

Réponse au commentaire de G. Bourrié et J.L. Julien sur l'article

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

par Ciesielski *et al.* (2008), *Etude et Gestion des Sols*, 15 (3), pp. 161-170

T. Sterckeman^(1*) et G. Caria⁽²⁾

1) Université de Lorraine, INRAE, Laboratoire Sols et Environnement, 54000 Nancy, France

2) INRAE, Laboratoire d'Analyses des Sols, 62000 Arras, France

* Auteur correspondant : Thibault.Sterckeman@univ-lorraine.fr

Mots-clés

pH, capacité d'échange, argile, matière organique, pK_a

Nous remercions G. Bourrié et J.L. Julien (2022) pour leur commentaire sur l'article de Ciesielski *et al.* (2008).

La remarque que Ciesielski *et al.* (2008) ont fait, à savoir « *Dans nos conclusions, le terme Arg n'apparaît pas, ce qui revient à considérer que l'incidence des sites des argiles dépendant du pH peut être négligée pour décrire les phénomènes observés.* » ne porte pas sur la relation (1) du commentaire de Bourrié et Julien (2022), mais sur la relation :

$$pH = pH_0 + \frac{10}{[C]} [CaCO_3]_{ajouté} \quad A$$

qui est la relation (3) de l'article de Ciesielski *et al.* (2008), dans un paragraphe qui traite de l'évolution du pH en fonction de l'apport de carbonate de calcium. On voit bien que la variable 'argile granulométrique' (Arg) n'intervient pas dans la variation du pH résultant d'un ajout de carbonate de calcium au sol. En la réarrangeant, il vient :

$$[CaCO_3]_{ajouté} = 0,1(pH - pH_0)[C] \quad B$$

qui indique que la quantité de base à ajouter pour neutraliser le pH du sol est proportionnelle à l'écart de pH et à la teneur en matière organique du sol. En particulier, si [C] = 0, la quantité de CaCO₃ ajoutée est également nulle, et dans les conditions de l'expérience, il n'y a pas de variation du pH, ni de la CEC.

Comment citer cet article :

Sterckeman T. et Caria G., 2022 - Réponse au commentaire de G. Bourrié et J.L. Julien sur l'article « 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 » par Ciesielski *et al.* (2008), *Etude et Gestion des Sols*, 15 (3), pp. 161-170 - *Etude et Gestion des Sols*, 29, 73-76

Comment télécharger cet article :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/volume-29/>

Comment consulter/télécharger

tous les articles de la revue EGS :

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

On peut aussi l'écrire sous la forme :

$$\frac{(pH - pH_0)}{[CaCO_3]_{ajouté}} = \frac{10}{[C]} \quad C$$

que l'on peut interpréter comme la pente de la partie linéaire d'une courbe de titration d'un acide (la matière organique) par le $CaCO_3$. Plus il y a de matière organique dans le sol, plus la pente est faible.

La relation A indique donc que la neutralisation du pH du sol nécessite d'autant plus de base ($CaCO_3$) que le sol contient de matière organique et que celle-ci est protonée. Vu la valeur explicative de la relation ($r^2 = 0,96$ pour la corrélation entre valeurs mesurées et simulées) le carbonate agit comme si l'essentiel, si ce n'est la totalité des protons, provenait de la matière organique. Et donc, il est logique de considérer que les protons associés aux argiles n'interviennent pas ou très peu dans la réaction avec le carbonate. A un pH médian de départ de 5,3, il n'est pas surprenant qu'il n'y ait pas d'acidité échangeable associée aux argiles, puisque cette acidité d'échange est généralement absente pour le sol dans son ensemble (Sposito, 1989). Si les protons associés aux argiles n'interviennent pas dans la réaction avec la base, on peut également en déduire que les sites amphotères qu'elles portent n'interviennent pas non plus significativement dans une variation de la CEC liée à l'augmentation du pH.

La relation choisie par Bourrié et Julien (2022) (sous le numéro (1)), pour estimer la part des argiles dans la variation de la CEC est :

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

Celle-ci correspond à la relation (5) de Ciesielski *et al.* (2008), dans un autre paragraphe, qui traite de l'évolution de la CEC à la suite d'un apport de $CaCO_3$ et qui a été obtenue indépendamment de la relation A.

Bourrié et Julien (2022) transforment ensuite l'équation D en posant : « A la limite $[C] = 0$, on obtient :

$$[CEC - CEC_0] = 0,49(pH - pH_0) \quad E$$

dont ils déduisent « Cette relation montre bien une augmentation significative de la CEC effective avec le pH indépendamment de la teneur en carbone organique, qu'on ne peut attribuer qu'aux sites de surface de la fraction argile granulométrique, c'est-à-dire aux charges variables des minéraux argileux et des oxydes de fer ».

Il ne nous semble pas possible de dire que par la relation E, la CEC est indépendante de la teneur en carbone organique, puisque l'équation A montre que $(pH - pH_0)$ est inversement proportionnel à $[C]$. La relation E nous semble inappropriée pour calculer une éventuelle contribution des argiles, puisqu'elle ne prend pas en compte l'effet de l'annulation de la teneur en C organique sur $(pH - pH_0)$. En outre, nous avons vu précédemment

que par la relation A, l'annulation de $[C]$ entraînait une annulation de $(pH - pH_0)$.

En combinant les équations A et D, on obtient :

$$[CEC - CEC_0] = (0,071[C] + 0,49) \frac{10}{[C]} [CaCO_3]_{ajouté} \quad F$$

soit encore :

$$[CEC - CEC_0] = 0,71[CaCO_3]_{ajouté} + \frac{4,9}{[C]} [CaCO_3]_{ajouté} \quad G$$

Nous avons appliqué la relation G aux données dont nous disposons (Tableau 3 de l'article de Ciesielski *et al.* (2008)), en prenant en compte la remarque que nous avons faite pour dériver la relation A : « Par convention, les essais pour lesquels $[CaCO_3]_{ox} > 0,25 \text{ g.kg}^{-1}$ n'ont pas été pris en compte. En règle générale, cela revient à se limiter à des valeurs de pH inférieures à environ 7,5. En revanche, aucune contrainte n'a été imposée pour les domaines les plus acides, la zone de stabilité du pH y étant généralement plus restreinte et d'incidence négligeable sur la linéarité des modèles à cause du pH initial des sols observés. ». Dans ces conditions, la relation obtenue entre variations de CEC mesurées et simulées est :

$$[CEC - CEC_0]_{mesuré} = 1,1[CEC - CEC_0]_{simulé}, \quad H$$

$$r^2 = 0,95$$

Dans la relation G, il est impossible de passer « à la limite $[C] = 0$ », ce qui ferait tendre $[CEC - CEC_0]$ vers l'infini, chose absurde. Les relations F et G disent que la variation de CEC ne dépend que de l'ajout de $CaCO_3$ et de la teneur du sol en C organique. Rien ne permet d'attribuer le premier terme du membre de droite $(0,71[CaCO_3]_{ajouté})$, dont la valeur calculée est toujours supérieure à celle du second $(\frac{4,9}{[C]} [CaCO_3]_{ajouté})$, à une variation de CEC due aux argiles granulométriques. On remarque, en combinant les relations A et E, que c'est la valeur de ce second terme que Bourrié et Julien (2022) ont en réalité calculée pour les 15 sols dans leur tableau 1. Nos calculs à partir de $[CaCO_3]$ et $[C]$ aboutissent à une part de la variation de CEC très proche de celle calculée par Bourrié et Julien (2022) à partir de $(pH - pH_0)$. On voit mal cependant comment le second terme pourrait être dû aux argiles, puisqu'il est directement lié à $[C]$. Les deux termes de l'équation G pourraient refléter l'existence de sites acides de la matière organique de réactivités et/ou localisations différentes. Par exemple, si on fait l'hypothèse que l'augmentation de la teneur en matière organique implique une croissance du volume des agrégats humiques, alors le deuxième terme du membre de droite, qui décroît quand C organique augmente, pourrait représenter les sites acides situés en surface de ces agrégats.

Remarquons que pour la teneur médiane en C organique (12,4 g kg⁻¹), la relation G devient :

$$[CEC - CEC_0] = 1,1[CaCO_3]_{ajouté} \quad I$$

qui correspond à la relation :

$$[CEC - CEC_0] = k[CaCO_3]_{ajouté} \quad J$$

avec $k = 0,98 \approx 1$ et $r^2 = 0,93$ pour $n = 33$, à laquelle Ciesielski et al. (2008) étaient arrivés par une corrélation directe avec les sols pour lesquels $[CaCO_3]_{ox} < 0,25$ g.kg⁻¹. Notons que du point de vue stœchiométrique, cette relation est cohérente, puisque la masse molaire du CaCO₃ est de 100 g mol⁻¹ et les pKa de H₂CO₃ et HCO₃⁻ sont respectivement de 6,4 et 10,3 (Lide, 2010). Ceci fait que seule la première fonction basique du carbonate (CO₃²⁻) sur les deux sera mise en œuvre étant donné le pH des sols, 1 g de CaCO₃ correspondant à 1 cmol de HCO₃⁻ pouvant neutraliser la même quantité de H⁺.

À la fin de leur commentaire, Bourrié et Julien (2022) écrivent « Un article récent publié dans EGS donne une relation entre la CEC effective, le pH et les teneurs en argile granulométrique et en carbone organique pour les mêmes sols du nord de la France avec un coefficient de détermination plus élevé (Julien et Tessier, 2021). » Nous sommes d'accord avec eux, la CEC d'un sol, c'est bien connu, dépend de la teneur en argiles, en plus de celle en matière organique. Ciesielski et al. (2008) ont d'ailleurs calculé la contribution des argiles à la CEC des sols étudiés. Mais les relations de Ciesielski et al. (2008) mentionnées ci-dessus expliquent la variation de la CEC en fonction de l'ajout d'une base (CaCO₃), et montrent que dans la gamme des pH de 4,5 à 7,5 environ, les sites amphotères des argiles et des hydroxydes de fer n'y contribuent pas significativement, contrairement aux fonctions acides de la matière organique. Ce sont essentiellement ces fonctions qui contrôlent les variations de pH et de CEC dans les sols agricoles étudiés.

Comment expliquer la faible implication des argiles granulométriques dans la variation de la CEC avec le chaulage ? Les pKa des sites amphotères des hydroxydes de fer présents dans les argiles minéralogiques FeOH₂⁺ et FeOH sont de l'ordre de 6 et 10 respectivement (voir par exemple Hayes et Leckie (1987), Hiemstra et al. (1989b) Hiemstra et al. (1989a) et Venema et al. (1996) pour la goethite). Ceci signifie qu'au pH des sols de Ciesielski et al. (2008), les sites amphotères des hydroxydes de fer sont sous forme FeOH et ne se déprotonent pas, puisque le pH ne dépasse jamais 8,0. Ils ne peuvent pas contribuer à l'augmentation de la CEC avec le pH. Ceci est également le cas pour les autres oxydes et hydroxydes éventuellement présents dans le sol (Hiemstra et al., 1989b).

On peut l'expliquer également par le pKa et la quantité des sites amphotères des argiles minéralogiques. Les sites amphotères de bordure de l'illite représentent 4,2 cmol par kg

d'argile, avec des pKa de 4,0 pour =SOH₂⁺ et de 6,2 pour =SOH (Bradbury et Baeyens, 2009). A pH < 4, ils sont donc sous la forme =SOH₂⁺. Au-delà de pH = 6,2, ils sont déprotonés, sous la forme =SO⁻. Au départ, avec un pH médian de 5,3, environ la moitié des sites amphotères de l'illite est sous forme =SOH et pourra contribuer à une augmentation de la CEC avec celle du pH. Si l'on considère une teneur en argile médiane de 17,1 % (Ciesielski et al., 2008), de laquelle on déduit les oxydes de fer et d'aluminium (11 g kg⁻¹, Groenenberg et al. (2012)), on arrive à une teneur en argile minéralogique d'environ 16 %, source d'une augmentation potentielle de la CEC d'environ 0,7 cmol+ par kg de sol à pH = 4, mais à la moitié environ (soit 0,35 cmol+ kg⁻¹) à pH = 5,3. Cela représente de l'ordre de 8 % de la variation moyenne de CEC (4,3 cmol+ kg⁻¹, *tableau 3* de Ciesielski et al., 2008). Une si faible contribution peut passer inaperçue et se retrouver dans la variance résiduelle des corrélations.

À l'inverse, les multiples sites de la matière organique présentent des pKa très variables, de 1 à 12 environ (Tipping et Hurley, 1992), de sorte qu'il existe pour tous les pH une fraction de la matière organique susceptible de fournir des protons réagissant avec le carbonate apporté.

En conclusion, nous confirmons l'interprétation que nous avons faite avec Ciesielski et al. (2008) des relations trouvées pour décrire la variation du pH et de la CEC de 35 sols suite à un apport de CaCO₃. Ces relations construites de façon statistique se montrent cohérentes et fondées sur des mécanismes réactionnels. Elles démontrent que ce sont essentiellement les protons issus des fonctions acides de la matière organique qui réagissent avec le carbonate ajouté. Quand on apporte du carbonate aux sols, les argiles minéralogiques et les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium ne contribuent pas de façon significative à la variation du pH du sol, ni à celle de la CEC. Cela résulte, d'une part, de la gamme de variation du pH des sols et, d'autre part, des pKa des différentes fonctions acides présentes sur la phase solide des sols.

Cette relecture de notre article a été l'occasion de nous souvenir et de rendre hommage à notre cher collègue Henri Ciesielski, disparu en 2018.

CONFLITS D'INTÉRÊTS

Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêts.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Dominique Arrouays pour ses suggestions ayant permis d'améliorer le manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- Bourrié G., Julien J.-L., 2022 - Commentaire sur l'article de Ciesielski et al. (2008) «Évolution du pH et de la CEC de sols du Nord de la France en fonction des doses de chaulage (CaCO_3) – Influence du carbone organique». *Étude et Gestion des Sols*, 15 (3), pp. 161-170. *Étude et Gestion des Sols* 5 (3), pp. 161-170 - *Étude et Gestion des Sols*, 29, 69-71
- Bradbury M.H., Baeyens B., 2009 - Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 990-1003.
- Ciesielski H., Sterckeman T., Baliteau J.-Y., Caria G., Goutier 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 (CaCO_3). Influence du carbone organique. *Étude et Gestion des Sols* 15: 161-170.
- Groenenberg J.E., Dijkstra J.J., Bonten L.T.C., de Vries W., Comans R.N.J., 2012 - Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in soils. *Environmental Pollution* 166: 98-107.
- Hayes K.F., Leckie J.O., 1987 - Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 115: 564-572.
- Hiemstra T., de Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., 1989a - Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: II. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 133: 105-117.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., 1989b - Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* 133: 91-104.
- Lide D.R. (ed), 2010 - *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition (Internet Version 2010). CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. pp. 2758.
- Sposito G., 1989 - *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford.
- Tipping E., Hurley M.A., 1992 - A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 3627-3641.
- Venema P., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., 1996 - Multisite adsorption of cadmium on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 183: 515-527.