution of different variables on absorbed water for ●●●● constant / porosity, - - - CEC, — ($K^+ + Na^+$) (For the latter, regression coefficients were multiplied by the average of the CEC and of ($K^+ + Na^+$) plots). (b) Contributions of CEC and ($K^+ + Na^+$) (total water - constant) for 5 plots: — lime, — ammonium nitrate, — manure, - - - sodium nitrate, — potassium chloride.

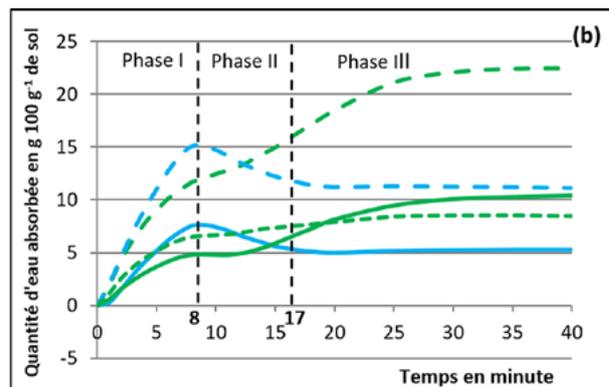
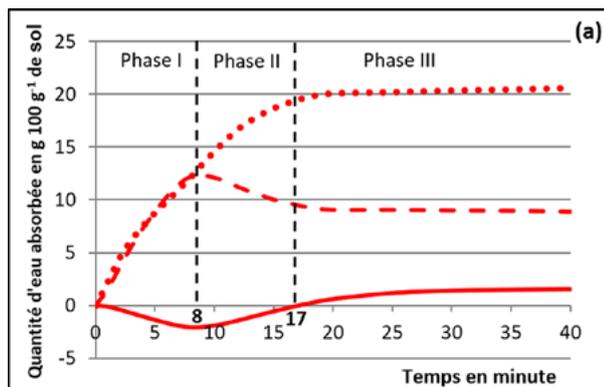


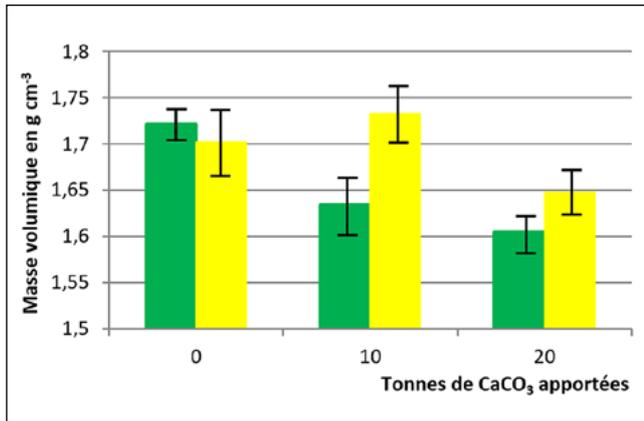
Tableau 2 - Temps de saturation sur plusieurs essais chaulage (d'après Garros, 2000).

Table 2 - Saturation time on several liming tests (after Garros, 2000).

Commune (département)	Jeu-les-Bois (36)		Abilly (37)		Neuil (37)	
Organisme	ITCF - SUACI		Chambre d'agriculture		Chambre d'agriculture	
Période de suivi	1986-1995		1985-1995		1984-1995	
Type de sol	Limon sableux		Limon		Limon sableux argileux	
pH initial	5,6		6,1		6,75	
Apport de CaCO ₃ en tonnes ha ⁻¹	0	20	0	22,5	0	21,7
pH en 2000	4,9	7,1	5,1	7,8	5,4	7,8
CEC effective en cmol _c .kg ⁻¹	1,6	3,9	4,2	7,8	6,5	8,3
Temps de saturation des agrégats en minutes	150	20	45	12	12	10
Ecart relatif en % (chaulé - témoin)/témoin	CEC	1,44	0,86		0,28	
	Temps	-0,87	-0,74		-0,16	

Figure 9 - Masse volumique du sous-sol aux Grandes Règes (25-45 cm) (Pissot, 2000) : ■ rotation cultures/Ray Grass anglais, ■ rotation céréalière.

Figure 9 - Dry bulk density of the subsoil at the Grandes Règes (25-45 cm) (Pissot, 2000): ■ with crops and English Ray Grass rotation, and ■ for cereal rotation.



monovalents (fumier, nitrate de sodium et chlorure de potassium) ont un profil semblable et très différent du profil des courbes bleues (figure 8b), illustrant l'effet spécifique de K⁺ et de Na⁺ sur la relation sol/eau.

4.2 Résultats des essais chaulage au champ

Sur ces essais, le temps final d'humectation est très variable et l'absorption d'eau est toujours plus rapide pour les parcelles chaulées par rapport aux témoins (tableau 2). Dans l'essai des Grandes Règes, la stabilité des agrégats avec humectation préalable est légèrement améliorée par le chaulage (Le Souder, 2001). Malgré la forte hétérogénéité structurale du sol, la masse volumique diminue régulièrement avec l'augmentation de la dose de calcaire dans la rotation avec Ray Grass Anglais (figure 9). Pour la rotation céréalière, seul le traitement avec 20 tonnes de calcaire a une masse volumique plus faible (figure 9).

La figure 10 des échantillons des Grandes Règes montre les échantillons de sol sortis de leurs cylindres juste après l'expérience de l'affinité pour l'eau. Les cylindres des parcelles chaulées, les plus hydratés, gardent leur forme initiale. Paradoxalement, le cylindre du sol non chaulé, le moins hydraté, présente une forte déformation, comme s'il était le plus humide.

4.3 Résultats d'estimations de la CECE à partir du pH et des teneurs en argile et MO

La CECE d'un sol dépend de la nature et de la teneur en argile, de la teneur en MO et du pH. Cette relation peut être formalisée par l'équation suivante (Sposito, 1984) :

$$CECE = a \cdot A + b \cdot (pH_{\text{eau}} - c) \cdot A + d \cdot (pH_{\text{eau}} - e) \cdot \text{Corg} \quad (\text{équation 7})$$

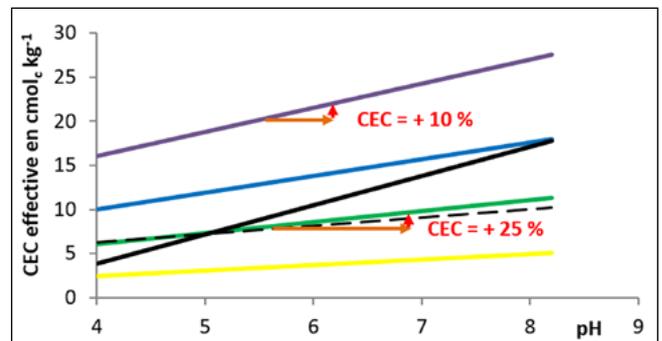
Figure 10 - État physique des cylindres de sol sortis juste après l'expérience de l'affinité pour l'eau (Grandes Règes).

Figure 10 - Shape of soil cylinders taken out just after the water affinity experiment (Grandes Règes).



Figure 11 - Représentation schématisque de la modification de la CEC effective suite à un apport d'amendement basique calcique pour différents sols en fonction du pH à partir des équations 8 et 9 : ■ Sol sableux subtropical, ■ limon ou limon sablo-argileux, ■ limon argileux, ■ sol argileux, ■ sol organique, ■ sol de Versailles, ▲ augmentation de la CEC suite à un apport de 5 tonnes ha⁻¹ de CaCO₃.

Figure 11 - Schematic representation of effective CEC following liming with calcium carbonate for different soil treatments as a function of soil pH from equation 8 and 9: ■ subtropical sandy soil, ■ sandy clay loam or loam, ■ clay loam, ■ clay soil, ■ organic soil, ■ soil of Versailles, ▲ increase in CEC following an input of 5 tons ha⁻¹ of CaCO₃.



La CECE est exprimée en cmol_c par kg, l'argile A et le carbone organique Corg sont exprimés en g par kg, « a » est la densité de charge permanente des argiles en cmol_c par kg, « b » et « d » sont les densités de charge variable de l'argile et de Corg en cmol_c par kg par unité pH_{eau}, « c » et « e » sont les pH_{eau} des points de charge nulle de l'argile et du Corg (valeur du pH_{eau} pour laquelle la somme de leurs charges variables est nulle). L'équation 8 (Bortoluzzi et al., 2005), concerne des sols

subtropicaux, l'équation 9 des sols du département de l'Aisne (Damay et Julien, 2001) et l'équation 10 les échantillons de Versailles :

$$\text{CECE} = 0,0143 \cdot A + 0,00237 \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - 4,5) \cdot A + 0,0488 \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - 1,2) \cdot \text{Corg},$$

$$r^2 = 0,97 \text{ (équation 8)}$$

$$\text{CECE} = 0,0463 \cdot A + 0,0044 \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - 5,56) \cdot A + 0,0990 \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - 3,77) \cdot \text{Corg},$$

$$r^2 = 0,93 \text{ (équation 9)}$$

$$\text{CECE} = 0,035 \cdot A + 0,0041 \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - 5,0) \cdot A + 0,0356 \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - 0,1) \cdot \text{Corg},$$

$$r^2 = 0,80 \text{ (équation 10)}$$

Les coefficients « a » des charges permanentes sont cohérents avec la nature des argiles (kaolinite pour les sols subtropicaux, illites et interstratifiés pour les autres).

Les droites de la figure 11 sont établies à partir de ces trois équations. Pour un même apport de carbonate de calcium de 5 tonnes par hectare, l'augmentation de la CECE est de 25 % pour le sol limoneux et seulement de 10 % pour le sol argileux. L'effet de l'augmentation de la CECE sur l'affinité pour l'eau ou la stabilité des agrégats sera donc *a priori* d'autant moins perceptible au champ que la CECE initiale est grande car l'augmentation relative de la CECE sera faible. Et pour des sols subtropicaux à kaolinite, l'effet du chaulage risque de ne pas être perceptible en raison de la faible augmentation de la CECE en valeur absolue.

Le résultat des estimations des différents types de charge des sols de Versailles à partir de l'équation 10 sont reportés dans le tableau 3 pour quatre parcelles très différentes.

5. DISCUSSION

En raison des teneurs faibles en argile et très faibles en MO du sol de Versailles, les conséquences de la modification du pH auraient dû être peu perceptibles (pente faible de la droite « Versailles », figure 11). Or c'est le contraire. La très large

gamme de pH permet d'avoir un éventail étendu de CECE et de cations échangeables et elle explique en partie les r^2 élevés des équations 3 à 6, rares en agronomie ou en science du sol. En analysant d'abord les résultats de Versailles, l'objectif est d'identifier et d'expliquer les mécanismes en jeu. En raison de la relation soulignée en introduction entre la stabilité structurale et l'affinité pour l'eau, la discussion commence par la rétention d'eau

5.1 Analyse des mécanismes de la rétention d'eau

La porosité, avec la texture, est le principal facteur retenu dans les relations sol/eau (Duckworth *et al.*, 2014). Pour des énergies compatibles avec la vie du sol (< à pF 4,2 ou > à -1 500 kPa), l'eau retenue, c'est-à-dire non gravitaire, occupe des pores dont la taille de l'accès varie de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. La porosité est généralement divisée en deux classes, la porosité structurale et la porosité texturale (Monnier *et al.*, 1973), cette dernière appelée aussi porosité plasmique (Boivin *et al.*, 2006) ; la limite de taille souvent retenue entre les deux est 10-15 μm (Boivin *et al.*, 2006). Lorsque les pores font moins de 1 μm , ils sont généralement saturés d'eau et il n'y a donc que deux phases, solide et liquide (Bruand et Prost, 1987). Nous parlerons alors de « microporosité » et, pour les éléments solides associés, de « microstructure ». À cette échelle, la taille des pores est liée à la fraction fine, argile et MO (Fiès et Bruand, 1998), et au type d'éléments : feuillettes (≈ 1 nm), particules élémentaires (≈ 10 nm) ou grains (≈ 100 nm) (Bacle, 2017). Dans la « macroporosité », avec des pores d'une taille supérieure à 1 μm , les trois phases solide, liquide et gaz peuvent être présentes (Fiès et Bruand, 1998). Les phénomènes capillaires (loi de Jurin-Laplace) sont alors prépondérants. Un équilibre s'établit entre l'eau de la « macrostructure » retenue par capillarité (taille des pores > 1 μm , macroporosité), l'eau de la microstructure saturée d'eau (taille des pores < 1 μm , microporosité) et l'eau liée aux interactions entre les surfaces chargées électriquement et les cations hydratés (échelle

Tableau 3 - Versailles, estimation des charges permanentes et variables.

Table 3 - Versailles, estimation of permanent and variable negative charges.

Parcelles	Charges estimées en $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$				CEC effective analysée en $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$
	Permanente de l'argile	Variante argile	Variante de la MO	Totales	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,0	-1,2	1,1	7,0	6,2
KCl	7,1	1,1	1,1	9,3	10,2
Fumier	6,4	2,1	10,2	18,7	18,7
CaO	6,2	2,3	1,7	10,2	13,6
Moyenne (10)	6,0	1,1	2,3	9,4	11,2

nanométrique). Trois compartiments contribuent donc au potentiel matriciel Ψ_m , la principale composante du potentiel hydrique Ψ_{sol} (Daudet et Cruiziat, 2020).

5.1.1 Effets de la CECE et des cations di ou trivalents sur la rétention d'eau

L'échantillon étant broyé à moins d'un millimètre, l'expérience de l'affinité pour l'eau maximise l'effet des propriétés des constituants. La distribution de la taille des pores doit être peu variable vu le mode de préparation des échantillons. En début d'expérience, phase I de la *figure 8a*, l'absorption concerne d'abord l'eau adsorbée sur les surfaces chargées négativement et dans les pores les plus fins, la microporosité. Or, une vitesse d'absorption plus élevée pour certaines parcelles ne peut être *physiquement* due qu'à une différence de potentiel hydrique plus grande (Daudet et Cruiziat, 2020). Les charges négatives de surface plus nombreuses expliquent que l'affinité pour l'eau soit plus importante du fait de la polarité des molécules d'eau (*figure 2b*). L'augmentation de la CECE a pour conséquence une augmentation en valeur absolue⁷ du potentiel matriciel Ψ_m et une augmentation de la différence de potentiel hydrique en valeur absolue, augmentation sensible même si l'augmentation de la CECE peut paraître faible (*tableau 3*).

L'ion Ca^{2+} adsorbé sur les surfaces joue nécessairement un rôle dans ce mécanisme. Ca^{2+} est généralement entouré d'un octaèdre de 6 molécules d'eau dans l'interfeuillet des argiles (Ben Rhaiem *et al.*, 1986; *figure 2c, 2d et 2e*), et les données récentes (Ikeda *et al.*, 2007) indiquent qu'un plus grand nombre de molécules d'eau fortement liées à Ca^{2+} sont présentes sur les surfaces exposées à l'eau, les parois des pores, probablement jusqu'à 12. Ce n'est pas le cas pour Mg^{2+} associé à seulement six molécules d'eau (Ikeda *et al.*, 2007; Schoonheydt et Johnston, 2011) ce qui peut expliquer la différence de comportement notée pour Mg^{2+} (§ 4.1.4).

À cette échelle nanométrique, Ca^{2+} et la CECE induisent un champ électrique. Ce champ est responsable de l'organisation spécifique des molécules d'eau sur une épaisseur de quelques molécules d'eau. Cette mince couche d'eau est « l'eau liée » (*figure 2e*; Jury et Horton, 2004).

Ce champ électrique conduit aussi à des courbures des constituants (Tarun *et al.*, 2004; Bico *et al.*, 2018). L'interaction des charges négatives avec Ca^{2+} hydraté conduit à une structure concave qui maximise la rétention de l'eau, alors que les surfaces protonées et hydrophobes présentent des surfaces convexes qui minimisent la surface au contact de l'eau (Bico *et al.*, 2018; Steinem et Meinecke, 2021). Les feuillettes des argiles peuvent ainsi en partie se courber sous l'effet de tensions interfaciales dues à la présence de Ca^{2+} (Tessier, 1984, 1991). Ainsi, le champ électrique local induit par la CECE et Ca^{2+} conduit à des

changements de l'organisation des particules jusqu'à l'échelle micrométrique et participe au mécanisme de l'hydratation et du gonflement du sol.

Pour les sept parcelles dont la CECE est saturée à plus de 90 % par les cations di ou trivalents, le sommet de la bosse est atteint à la 8^e minute quelle que soit la CECE (*figure 8b*). Si la vitesse d'humectation d'une parcelle est 20 % plus élevée que celle d'une autre, sa teneur en eau doit être 20 % plus élevée au sommet pour que ce dernier soit atteint en même temps. En exprimant toutes les valeurs (vitesse, teneur et CECE) des sept parcelles en % des valeurs du témoin, la vitesse et la teneur en eau à la 8^e minute sont toutes deux corrélées à la CECE et les deux régressions sont identiques : coefficients de la CECE égaux (0,34 et 0,35), constantes égales (65 et 66) et r^2 élevés (0,91 et 0,96). Ainsi, le sommet de la bosse est atteint en même temps par les sept parcelles. La CECE modifie bien la conductivité hydraulique et la bosse correspond au remplissage d'un même réservoir, *a priori* la microporosité, dont le volume dépend de la CECE (*équation 11*). C'est la phase I de l'humectation.

$$\text{Teneur en eau}_{8\text{mn}} \text{ en g } 100 \text{ g}^{-1} = 1,04 \cdot \text{CECE} + 12,2, \\ r^2 = 0,96 \text{ (équation 11)}$$

De l'*équation 11* il se déduit que, en moyenne, chaque mole supplémentaire de calcium adsorbée sur des charges variables entraîne l'absorption de 116 moles d'eau en plus. Le sommet de la bosse est atteint quand, à l'échelle nanométrique, les sphères d'hydratation de Ca^{2+} sont constituées *a priori* de 12 molécules d'eau. Les ions Ca^{2+} hydratés concourent à l'absorption des 90 % restant par la microporosité associée à la CECE, mais c'est un très petit volume : 1 nm³, c'est en moyenne 34 molécules d'eau.

Ensuite débute le remplissage de la macroporosité, la phase II. Les forces capillaires exercent alors des contraintes (des tractions) sur la microstructure qui diminue de volume (Bico *et al.*, 2018) et contient moins d'eau, d'où la phase décroissante de la bosse. Les diminutions de volume, donc les contraintes, ont tendance à être d'autant plus fortes que la CECE est élevée ($r^2 = 0,43$) : ceci confirme l'effet de la CECE sur la mouillabilité des parois des pores de la macrostructure.

Que ce soit pour le potentiel matriciel, la conductivité hydraulique, le volume de la microstructure et la mouillabilité des parois de la macrostructure, l'effet de la CECE est intimement lié à la présence des cations di ou trivalents adsorbés et hydratés.

5.1.2 Effets spécifiques des cations monovalents sur la rétention d'eau

Les courbes vertes d'humectation des parcelles avec une forte proportion de K^+ et Na^+ (*figure 8b*) sont très différentes des courbes des autres parcelles. Pour les argiles, l'étude combinée des isothermes d'adsorption d'eau et des distances inter feuillet aux faibles humidités montre que la teneur en eau est deux à trois fois moindre pour les argiles Na^+ ou K^+ aux forts niveaux de dessiccation (séchage à l'air) que pour les argiles Ca^{2+} et

⁷ Exprimé en kPa, le potentiel matriciel a une valeur toujours négative.

Mg^{2+} . La mesure des distances inter feuillet vient conforter ces résultats : de l'ordre de 1,25 nm pour les argiles Na^+ et K^+ et de $\approx 1,50$ à $\approx 1,80$ nm pour les argiles Ca^{2+} et Mg^{2+} (Sposito et Prost, 1982; Tessier, 1991). En revanche, aux fortes hydratations, ces mêmes argiles K^+ et Na^+ confirment la théorie de la couche diffuse à savoir des distances inter feuillet avoisinant 5 nm (Ben Rhaïem *et al.*, 1987).

Ainsi, pendant la phase I, K^+ et Na^+ , s'ils saturent la CECE à plus de 15 % environ, ont un double effet : (i) ils concourent à rendre plus compact l'assemblage des argiles et de la MO peu hydratées et (ii) ils « annulent » une partie des sites négatifs des argiles diminuant la CECE (complexes de sphère interne de la *figure 2c*). Ce double effet est confirmé par les coefficients de l'équation 3 de la vitesse d'humectation : « + 0,19 » pour la CECE, « - 0,33 » pour $(K^+ + Na^+)$. Si seule « l'annulation » de charge jouait, le coefficient négatif de $(K^+ + Na^+)$ serait en valeur absolue proche de celui de la CECE. L'absorption d'eau est donc reliée au début, en positif, à la CECE et à Ca^{2+} et Al^{3+} et, en négatif, à $(K^+ + Na^+)$: la forme de l'équation 3 se poursuit jusqu'à la 17^e minute. Les teneurs en eau des échantillons sont alors égales à 25 % pour les plus acides, 35 % pour la parcelle « fumier » (somme pour chaque parcelle des teneurs en eau dues à la CECE, *figure 8b*, et de la teneur en eau due à la constante/porosité, *figure 8a*).

La phase III de l'humectation est spécifique des parcelles à forte proportion de $(K^+ + Na^+)$. Lorsque la solution du sol est diluée, les ions K^+ et Na^+ permettent le développement d'une couche diffuse et génèrent un gonflement de type osmotique. Cela se traduit par l'augmentation de la rétention d'eau aux fortes teneurs en eau (Ben Rhaïem *et al.*, 1987). L'effet de K^+ et Na^+ sur la quantité d'eau absorbée, en g pour 100 g de sol, pendant cette phase III est net :

$$\text{Quantité d'eau absorbée}_{17 \text{ à } 40 \text{ mn}} = 1,84 \cdot (K^+ + Na^+) + 0,58, \\ r^2 = 0,94 \text{ (équation 12)}$$

Il se déduit de l'équation 12 que, en moyenne, une mole de K^+ ou de Na^+ entraîne l'absorption de 102 moles d'eau en plus pendant cette phase, un peu moins donc que les cations divalents (116). Mais, exprimé par charge, les cations monovalents entraînent une absorption d'eau double de celle des divalents. Ce point est confirmé par les coefficients de l'équation 4 : celui de $(K^+ + Na^+)$, « 1,87 », est le double de celui de la CECE, « 0,79 ».

5.1.3 Conclusion sur la rétention d'eau

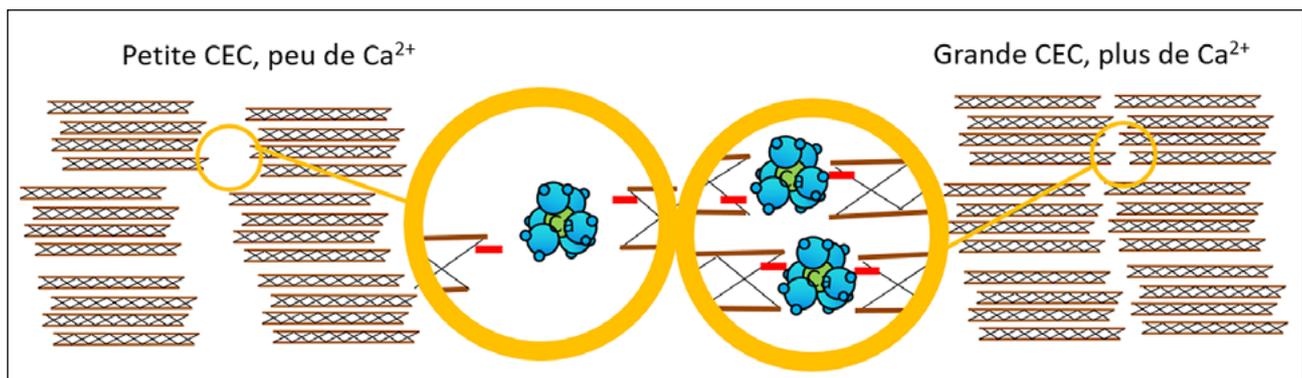
La quantité finale d'eau absorbée, en g pour 100 g de sol, par les dix échantillons est de l'ordre de 5 à 10 g pour la macroporosité, 15 à 25 g pour la microporosité et 0 à 10 g pour $(K^+ + Na^+)$.

Quatre mécanismes physico-chimiques expliquent nos résultats : (i) la polarité des molécules d'eau, (ii) les forces électrostatiques, à l'origine de l'attraction entre les molécules d'eau, les cations et les charges négatives des argiles et de la MO, (iii) l'énergie d'hydratation des cations échangeables et (iv) bien sûr, le mécanisme de protonation/déprotonation des charges variables.

Pour une bonne compréhension des relations sol/eau, il est utile de distinguer la macrostructure et la microstructure caractérisées par une taille des vides différente, la limite de taille entre les deux étant de l'ordre du micromètre. D'une manière simplifiée, dans la macroporosité l'eau et l'air peuvent coexister, la macrostructure est un milieu triphasique avec les trois phases solide/eau libre/air. Et dans la microporosité, il n'y a que de l'eau, la microstructure est un milieu essentiellement biphasique, solide/eau liée. Le volume de la microstructure change, à cette échelle, en fonction de la teneur en eau et de la nature des constituants. Dans les sols argileux, la microstructure dépend aussi de l'histoire hydrique et mécanique du matériau et peut induire un gonflement avec des variations de porosité plus macroscopiques (Bruand et Tessier, 2000).

Figure 2 - Représentation schématique de l'amélioration de la stabilité structurale après un apport d'amendement basique calcique à l'échelle des interactions cations feuillets des argiles. Le mécanisme est le même entre la matière organique et l'argile.

Figure 2 - Schematic representation of the improvement of structural stability after a basic calcium amendment at the scale between cations and clay layers. The mechanism is similar between organic matter and clay.



Enfin, la parcelle « *fumier* » est celle qui retient le plus d'eau (figure 5): c'est dû à sa CECE très élevée, résultat d'un pH et d'une teneur en MO très élevés. La plupart des études attribuent un caractère hydrophobe à la MO (Chenu *et al.*, 2000). D'après nos résultats, la teneur en MO n'est pas corrélée à l'affinité pour l'eau (coefficient de corrélation $< 0,15$). Le caractère hydrophobe de la MO diminue au fur et à mesure que le pH et la CECE s'élèvent comme l'ont noté Diehl *et al.* (2010).

5.2 Analyse des mécanismes de la stabilité structurale

Les deux tests présentés apparaissent complémentaires et pertinents pour évaluer la stabilité structurale car ils s'approchent de conditions prévalant *in situ* (impact de la pluie sur un sol humide ou sec en surface). Dans ce qui suit, nous ne parlerons que de stabilité des agrégats, les deux tests étant corrélés ($r^2 = 0,86$).

5.2.1 Effets de la CECE et des cations di ou trivalents sur la stabilité structurale

Lorsque Ca^{2+} hydraté se trouve aux interfaces argile-argile, argile-MO ou MO-MO, il génère des forces à courte distance (les « *ponts calciques* ») dues à l'attraction électrostatique entre ses charges positives et les charges négatives des constituants (figure 12). Ces forces électrostatiques n'interviennent dans la cohésion du système que lorsque les distances entre particules sont de l'ordre du nanomètre et permettent le contact avec la sphère d'hydratation de Ca^{2+} , c'est-à-dire dans le milieu biphasique. Une bonne image est celle de « *points de colle* » dont la qualité augmente avec la densité de charges négatives et la concentration en Ca^{2+} .

Les chimistes considèrent classiquement que la stabilité d'une suspension colloïdale est maximale lorsque la charge des colloïdes est nulle (McBride, 1994; Essington, 2005). Dans les sols, le point de charge nulle est atteint à un pH généralement acide (McBride, 1994; Diehl *et al.*, 2010). Nos observations montrent donc que, pour un sol, c'est l'inverse: dans les deux régressions 5 et 6, plus le pH et la CECE augmentent, plus la stabilité s'améliore, comme l'ont noté d'autres auteurs (Fajardo *et al.*, 2016). Ces régressions nécessitent quelques commentaires.

Premièrement, dans la figure 6 relative à la stabilité des agrégats, la parcelle « *fumier* » est dans l'axe des autres parcelles, comme pour les régressions concernant l'affinité pour l'eau. Ce n'est pas vrai pour la relation pH/CECE pour laquelle les contributions des charges variables de l'argile et de la MO sont très différentes (équation 10). Il est alors raisonnable de considérer que les mécanismes en jeu dans la stabilité et l'affinité ne sont pas modifiés par l'origine des charges variables, argile ou MO.

Deuxièmement, de la même manière, le remplacement de Ca^{2+} par Al^{3+} (figure 7) ne modifie pas les corrélations entre la

CECE et la stabilité des agrégats ou l'affinité pour l'eau. Al^{3+} et Ca^{2+} hydratés génèrent donc des forces électrostatiques similaires, bien qu'ils n'aient pas la même charge et des enthalpies d'hydratation très différentes (facteur de 3, Smith, 1977). Apparemment il n'existe pas de références expérimentales sur les énergies d'hydratation des cations dans les sols. Pour les charges permanentes des surfaces basales des argiles, Ngouana-Wakou (2014) les a estimées par modélisation moléculaire des interactions (Coulomb et van der Waals) argile-argile, argile-eau, argile-cations, cations-eau, cations-cations et eau-eau. Ces énergies varient pour les cations mono et divalents de 40 à 105 kJ mol^{-1} . Dans les conditions courantes de potentiel hydrique du sol (> -1500 kPa), au vu de la forme des courbes, les énergies d'hydratation sont de 42 à 48 kJ mol^{-1} pour les monovalents et un peu plus pour les divalents (45 à 60 kJ mol^{-1}), des énergies légèrement supérieures aux liaisons hydrogène. Nos données de nombre de moles d'eau absorbées sont analogues, que ce soit par type de cations (mono ou divalent) ou par charge.

Troisièmement, la densité de charges variables par unité pH du carbone organique est vingt fois supérieure à celle des argiles (équations 8 et 9). Si la teneur en MO influence la stabilité structurale des sols (Chenu *et al.*, 2000), la forte stabilité de la parcelle « *fumier* », figure 6, est liée à la forte CECE due à la fois aux valeurs élevées de la MO et du pH (tableau 3). D'après nos résultats, la teneur en MO est cependant peu corrélée à la stabilité des agrégats (valeur absolue du coefficient de corrélation $r < 0,3$), rejoignant ainsi les résultats de Fajardo *et al.* (2016). Il faut tempérer ce résultat car la densité de charge variable de cette MO est faible (équation 10): elle est sans doute particulièrement condensée ou séquestrée en raison de son âge (70 ans).

5.2.2 Effets spécifiques des cations monovalents sur les croûtes de battance

Le risque d'instabilité structurale due au sodium est habituellement évalué grâce au Sodium Adsorption Ratio, SAR (Oster et Sposito, 1980), ou d'autres indicateurs (Oster *et al.*, 2016). Ici, les teneurs en K^+ et Na^+ sont très inférieures aux seuils proposés, d'où l'absence d'effet sur la stabilité des agrégats. Mais, comment expliquer l'état plus dégradé de la parcelle KCl de la figure 3 ?

En France, les croûtes de battance ont fait l'objet de deux thèses (Boiffin, 1984; Le Bissonnais, 1988). Bresson et Boiffin (1990) les ont étudiées sur cinq parcelles de l'essai de Versailles: le témoin, NaNO_3 , NH_4Cl , fumier et CaO . Ils ont vérifié que le développement de la croûte de battance suit le processus mis en évidence par Boiffin (1984): (i) mise en place d'une croûte structurale, (ii) développement de la croûte par dépôt. Ils ont noté aussi que les croûtes de battance apparaissent plus tôt dans la parcelle sodique en raison d'une « *infiltration de l'eau plus lente* ». La vitesse d'infiltration au champ et la vitesse

d'humectation en laboratoire mesurent le même processus à la différence près du potentiel gravitaire. La constatation de Bresson et Boiffin s'explique alors par l'effet spécifique de Na^+ (ou K^+) qui diminue la vitesse d'humectation lorsque le sol est sec ou pas trop humide (< 25%), en raison d'une diminution de l'espace poral et de « l'annulation » d'un certain nombre de sites négatifs (§ 5.1.2).

Le développement de plus en plus marqué des croûtes de battance avec la baisse du pH (figure 3) serait donc à relier à la diminution de la vitesse d'humectation dont la valeur suit mieux l'ordre de dégradation des parcelles de la figure 3, tout au moins en dessous d'un pH de 7,1, le pH du superphosphate : superphosphate (vitesse d'humectation_{2mn} = 4,49), témoin (3,91), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3,38) et KCl (3,25). Cela dit, il est tout à fait possible que, dans les différents mécanismes mis en jeu et détaillés par ces auteurs, interviennent la stabilité structurale, liée à la CECE, et la capacité de rétention en eau, liée à la CECE et à $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$. Nos résultats semblent montrer que la formation des croûtes de battance peut être affectée avant le seuil d'un Sodium Adsorption Ratio égal à 10, dès une valeur proche de « 1 ».⁸

Enfin, les différences d'état de la neige (figure 3) montrent des croûtes de battance différentes mais la fonte plus rapide de la neige s'explique *a priori* par une teneur en eau plus élevée de la parcelle KCl, l'eau facilitant plus les transferts de chaleur que l'air (Duckworth, 2014) : par rapport à la parcelle CaCO_3 , dans la parcelle KCl, l'eau s'est infiltrée moins vite (équation 3), donc il y a plus d'eau en surface ; et, par rapport au témoin, dans la parcelle KCl, l'infiltration est moins rapide, mais il y a beaucoup plus d'eau retenue en surface (équation 4).

5.2.3 Conclusions sur la stabilité structurale

La stabilité structurale dépend donc bien « de la nature et de l'intensité des liaisons » entre les constituants (Stengel, 1990). Les mécanismes proposés concernent pour l'essentiel la microstructure avec un processus central : les liaisons électrostatiques entre les cations di ou trivalents hydratés, les charges négatives des constituants et l'eau liée. Ces liaisons sont plutôt faibles, vu les énergies en jeu, et assurent une certaine souplesse et des réajustements, permettant une déformation du matériau (« l'élastico-capillarité », Bico *et al.*, 2018). Pour la macrostructure, interviennent en plus d'autres facteurs, comme on le verra avec les essais chaulage.

La possibilité d'améliorer la stabilité structurale d'un sol dépend dès lors de trois facteurs principaux : (i) la quantité de charges variables, qui, *de facto*, ne peut être augmentée que par une augmentation de la teneur en MO, (ii) la hausse du pH qui entraîne une déprotonation des charges variables et

l'augmentation de la CECE, (iii), la saturation de la CECE par des cations divalents, en particulier Ca^{2+} .

L'effet des cations monovalents sur l'apparition de croûtes de battance se manifeste dès que leur teneur dépasse environ 15 % de la CECE.

5.3 Du mètre carré sans végétation au champ cultivé

Le sol de Versailles est très particulier, seulement bêché à la main, sans végétation et quasiment « sans vie ». Qu'en est-il des expériences menées sur des sols « normaux », les essais chaulage ?

Pour ce qui est de l'affinité pour l'eau, les résultats sont analogues à ceux de Versailles : une CECE plus élevée diminue le temps d'humectation (tableau 2). Les expérimentateurs des Grandes Règes et les agriculteurs des deux autres parcelles ont observé le ressuyage plus rapide des parcelles chaulées, confirmant « l'amélioration de la praticabilité » notée en introduction.

Pour la stabilité des agrégats, l'effet du chaulage n'est légèrement positif qu'avec la modalité avec humectation préalable (Le Souder, 2001). Pour les mesures de masse volumique en profondeur, les résultats sont hétérogènes et ils sont contradictoires. À Versailles, les résultats montrent plutôt une relation positive entre la masse volumique et la CECE (tableau 1, $r^2 = 0,4$), contrairement aux Grandes Règes où la masse volumique diminue régulièrement avec la dose d'amendement dans la rotation avec Ray Grass Anglais, mais ne diminue que pour la dose de 20 tonnes de calcaire dans la rotation céréalière (figure 9).

Aux Grandes Règes, des mesures d'enracinement dans les deux rotations ont montré l'effet positif du chaulage (Le Souder, 2001), confirmant ainsi les mesures de masse volumique. Il semble logique que, peu à peu, au bout de quinze ans, la porosité en profondeur se soit améliorée dans les parcelles chaulées pour deux raisons : (i) la meilleure stabilité structurale permet de conserver les effets des racines et des vers de terre sur la porosité et (ii), la vitesse de ressuyage plus rapide limite *de facto* la sensibilité au compactage en raison d'une teneur en eau plus faible.

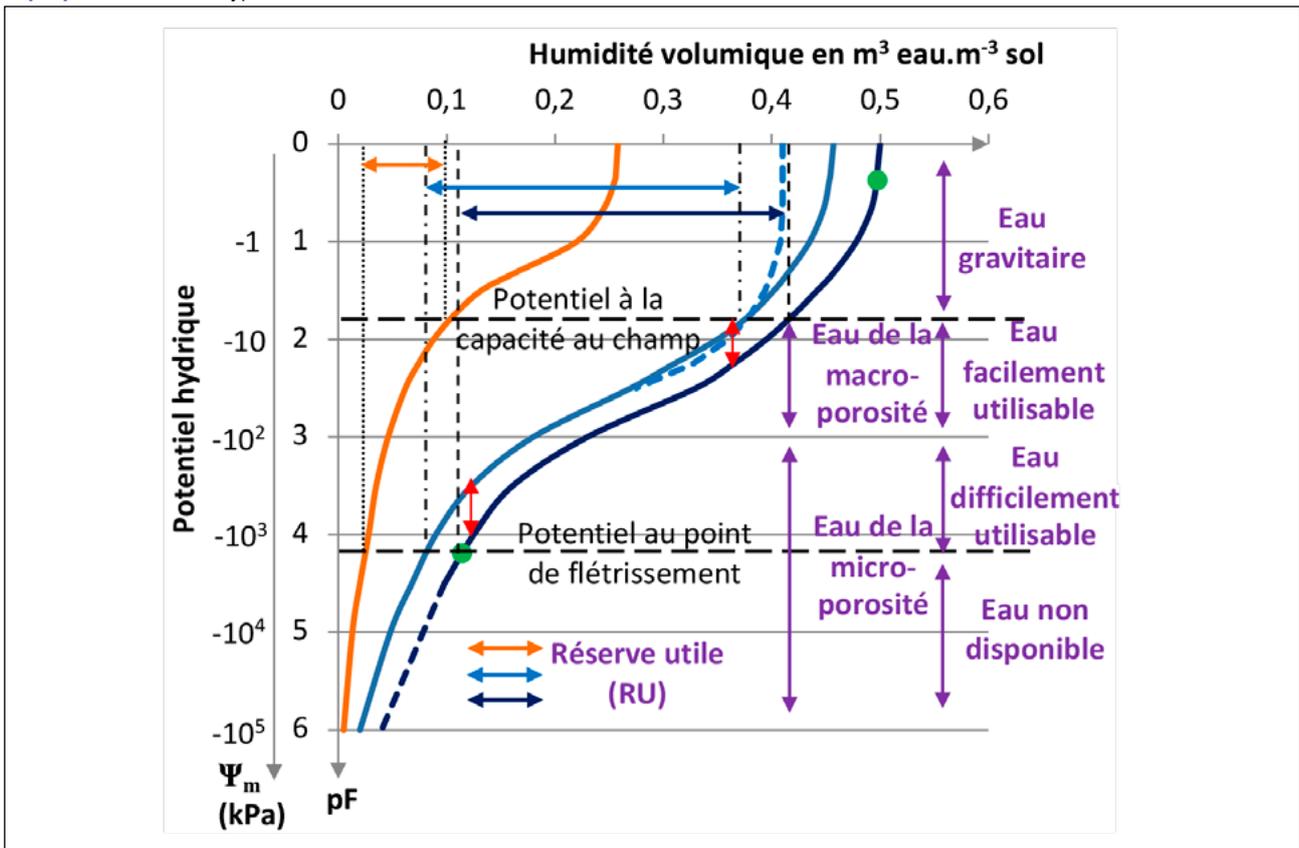
Il n'a pas été observé à Versailles de prise en masse du sol. La prise en masse paraît donc consécutive aux effets connus du compactage par des engins agricoles lourds en conditions humides. Enfin, les différences de rendements n'ont été notés que pour les cultures d'hiver lors d'hivers humides (Perspectives agricoles, 1996 ; Le Souder, 2001), confirmant ainsi *a priori* le ressuyage plus rapide et la porosité plus grande dans les parcelles chaulées.

En conclusion, les mécanismes expliqués par l'essai de Versailles s'extériorisent plutôt bien dans ces quelques essais au champ. Les effets indirects du chaulage sur la macrostructure

8/ $\text{SAR} = \text{Na}^+ * [(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / 2]^{0.5}$, pour la parcelle de nitrate de sodium, $\text{SAR} = 0,7$.

Figure 13 - Représentation schématique de la relation potentiel hydrique/humidité volumique après chaulage avec une augmentation de la CECE de + 2,7 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$: ● points de calage, ■ sable, ■ limon, - - - limon peu structuré, ■ limon chaulé, ⬆ variation du potentiel hydrique. En violet, les différents types d'eau.

Figure 13 - Schematic representation of the water potential/volume of water content relationship after liming with an increase of the CECE by + 2,7 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$: ● setting point, ■ sand, ■ loam, - - - loam poorly structured, ■ limed loam, ⬆ variation in water potential. In purple, the different types of water.



peuvent être importants, confirmant les observations et la synthèse de Fabre et Kockmann (2002).

La figure 10 des cylindres de sol des Grandes Règes nous apparaît comme une représentation synthétique des facteurs qui régissent les relations pH/CECE/ Ca^{2+} /structure/eau. L'augmentation de la CECE a pour conséquence une augmentation de la capacité de rétention en eau par la macro et la microporosité. Dans la microstructure, le milieu biphasique, Ca^{2+} augmente la cohésion des particules. Ainsi dans la figure 10, le cylindre de sol avec le pH le plus acide retient moins d'eau et, en même temps, perd de sa cohésion : visuellement, il apparaît paradoxalement plus humide que les deux autres cylindres.

5.4 Réflexions méthodologiques

La mouillabilité ou l'hydrophobicité sont mesurées soit par l'angle de contact entre l'eau et les particules argileuses, soit par le temps de pénétration d'une goutte d'eau (Chenu *et al.*, 2000).

La méthode de détermination de l'affinité du sol pour l'eau porte sur un échantillon beaucoup plus important (17,8 cm^3 , contre quelques millimètre-carrés pour les autres techniques) et trois répétitions sont suffisantes (25 pour l'angle de contact, 100 à 200 pour la goutte d'eau). Les courbes obtenues permettent de déterminer la vitesse d'humectation sur une très large gamme d'humidité du sol et la quantité finale d'eau absorbée. L'appareillage est de plus très simple.

La microporosité, telle que nous l'avons définie, est contingente du sujet de l'article et ne représente qu'une partie de la porosité plasmique. La limite de 1 micromètre dépend nécessairement de la teneur en particules chargées (argiles et MO) et de la densité de charge des parois des pores, donc de la CECE. La relation entre le pH, la CECE et la porosité était la troisième question posée en introduction. Les différents mécanismes exposés dans cet article et certains points évoqués dans la discussion devraient permettre de revisiter la question de la porosité, comme le souhaite Baveye (2020).

Lorsqu'une relation statistique est trouvée entre le pH et une propriété du sol, une double question doit être posée : cette propriété peut-elle être modifiée par des propriétés chimiques de la solution du sol ? Et peut-elle être modifiée par des propriétés du sol dépendant de la CECE ? Par exemple, Dequiedt *et al.* (2020) observent que la biomasse microbienne du sol est corrélée au pH : ne serait-elle pas plutôt liée à la CECE ? Des surfaces plus hydrophiles augmentent la quantité d'eau et l'accessibilité aux radicaux carbonés (von Lütow *et al.*, 2006), facteurs plus directement liés à la biomasse bactérienne.

Les mécanismes décrits sont des attractions électrostatiques régies par des lois physiques très difficiles à modéliser pour les charges variables (Prouveau, 2016 ; Bacle, 2017). L'affinité pour l'eau dépend du potentiel matriciel, une pression négative qui s'exprime en kPa : c'est une force surfacique ($1 \text{ kPa} = 1 \text{ kN.m}^{-2}$). La stabilité structurale est liée à l'énergie d'hydratation des cations qui s'exprime en kJ (par mole). La pression est aussi une énergie volumique ($1 \text{ kPa} = 1 \text{ kJ.m}^{-3}$).

Les courbes de potentiel hydrique en fonction de l'humidité volumique sont très pédagogiques pour illustrer les relations sol/eau (par exemple, *figure 5.12* de Brady et Weil, 1999). À partir de nos résultats, il est possible de décrire l'effet le plus probable de la CECE sur la relation potentiel hydrique/humidité volumique (*figure 13*, courbes « sable » et « limon » de Brady et Weil, 1999) : une hausse de la CECE d' $1 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, due aux charges variables de l'argile ou de la MO, entraîne une augmentation du potentiel hydrique, selon la teneur en eau, de quelques kPa à une centaine de kPa, soit une centaine de kJ.m^{-3} . Pour les charges permanentes de l'argile et la même augmentation de CECE, la variation de l'énergie volumique calculée à partir de l'énergie d'hydratation de Ca^{2+} (50 kJ.mol^{-1} , Ngouana-Wakou, 2014) est environ de 400 kJ.m^{-3} . Ainsi, l'énergie d'hydratation des cations adsorbés sur des charges variables serait quatre fois moindre que celle de ceux adsorbés sur des charges permanentes.

Le rôle spécifique de Ca^{2+} et Al^{3+} et de leurs énergies d'hydratation dans les liaisons argile/MO nous paraît sous-estimé dans les modèles (Wershaw *et al.*, 1996 ; Kleber *et al.*, 2007). Les échantillons de l'essai des 42 parcelles de Versailles nous semblent un support remarquable pour tester nos hypothèses expérimentalement. Il est indispensable de les tester aussi sur des sols « vivants », par exemple ceux étudiés par Sauzet (2016), échantillons non remaniés ou broyés à 1 mm.

5.5 Éléments pour la gestion des sols

Les relations linéaires entre le pH, la CECE, l'affinité pour l'eau et la stabilité structurale (équations 1 à 6) excluent de fixer un pH optimum et conduisent même à conseiller le maintien d'un pH plus élevé que généralement admis.

De nombreux travaux insistent sur l'attention particulière qui doit être portée au rôle de la MO, tant du point de vue des teneurs que des stocks. À ces deux aspects, il faudrait ajouter

la réactivité des surfaces de la MO. D'une valeur quasi nulle aux bas pH, la CECE de la MO peut atteindre 300 cmol_c par kg pour des pH supérieurs à 7, alors que, dans nos régions, la CECE des argiles est seulement de l'ordre de 30 à 60 cmol_c par kg (équations 8 et 9 ; Bigorre *et al.*, 1999).

On comprend ainsi tout le bénéfice de maintenir un taux de MO élevé et d'être vigilant quant à la baisse du pH dans les sols cultivés bien avant le seuil de la toxicité aluminique (pH_{eau} inférieur à 5,5). Cela se justifie d'autant plus dans le contexte actuel de développement du travail minimum ou du semis direct qui ont tendance à acidifier la partie supérieure du sol sur le moyen terme et ce plus rapidement qu'en labour et à augmenter la teneur en MO de cette partie superficielle (Limousin et Tessier, 2007). Il est d'usage, au Brésil notamment, de pratiquer un chaulage préalable à la mise en place du semis direct (Bortoluzzi et Tessier, 2002).

Dans nos régions tempérées, en augmentant la CECE de la MO et des argiles, un pH élevé a deux effets sur la porosité du sol qui représente de 30 à 50 % du volume total : sur la stabilité des pores et la mouillabilité de leurs parois. Les effets indirects sont multiples sur la circulation de l'air, la réserve utile en eau, les vitesses d'infiltration et de ressuyage, les niches pour les microorganismes, l'ancrage dans le sol et l'accès aux ressources nutritives des racines, la résistance au tassement, la capacité de régénération de la structure (gonflement/retrait) et la facilité de travail du sol. Ces effets indirects contribuent tous à une structure du sol plus stable et, *in fine*, à une amélioration de sa fertilité. À tous ces aspects, il faut ajouter l'augmentation de l'échangeur en cations qu'est le sol. Avec un pH élevé, une CECE plus grande est un facteur essentiel de la rétention par le sol d'éléments dont certains sont indispensables aux plantes et aux organismes vivants du sol et d'autres sont potentiellement toxiques et bio disponibles aux bas pH (Cu, Pb, Cd...).

La relation linéaire entre le pH et la CECE explique que les charges variables soient le principal système tampon vis-à-vis du pH des sols peu acides à neutres (Julien *et al.*, 2011). La contribution du carbone organique à ces charges étant 20 fois supérieure à celle de l'argile (équations 8 et 9), il est compréhensible que, pour le calcul de la dose de chaulage, on ne tienne compte que de la teneur en MO (Ciesielski *et al.*, 2008). Mais, dans un sol, si la teneur en argile est 10 fois supérieure à celle de la MO, les contributions de l'argile et de la MO à ces charges, et au pouvoir tampon, seront du même ordre de grandeur. Cela justifierait une prise en compte à la fois de l'argile et de la MO dans le calcul de la dose de chaulage.

Les études sur le sol et l'eau, en particulier celles sur les fonctions de pédotransfert (Dörfliger et Gascuel-Oudou, 2014), gagneraient à prendre en compte la CECE qui est un paramètre plus intégrateur que la teneur en argile par exemple.

6. CONCLUSION

Ces travaux valorisent l'exceptionnelle variété des conditions physico-chimiques des 42 parcelles de l'essai de Versailles mis en place en 1929. Il est vérifié que l'affinité pour l'eau et la stabilité des agrégats sont fortement corrélées au pH et à la CEC effective du sol. Des explications mécanistes entre la stabilité structurale du sol, l'affinité du sol pour l'eau et la réactivité des sites de surface des constituants du sol sont proposées. La CEC effective intervient sur mouillabilité des surfaces et donc sur les phénomènes capillaires à l'interface solide-liquide-gaz de la macrostructure. À l'intérieur de la microstructure, milieu essentiellement biphasique solide-eau, les forces électrostatiques à courte distance dues à la CEC effective et au Ca^{2+} hydraté ont deux effets : (i) elles sont à l'origine de la teneur en eau et du volume variable, (ii) elles assurent *a priori* l'essentiel de la cohésion entre les particules organiques et argileuses. Il a été expliqué pourquoi K^+ et Na^+ diminuent la vitesse d'humectation, augmentent la rétention d'eau et accélèrent la formation des croûtes de battance.

Le rôle spécifique de la matière organique est dû principalement à sa CEC effective : il n'est donc notable que si le pH est élevé. L'entretien, voire l'augmentation, de la teneur en matière organique est indispensable, pour autant qu'il soit accompagné d'un chaulage régulier. Et l'apport d'amendements basiques apparaît *in fine* comme une pratique culturale indispensable pour préserver les sols sur le long terme et optimiser leur fonctionnement tant pour leurs cycles biogéochimiques que pour les aspects physiques et mécaniques.

Des recherches sur les énergies d'hydratation des cations compensateurs des charges variables de l'argile et de la matière organique devraient être menées pour consolider ou infirmer les explications et les hypothèses de cet article.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Danilo Rheinheimer dos Santos, Hubert Boizard et François Kockmann pour leurs conseils avisés après leurs lectures de l'article. Merci à Ary Bruand qui nous a transmis les articles scientifiques difficilement accessibles aux non chercheurs et à Brice qui reconnaîtra le développement dû à son apport. Enfin, cet article doit beaucoup aux remarques sur le fond et la forme des deux relecteurs, Ophélie Sauzet et Jean Roger-Estrade, qu'ils en soient remerciés chaleureusement. Nous sommes intéressés par tout article qui permettrait de tester nos hypothèses.

BIBLIOGRAPHIE

- Afes, 2008. Référentiel pédologique 2008. Association française pour l'étude du sol (Afes). Baize D., Girard M.C., coordinateurs, 405 p.
- Amer A., Schauman G.E., Diehl D., 2017. The effect of pH modification on wetting kinetics of a naturally water-repellent coniferous forest soil. *European Journal of Soil Science*, 317-326.
- Atanassova I., Banov M., Shishkov T., Petkova Z., Biser H., Ivanov P., Markov E., Kirilov I., Harizanova M., 2018. Relationships between soil water repellency, physical and chemical properties in hydrophobic technogenic soils from the region of Maritsa-Iztok coal mine in Bulgaria. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 24 (suppl. 2), 10-17.
- Bacle P., 2017. Organisation et dynamique d'espèces chargées au voisinage de surfaces solides par modélisation de l'échelle atomique à l'échelle micro-métrique. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris. 225 p.
- Baveye P., 2020. Bypass and hyperbole in soil research: worrisome practices critically reviewed through examples. *European Journal of Soil Science*, 72, 1-20.
- Ben Rhaïem H., Tessier D. et Pons C.H., 1986. Comportement hydrique et évolution structurale des montmorillonites au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Partie I. Cas des montmorillonites caliques. *Clay Minerals*, 21, 9-19.
- Ben Rhaïem H., Pons C.H., Tessier D., 1987. Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. Special Issue Proc. Int. Clay Conf. Denver, *Clays and Clay Minerals*, The Clay Minerals Society, 292-297.
- Bico J., Reyssat E., Roman B., 2018. Elasto-capillarity: When Surface Tension Deforms Elastic Solids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Annual Reviews. 50 (1), 629-659.
- Bigorre F., Tessier D., Pédro G., 1999. 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, Sciences de la Terre*, 330, 245-250.
- Boiffin J., 1984. La dégradation structurale des couches superficielles du sol sous l'action des pluies. Thèse Paris-Grignon INAPG, 320 p.
- Boivin P., Schäffer B., Temgoua E., Gratier M., Stei nman G., 2006. Assessment of soil compaction using soil shrinkage modelling: Experimental data and perspectives. *Soil & Tillage Research* 88, 65-79.
- Bortoluzzi E.C., Tessier D., 2002. La pratique du chaulage en système de semis direct Une expérience au Sud du Brésil (Rio Grande do Sul). *Étude et Gestion des sols*, vol. 9, 3, 187-196.
- Bortoluzzi E.C., Tessier D., Reinheimer 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*. vol. 57, 356-364.
- Boulaïne J., 1996. Histoire de l'agronomie en France, Lavoisier Tec&Doc, 437 p.
- Brady N.C. et Weil R.R., 1999. The Nature of Properties of Soils. 12^e édition, Prentice-Hall Ed., 881 p.
- Bresson L.M., Boiffin J., 1990. Morphological characterization of soil crust development stage on a experimental field. *Geoderma*, 3-4, 301-325.
- Brønsted J.N., 1923. Some remarks on the concept of acids and bases. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 42(8), 718-728.
- Bruand A. et Prost R., 1987. Effect of water content on the fabric of a soil material: an experimental approach, *Journal of Soil Science*, 38, 461-482.
- Bruand A., Tessier D., 2000. Water retention properties of the clay in soils developed on clayey sediments: significance of parent material and soil history. *European Journal of Soil Science*, 51, 679-688.
- Charlet L., Julien J.L., Tessier D. (1999). La capacité d'échange et son importance pour la gestion des sols. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, Séance du 10 février 1999, 85-2,3-50.

- Charlet L. et Schlegel M.L. (1999). La capacité d'échange des sols. Structures et Charges à l'interface eau-particules. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 85-2, 7-24.
- Chenu C., Le Bissonnais Y., Arrouays D., 2000. Organic Matter Influence on Clay Wettability and Soil Aggregate Stability. *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1479-1486.
- Ciesielski H., Sterckman T., Baliteau J.Y., Caria G., Goutiers V., Willery J.P., 2008. Evolution du pH et de la CEC de sols du Nord de la France en fonction des doses de chaulage (CaCO₃). Influence du carbone organique. *Étude et Gestion des Sols* vol 15.3, 161-170.
- Damay N. et Julien J.L., 2001. Le chaulage dans les sols cultivés : importance du pouvoir tampon. Colloque « L'acidification des sols : origine, approche, enjeux et maîtrise », Versailles, 4-5 avril 2001.
- Daudet F.A. et Cruiziat P., 2020. Le potentiel hydrique. Chapitre 1.2 in www.plantes-et-eau.fr. Accès le 20/10/2020.
- Dequiedt S., Karimi B., Chemidlin Prévost-Bouré N., Terrat S., Horrigue W., Djemiel C., Lelievre M., Nowak V., Wincker P., Jolivet C., Saby N.P.A., Arrouays D., Bispo A., Feix I., Eglin T., Lemanceau P., Maron P.A. et Ranjard L., 2020. Le RMQS au service de l'écologie microbienne des sols français. *Étude et Gestion des Sols*, 27, 51-71.
- Diehl D., Bayer J.V., Woche S.K., Bryant R., Doerr S.H., Schaumann G.E., 2010. Reaction of soil water repellency on artificially induced changes in soil pH. *Geoderma*, 158(3), 375-384.
- Dörfliger N., Gascuel-Oudou C., 2014. Le sol et l'eau : un couple, connaître et gérer les sols pour préserver l'eau. *Géosciences*, BRGM, 24-31.
- Duckworth O. W., Heitman J. L., Polizzotto M. L., 2014. Soil Water: From Molecular Structure to Behavior. *Nature Education Knowledge* 5(8) : 1.
- Dufey J., 2001. Solution du sol, complexe d'échange et garniture ionique, évolution suite à l'acidification et au chaulage. Colloque « L'acidification des sols : origine, approche, enjeux et maîtrise », Versailles, 4-5 avril 2001.
- Dur J.Ch., Elsass F., Chaplain V., Tessier D., 2004. The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction, *European Journal of Soil Science*, 55-2, 265-270.
- Espiau P. et Peyronel A., 1976. L'acidité d'échange dans les sols. Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. *Science du Sol* 3, 161-175.
- Essington M.E., 2005. Soil and Water Chemistry, Taylor & Francis Library, 553 p.
- Fabre B. et Kockmann F., 2002. La pratique du chaulage, de la construction du référentiel régional à la démarche de conseil en exploitation. *Étude et Gestions des Sols*, 9-3, 213-224.
- Fajardo M., McBratney A.B., Field D.J., Minasny B., 2016. Soil slaking assessment using image recognition. *Soil and Tillage Research*, vol. 163, 119-129.
- Favre F., Tessier D., Génin J.M., Gates W., Boivin P., 2002. Iron reduction and cation exchange capacity in intermittently and waterlogged soils. *European Journal of Soil Science*, 53, 1-9.
- Fiès J.C. et Bruand A., 1998. Particle packing and organization of the textural porosity in clay-silt-and mixtures. *European Journal of Soil Science*, 49, 557-567.
- Fournet M.J., Ortscheit D., 1985. Répercussions des amendements calcaires sur les limons battants en Bresse Chalonnaise. Mémoire de fin d'études ISARA Lyon. 95 p.
- Garros V., 2000. Amendements calcaires et stabilité structurale. Mémoire de fin d'études, ESA de Purpan.
- Hénin S., 1938. Etude physicochimique de la stabilité structurale des terres. Thèse Univ. Paris, Imprimerie Nationale, Paris, 72 p.
- Henry P., 1997. Relationship between porosity, electrical conductivity, and cation exchange capacity in Barbados wedge sediments. Chap. 10. Shipley T.H., Ogawa Y., Blum P. and Bahr J.M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 156: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 137-148.
- Ikeda T., Boero M., Terakura K., 2007. Hydration properties of magnesium and calcium ions from constrained first principles molecular dynamics. *The Journal of Physics*, 127 (7).
- Johannes A., Weiskopf P., Schulin R., Boivin P., 2017. To what extent do physical measurements match with visual evaluation of soil structure? *Soil and Tillage Research*, vol. 173, 24-32.
- Jones E.J., Filippi P., Wittig R., Fajardo M., Pino V., McBratney A.B., 2021. Mapping soil slaking index and assessing the impact of management in a mixed agricultural landscape. *Soil*, 7, 33-46.
- Julien J.L., Charlet L., Dambrine E., Delvaux B., Dufey J-E., Fardeau J-C., Le Cadre E., Tessier D., 2011. L'acidification des sols, in Sols et Environnement, *Dunod Ed.*, 402-426.
- Julien J.L., 2017. Entre agronomie et agriculture, la Station Agronomique de l'Aisne. 120 ans de recherche-développement. L'Harmattan. 315 p.
- Jury W.A., Horton R., 2004. Soil Physics. Hoboken, Wiley. 370 p.
- Kleber M., Sollins P., Sutton R., 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85, 9-24.
- Kockmann F., Fabre B., 1989. Chaulage et modifications de la fertilité physique en sols limoneux hydromorphes. In *Agricultural Engineering*, vol 3. Dodd & Grace (Eds). Balkerna, Rotterdam. 1817-1823.
- Kumar N. Andersson M.P., van den Ende D., Mugele, F. and Siretanu I., 2017. Probing the Surface Charge on the Basal Planes of Kaolinite Particles with High-Resolution Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 33 (50), 14226-14237.
- Lambers H. et Barrow N.J., 2020. P2O5, K2O, CaO, MgO, and basic cations: pervasive use of references to molecules that do not exist in soils. *Plant and soil*, 452, 1-4.
- Le Bissonnais Y., 1988. Analyse des mécanismes de désagrégation et de la mobilisation des particules de terre sous l'action des pluies. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans. 225 p.
- Le Bissonnais Y. et Le Souder Ch., 1995. Mesurer la stabilité structurale des sols pour évaluer leur sensibilité à la battance et à l'érosion. *Étude et Gestion des Sols*, 2-1, 43-46.
- Le Souder C., 2001. Evolution des propriétés physiques sous l'influence du chaulage : cas de l'essai de Jeu-les-Bois. Colloque « L'acidification des sols : origine, approche, enjeux et maîtrise », Versailles, 4-5 avril 2001.
- Limousin G. et Tessier D., 2007. Effects of no-tillage on chemical gradients and topsoil acidification. *Soil & Tillage Research*, 92-1, 167-174.
- Lowry T. M., 1923. The uniqueness of hydrogen. *Journal of the Society of Chemical Industry*.
- Mao J., Nierop K.G.J., Dekker S.C., Dekker L.W., Chen B., 2019. Understanding the mechanisms of soil water repellency from nanoscale to ecosystem scale: a review. *J. Soils Sediments*, 19, 171-185.
- McBride M.B., 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, 406 p.
- Monnier G., Stengel P., Fiès J.C., 1973. Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. *Annales Agronomiques*, 24 (5), 533-545.
- Ngouana-Wakou B.F., 2014. Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique. Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes. 308 p.
- Norme NF EN ISO 23470. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexamine.
- Norme NF ISO 10390. Qualité du sol, Détermination du pH.
- Norme NF X31-515 Qualité du sol. Mesure de la stabilité des agrégats de sols pour l'évaluation de la stabilité à la battance et à l'érosion hydrique.
- Oster J.D. et Sposito G., 1980. The Gapon Coefficient and the Exchangeable

- Sodium Percentage-Sodium Adsorption Ratio Relation. *Soil Sci Soc. Am. J.*, vol. 44.
- Oster J.D., Sposito G., Smith C.J., 2016. Accounting for potassium and magnesium in irrigation water quality assessment. *California Agriculture*, 70, 2.
- Pernes-Debuysier A., 2003. Différenciation des propriétés du sol par des apports d'engrais et d'amendements. Cas de l'essai de longue durée des 42 parcelles (Versailles). Thèse Université de Bourgogne. 150 p.
- Pernes-Debuysier A., Pernes M., Velde B., Tessier D., 2003. Soil mineralogy evolution in the Inra 42 plots experiment (Versailles, France), *Clays and Clay Minerals*, 51-5, 578-585.
- Pernes-Debuysier A. et Tessier D., 2004. Soil physical properties affected by long-term fertilization. *European Journal of Soil Science*, 55, 505-512.
- Perspectives agricoles, 1996. Amendements minéraux, bien raisonner les apports. N°215, 53-60.
- Pissot A., 2000. Effet du chaulage sur les propriétés physiques du sol. Rapport de stage à l'INRA de Versailles.
- Prout J.M., Shepherd K.D., McGrath S.P., Kirk G.J.D., Haefele S.M., 2020. What is a good level of soil organic matter? An index based on organic carbon to clay ratio. *European Journal of Soil Science*, 1-11.
- Prouveau M., 2016. Amélioration d'un champ de force pour la description des bordures des particules argileuses. Thèse Ecole des Mines de Nantes. 175 p.
- Richer de Forges A., Feller C., Jamagne M., Arrouays D., 2008. Perdus dans le triangle des textures. *Étude et Gestion des Sols*, 15, 2, 97-111.
- Ruellan A., Delétang J., 1967. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Initiations – Documentations techniques, n° 5. Orstom. Paris. 123 p.
- Sauzet O., 2016. Quantification par approche micromorphologique couplée à de l'analyse d'images de l'effet de la mise en culture et de l'apport de matières organiques sur l'intensité et la dynamique des processus de lessivage et de bioturbation à l'échelle pluri-décennale. Thèse Université Paris-Saclay. 222 p.
- Schoonheydt R., Johnston C., 2011. The surface properties of clay minerals. Chap 10 In Layered mineral structures and application in advanced technologies. *The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*, 335-370.
- Smith D.W., 1977. Ionic Hydration Enthalpies. *Journal of Chemical Education*, 54, 9, 540-542.
- Sposito G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New-York, 284 p.
- Sposito G. et Prost R., 1982. Structure of water adsorbed on smectites. *American Chemical Society, Chemical review*, 82 (6), 554-573.
- Steinem C., Meinecke M., 2021. ENTH-domain dependent membrane remodeling. *Soft Matter*, 17, 233.
- Stengel P., 1990. Caractérisation de l'état structural du sol. Objectifs et méthodes. Les colloques de l'INRA, 1990, vol 53, 15-36.
- Tarun O.B., Okur H.I., Rangamani P., Roke S., 2004. Transient domains of ordered water induced by divalent ions lead to lipid membrane curvature fluctuations. *Biophysical J.* 86, 2910-2922.
- Tessier D., 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Thèse Dr d'Etat, Sciences Physiques de la Terre, Université Paris 7, 361 p.
- Tessier D., 1991. Behaviour and microstructure of clay minerals. In *Soil Colloids and their associations in aggregates*. Edited by M.F. De Boodt *et al.*, NATO Advanced Series, Plenum Press, New York, 387-415.
- Tessier D., Daudet F.A., Cruziat P., 2020. Le sol, réservoir d'eau pour les plantes. Chapitre 1.4 in www.plantes-et-eau.fr. Accès le 20/10/2020.
- van Oort F., Proix N., Paradelo R., Delarue G., Breuil S., Baize D., Richard A., 2016. Dernières nouvelles de 42 vieilles parcelles. Indicateurs d'évolutions pédologiques infra-centennaires en néoluvisol de loess nu, sous contrainte d'applications continues de matières fertilisantes. *Étude et Gestion des Sols*, 23-1, 143-162.
- van Oort F., Paradelo R., Monna F., Chenu C., Baize D., Guérin., Breuil S., Delarue G., Trouvé A., Thoisy J.-C., Proix N., 2020. La collection historique d'échantillons de sols de l'essai patrimonial des 42 parcelles (INRAE, Versailles) : une machine à remonter le temps. *Étude et Gestion des Sols*, 27-1, 321-350.
- von Lütow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions-a review. *European Journal of Soil Science* 57, 426-445.
- Wershaw R.L., Llaguno E.C., Leenheer J.A., 1996. Mechanism of formation of humus coatings on mineral surfaces 3. Composition of adsorbed organic acids from compost leachate on alumina by solid-state ¹³C nmr. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects* 108:213-223.

