

Dernières nouvelles de 42 vieilles parcelles

Indicateurs d'évolutions pédologiques infra-centenaires

en NÉOLUVISOL de lœss nu, sous contrainte d'applications continues de matières fertilisantes

F. van Oort^(1*), N. Proix⁽²⁾, R. Paradelo⁽³⁾, G. Delarue⁽¹⁾, S. Breuil⁽¹⁾, D. Baize⁽⁴⁾ et A. Richard⁽²⁾

- 1) Inra, AgroParisTech, UMR 1402 ECOSYS, pôle Écotoxicologie, 78026 Versailles Cedex, France
- 2) Inra, Laboratoire d'Analyse des Sols, 273 Route de Cambrai, 62000 Arras, France
- 3) Universidade de Vigo. Departamento de Bioloxía Vexetal e Ciencia do Solo. Facultade de Ciencias de Ourense. As Lagoas s/n, E-32004 Ourense, Espagne
- 4) Inra, UR 0272 Science du Sol, F-45075 Orléans Cedex 2, France

*: Auteur correspondant: vanoort@versailles.inra.fr

RÉSUMÉ

Ce travail présente un bilan des impacts de 85 ans d'apports d'engrais chimiques N, P, K, d'amendements basiques et organiques sur la composition et les propriétés d'un NÉOLUVISOL de lœss, en comparaison à des situations témoins sans apport. Cette expérimentation de longue durée est menée depuis 1928 en sol nu dans le dispositif des 42 parcelles à l'Inra de Versailles. Le bilan repose sur les résultats analytiques d'échantillons collectés en 2014 dans l'ensemble des horizons de surface. Les résultats sont confrontés à des données disponibles du sol initial de 1928. L'objectif est de préciser la nature et l'ampleur des évolutions physicochimiques, induites en moins d'un siècle, et d'identifier les processus pédologiques qui en sont à l'origine.

En absence d'entrée de matières organiques (MO), de forts contrastes s'observent en fonction de la nature des apports minéraux, mais aussi dans les parcelles témoins: en 2014, d'une parcelle à une autre, l'écart maximal de pH est de 5,3 unités (3,5-8,8) et la CEC varie de 5,2 à 14,4 cmol⁺/kg. La garniture cationique varie de plus de 98 % de Ca échangeable dans les sols chaulés, à plus de 96 % d'Al échangeable dans les sols acides. Le carbone organique a perdu 50 à 75 % de la valeur initiale en 1928, et les teneurs en argile s'étendent entre 13 et 20 %. Des teneurs significatives de Mn²⁺ s'observent dans les sols denses, alors que Fe²⁺ est détectable prioritairement dans les sols acides. Par contre, sous amendement de fumier, l'ambiance physicochimique est très différente, notamment par l'abondance de C organique (43-50 g/kg) et une forte valeur de la CEC, supérieure à 22 cmol⁺/kg.

La nature, l'ampleur et la diversité des propriétés physicochimiques enregistrés dans les horizons de surface des sols des 42 parcelles en 2014 témoignent de différents processus pédologiques en jeu, actuels ou dans le passé. Dans les sols témoins, sous la seule contrainte de la minéralisation progressive des MO et des conditions atmosphériques, les propriétés et la composition ont considérablement changé: une acidification de 1-1,5 unités de pH, la lixiviation d'une proportion notable de cations bivalents et l'apparition de quantités significatives d'Al échangeable sur le complexe d'échange, une baisse de la CEC et une perte d'argile de 2 à 3 %. La migration d'argile, l'argilluviation, processus caractéristique dans les luvisols, apparaît amplifiée sous traitements 'monovalents', notamment sous apport de Na où la perte d'argile par lessivage peut atteindre jusqu'à 5 à 6 %. Sous apport de K, la perte d'argile est moindre, liée à un processus d'illitisation des particules de smectite par rétrogradation du K. De plus, les apports de phosphate naturel ou de superphosphate semblent également favoriser la migration d'argile, alors que les amendements basiques et de fumier limitent, voire stoppent le processus. Dans les traitements 'acides', sous apports d'engrais ammoniacaux ou de sang desséché, les cations échangeables initiaux (Ca, Mg, K, Na) ont été quasi-totalement lixiviés, et remplacés par l'Al. La forte aluminisation du milieu implique un processus de dissolution minérale,

affectant en premier lieu les argiles fines (smectites). Les faibles valeurs de la CEC illustrent la perte notable de charges fixes liée à la dissolution partielle des smectites. Néanmoins, l'impact de l'altération en milieu acide sur la granulométrie apparaît négligeable, car la teneur en argile dans les sols acides reste inchangée par rapport à 1929. Deux pistes sont envisagées pour expliquer ce constat: un processus de microdivision par l'altération de minéraux phyllosilicatés de taille limoneuse fine et leur transformation en particules argileuses, ou alors un processus de néoformation de phases secondaires à partir de Si, Al et/ou Fe libérés par dissolution d'argiles fines en milieu acide. Enfin, un processus d'agrégation à l'échelle des particules d'argile par le développement de liaisons fortes entre les particules d'argile et des phosphates-Al (ou -Fe) formés en milieu très acide est suspecté dans les sols sous phosphate d'ammoniaque conduisant à la sous-estimation de la fraction <2 µm lors d'analyses granulométriques courantes.

La palette très étendue de propriétés physicochimiques des horizons de surface dans les 42 parcelles souligne un laps de temps court en pédologie pour leurs changements, d'ordre infra-centenaire. Pour assimiler ces changements opérés en surface au développement de processus pédologiques, il est nécessaire à la fois de suivre l'ampleur et la chronologie des évolutions par l'analyse d'échantillons de la collection historique et d'étendre l'étude des impacts aux horizons E, BT, et C profonds. Ces travaux sont actuellement en cours.

Mots clés

Expérimentation de longue durée, fertilisation, NÉOLUVISOL de lœss, sol nu, évolution pédologique, argilluviation, acidification, dissolution minérale.

SUMMARY

INDICATORS FOR INFRA-CENTENARY SOIL DEVELOPMENT IN A BARE SILT SOIL UNDER CONTINUOUS INPUTS OF FERTILIZERS AND AMENDMENTS

We assessed the impacts of 85 years of fertilizing practices (N, P, K fertilizers, basic and organic amendments, or no input) on the composition and properties of the soils from INRA's 42-plot design in Versailles (France). This long-term bare-fallow experiment on silty Luvisols, developed from aeolian loess, includes 16 duplicated treatments and 10 reference plots. Chemical analyses were performed on surface samples from the 2014 sampling campaign, including soils from all 42 plots, and compared with analytical data available from the initial soil at the start of the experiment in 1928, reported by Burgevin and Hénin (1939). The work aimed at unraveling the nature, intensity and range of soil development changes that occurred in less than one century in the soils, and at proposing hypotheses with respect to processes producing such marked soil variability.

In soils receiving mineral fertilization and in the reference plots, data ranges in 2014 were: 5.3 pH units (3.5-8.8); the soil CEC varied between 5.2 and 14.2 cmol/kg; an extraordinary >96% exchangeable Al saturation in the acid soils contrasting with more than 98% exchangeable Ca in limed soils; organic carbon loss up to 75% of the initial contents; clay contents ranging between 11.5% and 20%; exchangeable Mn occurring in soils with high density but exchangeable Fe mainly present in acid soil conditions. By contrast, manure amended soils displayed clear different properties, basically a high organic carbon content (43-50 g/kg), a soil pH > 7.5 and large CEC values (> 22 cmol/kg).

The large panel of physicochemical properties points to a series of soil processes to be currently or formerly active, with large contrasts between the treatments. In the reference plots, due to organic matter decomposition and local climatic conditions, the soils acidified at a rate of 1-1.5 pH units and the part of lixiviated bivalent cations was replaced by exchangeable aluminium. They demonstrated a consistent CEC decrease and lost 2-3% of clay. Leaching, the key soil process in Luvisols was enhanced in soils under monovalent fertilizers, especially for Na, reaching a clay loss of 5-6%. For K-fertilizers, the clay leaching was lower, related to the illitisation of smectite particles by K-retrogression. Application of natural and super phosphate also enhanced clay leaching, but this process was absent under manure and basic amendments. In acid soils under NH₄⁺-based fertilizers or dried-blood, all exchangeable Ca, Mg, K and Na cations were lost by lixiviation and replaced by Al. Such strong Al-saturation of the exchange complex suggests mineral dissolution, mainly of the finest clay (smectite), corroborated by low CEC values in these soils. However, no clear impact of clay dissolution was observed on the grain size distribution of the acid soils, remaining unchanged with respect to data from 1929. Two hypotheses can be put forward: i) physical breakdown of silt-sized phyllosilicate minerals supported by acid weathering and their translocation in the clay fractions, ii) the neoformation of poorly crystalline secondary mineral phases from Si, Al and Fe released by mineral dissolution of fine clay in acid conditions. Last, microaggregation at the scale of clay particles due to strong bonds developing between clay surfaces and Al- or Fe phosphate crystals, formed under strong acid soil conditions of the ammonium phosphate plots, may explain the underestimated clay contents when performing current particle size distribution analyses.

The large variability of soil properties observed in surface horizons of the 42 plot trial highlight the short time span for their development in organic matter poor soils, less than one century. But for linking the surface soil properties to evolving soil formation development, additional insight must be gained into the speed and chronology of changing physicochemical properties via the analysis of samples

form the historical soil collection, as well as the impacts of fertilizing practices on subsurface E, Bt and C horizons. Related studies are currently undertaken.

Key-words

Long-term experiment, fertilization, Luvisol, bare soil, soil development, leaching, acidification, mineral dissolution.

RESUMEN

INDICADORES DE LA EVOLUCIÓN EDÁFICA CUASI-SECULAR DE UN SUELO SIN VEGETACIÓN BAJO EL EFECTO DE LA APLICACIÓN CONTINUADA DE FERTILIZANTES

En este trabajo se presenta un balance del impacto de 85 años de tratamientos fertilizantes (fertilizantes nitrogenados, fosfatados y/o potásicos, enmiendas básicas y orgánicas) sobre la composición y las propiedades de un Luvisol formado sobre loess, en comparación con las propiedades de controles sin aportes. Se trata de un experimento de larga duración del INRA, conocido como las 42 parcelas de Versailles, en el que los suelos se mantienen sin vegetación desde 1928. Este balance se establece a partir de los resultados analíticos de muestras recogidas en 2014 en el horizonte superficial de todas las parcelas, que se relacionan con las propiedades del suelo en el momento del inicio del experimento, en 1928, descritas por Burgevin & Henin (1939). El objetivo es precisar la naturaleza y la amplitud de la evolución de las propiedades físico-químicas y edáficas en el presente, inducidas en menos de un siglo, e identificar los procesos edáficos que la originan.

Sin entrada de materia orgánica, se observan fuertes contrastes en función de la naturaleza de los aportes inorgánicos, así como en las parcelas control: en 2014 los suelos presentan una diferencia de hasta 5,3 unidades de pH (3,5-8,8) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) varía entre 5,2 y 14,4 cmol^+/kg . La composición del complejo de cambio varía desde una saturación en Ca del 98 % en las parcelas encladas hasta una saturación en Al del 96 % en las parcelas más ácidas. La pérdida de C orgánico con respecto al contenido inicial en 1928 oscila entre el 50 y el 75 %, mientras que el contenido en arcilla varía entre un 13 y un 20 %. Se observa una presencia significativa de Mn cambiante en los suelos con mayor densidad, mientras que el Fe cambiante aparece preferentemente en los suelos más ácidos. Por su parte, los suelos que reciben estiércol muestran unas propiedades físico-químicas muy diferentes, especialmente por su riqueza en C orgánico (43-50 g/kg) y su elevada CIC, superior a 22 cmol^+/kg .

La naturaleza, amplitud y diversidad de las propiedades físicoquímicas de los horizontes superficiales de los suelos de las 42 parcelas en 2014 dan testimonio de diversos procesos edafológicos en juego, actuales o pasados. Así, en los suelos control, afectados sólo por la descomposición de la materia orgánica inicial y las condiciones climáticas, las propiedades y la composición han cambiado considerablemente: acidificación de 1-1,5 unidades de pH, lixiviación de una proporción notable de cationes divalentes y aparición de cantidades significativas de Al cambiante en el complejo de cambio, reducción de la CIC y pérdida de un 2-3 % de arcilla. La argiluvación, proceso característico de los Luvisoles, ha sido amplificado en los tratamientos "monovalentes", en especial por los aportes de Na donde la pérdida de arcilla por iluviación llega al 5-6 %. Con aportes de K, la pérdida de arcilla es menor, en relación con un proceso de illitización de las partículas de esmectita por retrogradación del K. Los aportes de fosfato natural o superfosfato parecen favorecer igualmente la migración de arcilla, mientras que las enmiendas básicas y el estiércol limitan e incluso impiden, este proceso. En las parcelas ácidas, con aporte de fertilizantes amoniacales, los cationes cambiables originales (Ca, Mg, Na, K) se han perdido casi totalmente por lixiviación y han sido reemplazados por Al. Esta fuerte alitización del medio implica un proceso de disolución mineral que afecta en primer lugar a las arcillas finas (esmectitas). Los bajos valores de la CIC ilustran la pérdida de carga fija ligada a la disolución parcial de las esmectitas. Sin embargo, el impacto de la alteración en medio ácido sobre la granulometría parece insignificante, ya que los contenidos de arcilla se mantienen constantes con respecto a los iniciales. Dos hipótesis podrían explicar este hecho: un proceso de microdivisión por alteración de los filosilicatos de tamaño limo fino y su transformación en partículas de tamaño arcilla, o un proceso de neoformación de fases secundarias a partir de Si, Al y/o Fe liberados por disolución de las arcillas finas en medio ácido. Por último, en los suelos que reciben fosfato amónico, podría darse un proceso de agregación por el desarrollo de enlaces fuertes entre las partículas de arcilla y los fosfatos de Al (o Fe) formados en medio ácido, lo que llevaría a la subestimación de la fracción menor de $<2\mu\text{m}$ en el análisis granulométrico.

La gran variedad de propiedades físicoquímicas de los suelos de las 42 parcelas indica un lapso temporal corto para estas modificaciones, inferior al siglo. Para asimilar estos cambios en la superficie a procesos edáficos concretos es necesario por una parte seguir la amplitud y la cronología de esta evolución por medio del análisis de las muestras de la colección histórica del dispositivo experimental, y por otra extender este estudio al impacto de los aportes de fertilizantes sobre los horizontes subsuperficiales (E, Bt, y C). Estos trabajos se encuentran actualmente en curso.

Palabras clave

Experimentos agronómicos de larga duración, fertilización, Luvisol, loess, suelo desnudo, acidificación, disolución mineral, neoformación, lavado, iluviación

Les matières organiques des sols (MOS) jouent un rôle essentiel dans de nombreux services écosystémiques rendus par les sols: support et milieu nutritionnel des plantes, rôle épurateur et filtrant, régulateur des flux de gaz, et réservoir de biodiversité (Gis Sol, 2011). Les multiples pressions anthropiques exercées sur les sols affectent prioritairement et rapidement le pool des MOS. Le développement de l'agriculture intensive durant la seconde moitié du 20^e siècle a entraîné une diminution considérable des stocks de MO dans les horizons de surface, notamment dans le cas des sols limoneux de grande culture. Dans les grandes plaines agricoles du nord-ouest de la France, la teneur en carbone organique est souvent inférieure à 1,5%, en dessous du seuil d'instabilité structurale pour les sols de limon (Le Villio et al., 2001). Les MOS sont considérées comme de bons indicateurs de la qualité chimique, physique et biologique des sols (Balesdent et Chenu, 2009), à cause de leur réponse à temps court aux changements externes, naturels ou anthropiques. Cependant, le turnover des MOS est généralement rapide (Balesdent, 1996) et leur décomposition est compensée par la restitution de débris végétaux. Les MOS ne constituent donc pas forcément le meilleur enregistreur de contraintes durablement exercées dans les sols, en tout cas pas le seul.

Des changements de pratiques culturales, d'occupation des sols ou de gestion des intrants peuvent également impacter la phase solide minérale des sols, notamment les phases réactives fines (oxydes, argiles) (Tessier et van Oort, 2013). Les argiles phyllosilicatées enregistrent les impacts de contraintes physicochimiques durables via des changements de composition chimique (substitution), de comportement (hydratation) ou de réactivité (charge électrique, CEC). Sauf dans les sols très acides, la durée de vie des argiles est plus longue que celle des MOS. Potentiellement, elles représentent donc un enregistreur privilégié de contraintes subies au cours du temps, comme cela a été démontré dans des horizons profonds de sols, suite à des

changements d'occupation ou de fortes pressions anthropiques (Cornu et al., 2012; Montagne et al., 2013; van Oort et al., 2013). Dans les horizons de surface des sols d'agrosystèmes et d'écosystèmes naturels, les impacts sur la phase argileuse sont souvent subtils et difficiles à appréhender, car la présence des MOS tend à les tamponner et amoindrir. Par conséquent, ces impacts sont souvent ignorés. Mais quand les MOS se raréfient et leur rôle de tampon s'estompe, la phase minérale fine se trouve davantage exposée aux pressions anthropiques.

Sous agriculture intensive, la fertilité des sols limoneux est fragile, à cause de pertes rapides en MO, et de leur prédisposition à l'acidification et l'érosion (GIS Sol, 2011; Darboux et Algayer, 2013). Il est donc essentiel de progresser dans la compréhension de la réponse des sols aux menaces anthropiques et climatiques ainsi que de l'échelle de temps des mécanismes physicochimiques en jeu.

Des essais agronomiques de longue durée, menés en sol nu, offrent des occasions exceptionnelles pour étudier certains impacts de l'activité anthropique sur les phases minérales des sols, car en absence de végétation et de restitution de résidus organiques, les teneurs en MOS ont fortement diminué au cours du temps (Barré et al., 2010). Un autre avantage de tels sites est leur taille souvent réduite, favorisant l'homogénéité pédologique initiale et donc la pertinence dans la comparaison des résultats. Le dispositif des 42 parcelles de l'Inra de Versailles (*figure 1*) est un essai agronomique de longue durée en sol de limon, conduit en jachère nue depuis 1928. Cet essai vise à évaluer les impacts d'apports de fertilisants (N, P, K), d'amendements basiques et organiques sur le sol, comparés à des témoins sans apports. Des prélèvements de sols ont été régulièrement effectués dans l'horizon de surface et les échantillons archivés. Malgré un nombre considérable d'études menées sur ce dispositif depuis sa mise en place (voir le bref rappel des travaux antérieurs),

Figure 1 - Le dispositif expérimental de longue durée en sol nu des 42 parcelles à l'Inra de Versailles, montrant des caractéristiques contrastées de couleur et de structure en fonction des traitements fertilisants.

Figure 1 - Inra's 42-plot long-term bare fallow experiment in Versailles, showing contrasting surface aspects (colour, structure) as a result of continuous application of fertilizers and amendments since 1929.



aucun bilan analytique global de l'ensemble des parcelles n'a été réalisé à ce jour. A l'occasion des 85 ans de l'essai, un projet d'évaluation approfondie des évolutions physicochimiques, minéralogiques, micromorphologiques et géochimiques liées aux impacts de près d'un siècle de traitements en continu (ou leur absence), sur les propriétés des sols a été initié, en s'appuyant sur les résultats analytiques de la campagne d'échantillonnage de 2014. Ce premier volet consiste en une exploration générale de l'état des horizons de surface de l'ensemble des 42 parcelles. Deux autres volets sont actuellement en cours d'étude, focalisés sur une douzaine de parcelles sélectionnées en fonction des résultats présentés ici. Ils traitent respectivement de i) l'aspect temporel des évolutions pédologiques, physicochimiques et géochimiques dans les horizons de surface depuis 1928, et ii) les impacts en profondeur des traitements fertilisants sur la composition, l'organisation et les propriétés physicochimiques des horizons E, BT et Cca.

Les aspects concernant l'évolution des matières organiques (quantité, nature, localisation et stabilité) sont exhaustivement documentés ailleurs (e.g. Barré *et al.*, 2010; Lefèvre *et al.*, 2014; Lutfalla *et al.*, 2014; Menichetti *et al.*, 2015). Les objectifs du présent travail sont: 1) d'identifier et de hiérarchiser les impacts de 85 ans d'apports continus de matières fertilisantes, ou leur absence, sur la constitution et les propriétés de l'horizon de surface d'un sol de limon, et de préciser l'ampleur et la diversité des évolutions intervenues; 2) de mettre en perspective les diverses évolutions observées avec les grands types de processus susceptibles de se développer sous des contraintes anthropiques: acidification, dissolution, rétrogradation, lessivage, accumulation ou lixiviation d'éléments, engorgements temporaires, par l'examen des résultats analytiques de la campagne d'échantillonnage de 2014.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le dispositif des 42 parcelles

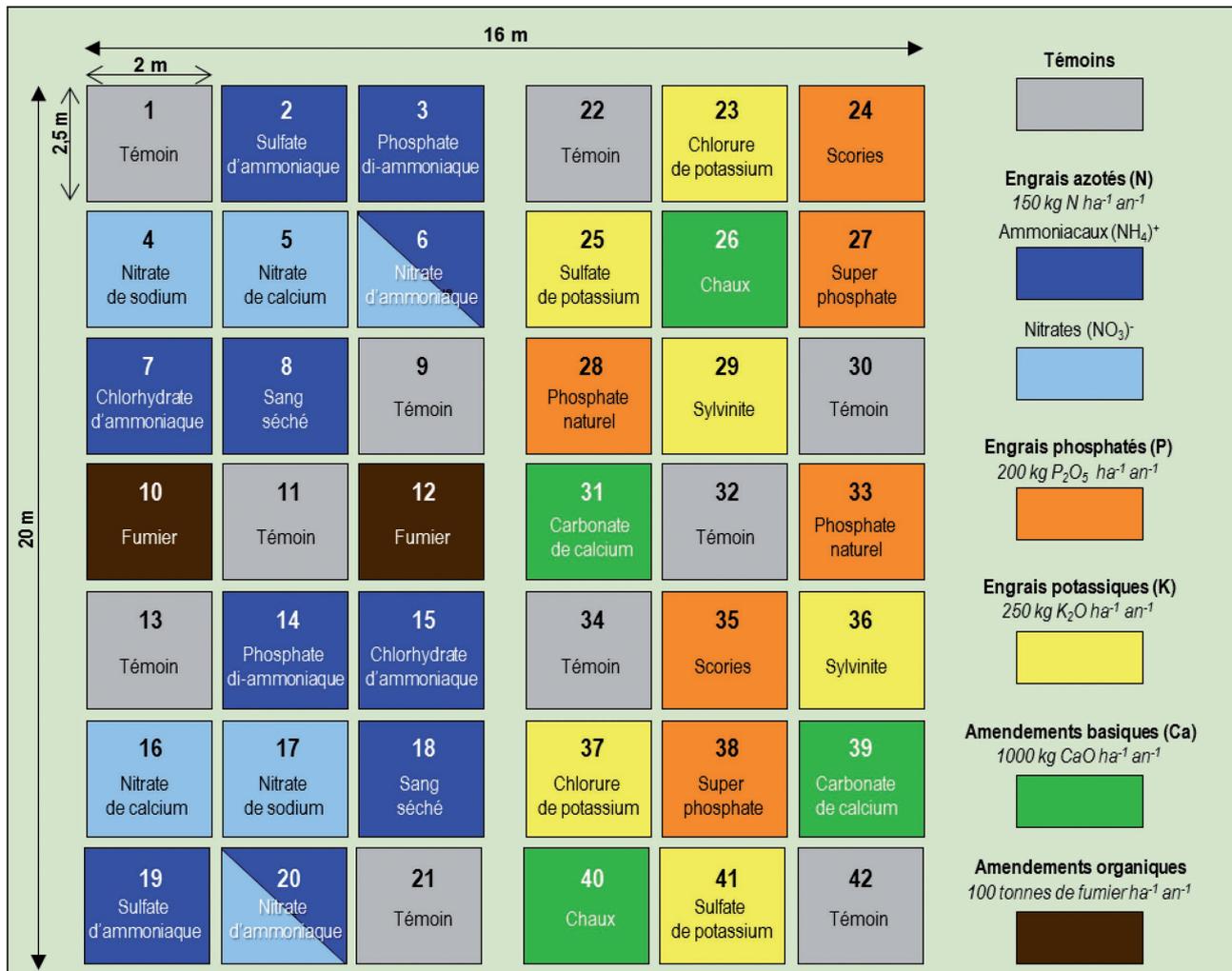
Dans le contexte historique difficile d'après-guerre de 1914-18, de gros efforts étaient nécessaires pour relancer la production agricole, notamment par l'introduction d'engrais chimiques. A cette époque, plusieurs pays expérimentaient déjà les impacts de fertilisations (i.e. Rothamsted (1843) et Woburn (1876) en Grande Bretagne, Dehérain (Grignon, 1875) en France, Morrow plots (1876) et Sanborn (1888) aux Etats Unis, Askov (1894) au Danemark). Leurs objectifs privilégiaient i) l'amélioration de la qualité et des rendements des cultures en testant des fertilisations organiques et minérales et différentes combinaisons d'éléments fertilisants, ii) l'identification des facteurs limitants pour la fertilisation, et iii) la dynamique des éléments fertilisants N, P, K, Ca, Mg dans les sols. Dans la plupart de ces essais, le sol était considéré comme

lieu de stockage d'éléments nutritifs et les études d'impacts des pratiques de fertilisation sur les propriétés des sols étaient rares. A partir de ce constat, une expérimentation de longue durée a été conçue en sol de «limon des plateaux», maintenu sans végétation «... afin d'exacerber les effets de l'application prolongée des principaux types d'engrais et d'amendements minéraux, ou leur absence sur la composition et les propriétés physiques des sols de limons...» (Burgevin et Hénin, 1939). L'essai, créé en 1928 à l'instigation d'Albert Demolon, est situé à la "Station Centrale d'Agronomie" de l'époque, aujourd'hui le centre de l'Inra à Versailles, dans le parc du Château. Le dispositif est constitué de 42 parcelles de 2 x 2,5 m et comprend 16 traitements dupliqués ainsi que 10 parcelles sans traitement considérées comme parcelles témoins. Le premier apport d'engrais date du 12 novembre 1928, la première collecte d'échantillons de sol du 16 mars 1929.

L'expérimentation

Les contraintes annuelles imposées par le protocole expérimental initial sont des doses fixes d'engrais et d'amendements et un bêchage sur 25 cm de profondeur au printemps et à l'automne. Des quantités fixes de matières fertilisantes, de l'ordre du double de celles employées en culture intensive (Burgevin et Hénin, 1939) sont apportées au mois de novembre, sauf les engrais azotés, appliqués au printemps. Les différents traitements testés sont: engrais azotés (sulfate, chlorhydrate, nitrate, phosphate d'ammoniaque, nitrate de soude et de chaux, sang desséché), engrais phosphatés (phosphate naturel, superphosphate, scories de déphosphoration), engrais potassiques (chlorure et sulfate de potassium, sylvinite (Na, KCl)), amendements organiques (fumier de cheval) et basiques (chaux vive et craie broyée). Leur répartition dans les 42 parcelles et les doses d'application sont indiquées dans la *figure 2*. Des échantillons de sols sont collectés dans la couche 0-25 cm à l'aide d'une tarière avec une prise de 0,5 à 1 kg à partir un échantillonnage composite de 5 prélèvements, le restant retourne dans la parcelle. Enfin, le rythme de la collecte d'échantillons a varié au cours du temps, passant de 5 prélèvements saisonniers par an (1929-1942) à 1 prélèvement tous les 4 à 5 ans depuis les années 1990 jusqu'à aujourd'hui. Les échantillons ont été séchés, broyés, tamisés à 2 mm, conditionnés et archivés dans des bocaux en verre.

Le rôle du dispositif, dévolu initialement à une recherche agronomique à vocation productiviste, a lui aussi évolué au cours du temps. Ainsi, depuis les années 1980, des recherches à caractère plus environnemental ont été menées, notamment sur les apports de micropolluants, et sur la dynamique des matières organiques dans les sols. Elles bénéficient à la fois de la disponibilité d'échantillons historiques et d'une palette de propriétés physicochimiques extrêmement large, induites par les traitements annuels. Durant les premières décennies de l'étude, les effets des traitements ont été suivis concernant l'acidité (pH), la réactivité des sols (capacité d'échange, cations échangeables)

Figure 2 - Plan expérimental et doses annuelles apportées de fertilisants et d'amendements.**Figure 2 - Experiment layout and annual inputs of fertilizers and basic and organic amendments.**

et des propriétés physiques (stabilité de la structure, porosité, capacité de rétention en eau).

Le Néoluvisol de loëss

Le sol du dispositif a été décrit comme « un sol de décalcification de l'ergeron sur une profondeur d'un mètre environ, représentant au point de vue pédologique un sol légèrement lessivé (N1 dans la notification de la carte des sols français) de l'époque (Burgevin et Hénin, 1939). Il s'agit d'un Néoluvisol issu de loëss (Afes, 2009), résultant de la pédogenèse développée dans des dépôts périglaciaires éoliens (Riss-Würm), faiblement calcaires. Il est représentatif des sols limoneux couvrant les plateaux sous culture céréalière dans la plaine de Versailles (travaux de Crahet, 1981; Isambert et al., repris par Roque, 2003).

Ce stade de développement correspond à la chronoséquence CALCOSOL - CALCISOL - BRUNISOL EUTRIQUE - BRUNISOL DYSTRIQUE LUVIQUE - NÉOLUVISOL - LUVISOL TYPIQUE, décrite par Jamagne et Bégon (1984). Les sols fertiles de formations limoneuses couvrent environ 15 % du territoire français, notamment dans les bassins sédimentaires de Paris et d'Aquitaine (Jamagne, 2011).

La texture en surface des Néoluvivols de la plaine de Versailles est un limon un peu argileux avec 21 % d'argile, 69 % de limons, 10 % de sables (valeurs médianes) dont < 5 % de sables grossiers. Sous culture, ces sols présentent souvent un degré d'anthropisation important, voire de troncature. Au centre de l'Inra à Versailles, les horizons de surface de sols cultivés présentent 16 à 22 % d'argile, 1 à 1,5 % de C organique et un pH de 6,5 à 7,5 (Isambert, 1979; Balabane et Plante, 2004). L'horizon sous-jacent, faiblement éluvial avec 18-20 % d'argile et un pH de 7-7,5

repose sur un horizon illuvial BT avec environ 25-35 % d'argile vers 60 à 70 cm de profondeur. Le loëss carbonaté s'observe vers 85-120 cm de profondeur.

Analyses

Au cours des 85 années d'existence du dispositif des 42 parcelles, les méthodes et performances analytiques ont souvent considérablement évolué. Ainsi, la méthode d'analyse du complexe d'échange (CEC, cations) par acétate d'ammonium à pH 7 (Metson, 1956), classiquement employée dans le passé, présente des biais par la détermination de charges variables dans un échantillon de sol acide dont le pH a été élevé à 7 (Charlet et Schlegel, 1999; Pernes Debuysier et Tessier, 2002). Cette méthode est aujourd'hui de plus en plus souvent remplacée par celle utilisant le chlorure de cobaltihexammine (Orsini et Rémy, 1976), approche réputée pour déterminer l'abondance de charges négatives à un pH proche de celui du sol (Julien et Turpin, 1999), noté ici $CEC_{(Co)}$. La comparaison directe des résultats analytiques des sols du dispositif en 2014 avec des données antérieures est donc parfois hasardeuse. Par conséquent, il est essentiel de préciser les normes relatives aux méthodes du laboratoire d'Analyses de l'Inra d'Arras, employées dans ce travail (Afnor, 2004): granulométrie 5 fractions sans décarbonatation (X 31-107); pH eau (ISO 10390); carbone (C) organique et azote (N) totale (ISO 10694, ISO 13878); CEC et cations échangeable à la cobaltihexammine (ISO 23470), formes des métaux dites 'amorphes' par extraction à l'oxalate d'ammonium en obscurité (Tamm, 1922) et 'libres' par extraction au dithionite-citrate bicarbonate (Mehra et Jackson, 1960) (ISO 22036); concentration totale des éléments par dissolution à HF (X 31-147) et leur dosage par spectrométrie ICP-AES ou ICP-MS (ISO 22036 et ISO 17294-2, respectivement).

Etat initial de l'horizon de surface

D'après les travaux de Burgevin et Hénin (1939), l'horizon de surface au début de l'expérimentation en 1928 présentait les caractéristiques suivantes: 15,3 % d'argile, un pH de 6,4, 3,9 % de MO, et un complexe d'échange saturé pour plus de 90 % par Ca^{2+} . Cependant, lors de travaux plus récents (Veneau *et al.*, 1996; Pernes-Debuysier, 2003), certaines parcelles 'témoins' de 1929 ont été étudiés, et elles présentent des valeurs parfois légèrement différentes: CEC_{metson} : 12,7, $CEC_{(Co)}$: 14,9 $cmol^+/kg$, C organique: 16,2 g/kg, argile: 194-197 g/kg. Dans ce travail, nous nous référons prioritairement à ces dernières analyses car elles ont été obtenues avec des méthodes de préparation d'échantillons et des techniques analytiques très proches de celles réalisées sur les échantillons de 2014.

Codage des résultats

Afin de faciliter la comparaison de l'impact des expérimentations sur les 42 horizons de surface des sols du dispositif, un code couleur a été attribué aux parcelles présentant des ambiances physicochimiques proches (pH, garniture cationique, type d'amendement). Attention, cette distinction en 8 groupes (*tableau 1*) diffère des couleurs caractérisant les apports d'intrants de la *figure 2*.

Bref rappel de travaux précédents

Les travaux initiaux de recherche sur le dispositif expérimental des 42 parcelles, menés à la station d'Agronomie de Versailles durant les premières décennies se focalisent sur la détermination et le suivi de paramètres physicochimiques d'intérêt agronomique (acidité, cations échangeables, statut nutritionnel en N, P et K), et majoritairement publiés dans les Annales Agronomiques

Tableau 1 - Appellation, code couleur et composition des principaux groupes de parcelles expérimentales.

Table 1 - Designation, colour code and composition of the main groups of experimental plots.

Groupe	Code couleur	Traitement fertilisant / Amendement	N° parcelles	n
Témoins		sans	1, 9, 11, 13, 21, 22, 30, 32, 34, 42	10
Acides		$(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , sang desséché	2, 19, 3, 14, 6, 20, 7, 15, 8, 18	10
Nitrate de chaux		$Ca(NO_3)_2$	5, 16	2
Monovalents		$NaNO_3$, (Na, K)Cl (sylvinite)	4, 17, 29, 36,	4
		KCl, K_2SO_4 ,	23, 37, 25, 41	4
Fumier		fumier de cheval	10, 12	2
Phosphates		superphosphate, phosphate naturel	27, 38, 28, 33	4
Scories		scories de déphosphoration	24, 35	2
Basiques		CaO, $CaCO_3$	26, 40, 31, 39	4

(i.e. Burgevin et Hénin, 1939; Barbier *et al.*, 1946, 1948; Simon-Sylvestre, 1949). D'autres études ont porté sur les propriétés physiques comme la porosité, l'humidité, et la stabilité structurale (Burgevin et Hénin, 1939; Boiffin et Sebillotte, 1976).

Dans les années 1980, avec l'émergence de recherches à vocation environnementale, les premières études géochimiques ont été initiées par l'équipe d'Agronomie de l'Inra de Bordeaux, visant à préciser les apports d'éléments accessoires, apportés par les traitements fertilisants et/ou les amendements, ou encore issus de retombées atmosphériques diffuses. Ces travaux ont privilégié les éléments en trace métalliques en évaluant l'aspect historique des apports (Juste et Tazuin, 1986; Semlali *et al.*, 2004; Monna *et al.*, 2009). Le bilan géochimique de l'horizon de surface des sols des 42 parcelles est détaillé ailleurs (van Oort *et al.*, 2016).

A partir des années 1990, les impacts de l'application continue d'engrais chimiques et d'amendements, ou leur absence, sur certains paramètres pédologiques caractéristiques des sols ont fait l'objet d'études, notamment l'acidité, la capacité d'échange cationique (CEC) et sa garniture, différentes formes du fer et de l'aluminium (Veneau *et al.*, 1996), ainsi que les évolutions intervenues dans la granulométrie et la minéralogie des argiles en relation avec la CEC (Pernes-Debuysier, 2003; Pernes-Debuysier et Tessier, 2002; Pernes-Debuysier *et al.*, 2003). Les impacts de l'expérimentation sur les propriétés physiques ont été abordés via la capacité de rétention en eau, la stabilité structurale, la résistance mécanique (Pernes-Debuysier et Tessier, 2004; Chaplain *et al.*, 2011), la nature et mécanismes de la formation de croûtes de battance (Bresson et Boiffin, 1990), le rôle du carbone organique sur l'agrégation et la dispersibilité à l'eau des argiles (Balabane et Plante, 2004; Paradelo *et al.*, 2013; 2016). D'autres travaux se sont adossés sur les propriétés contrastées des sols du dispositif des 42 parcelles pour évaluer leurs impacts sur la rétention de certains polluants organiques (Chaplain *et al.*, 2008; Mamy *et al.*, 2011).

Enfin, ce dispositif revêt un intérêt particulier pour une thématique de recherches aujourd'hui prioritaire sur les changements globaux. Depuis le début des années 2000 de nombreuses études se sont focalisées sur l'évolution des matières organiques dans les sols des 42 parcelles au cours du temps, notamment sur leur quantité, leur nature, leur localisation et leur stabilité (Plante *et al.*, 2005; Barré *et al.*, 2010; Guenet *et al.*, 2010, 2012; Lutfalla *et al.*, 2014; Lefèvre *et al.*, 2014; Menichetti *et al.*, 2015). Ces travaux s'inscrivent pour partie dans le programme Européen 'Carbosoil', réunissant plusieurs autres dispositifs expérimentaux de longue durée en sol nu, sous différentes conditions climatiques en Europe: Askov (Danemark), Grignon (France), Kursk (Russie), Rothamsted (Grande Bretagne) et Ultuna (Suède), parmi lesquels le dispositif des 42 parcelles de Versailles, créé en 1928, est le plus ancien.

RÉSULTATS: ÉVOLUTIONS MAJEURES DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES ET PÉDOLOGIQUES

Le carbone organique

En 2014, à l'exception des parcelles sous amendement de fumier où les teneurs en C organique atteignent 41,9 et 49,8 g/kg, les teneurs en C organique s'échelonnent entre 5 et 9 g/kg, dans la plupart des parcelles (*figure 3a*). Dans les parcelles 'acides', les teneurs en C sont légèrement plus élevées (de 7,5 à environ 12 g/kg), pouvant traduire une moindre activité microbienne à des pH très bas. Dans les parcelles 'témoins', la perte en carbone depuis 1928 atteint jusqu'à 65 % (Barré *et al.*, 2010), et correspond à la disparition des pools 'rapidement décomposés' et 'lentement décomposables' (Balesdent, 1996) des MOS. Aujourd'hui le pool de MOS restant est quasi-exclusivement constitué de carbone stable, à turn-over long (décennies, siècles), intimement associé aux minéraux argileux (Paradelo *et al.*, 2016).

Le pH

L'écart des valeurs de pH dans les horizons de surface des 42 parcelles en 2014 est remarquable: après 85 ans d'expérimentation, les valeurs extrêmes (*figure 3b*) varient de 3,5 (sulfate d'ammoniaque) à 8,8 (chaux vive). Au sein des différents groupes les variations sont: 'acides' 3,5-4,3; 'basiques' 8,6-8,8; 'témoins' 5,3-6,0⁽¹⁾; 'monovalents' 5,6-6,9; 'fumier' 7,4-7,5; 'scories' 8,3-8,4; 'phosphates' 5,9-6,5. Dans les sols sous nitrate de Ca, la valeur de 5,2-5,4 paraît faible en comparaison avec celles mesurées dans les parcelles 'témoins' et 'monovalents', malgré l'apport de Ca. Même si le rythme d'évolution du pH en fonction des traitements, très rapide durant les premières décennies de l'essai (Burgevin et Hénin, 1939), a notablement ralenti depuis, l'écart entre les valeurs extrêmes, par rapport à la valeur initiale en 1928, continue à se creuser: 4,6 unités de pH en 1999 (Pernes-Debuysier et Tessier, 2002), 5,2 en 2008 (van Oort, 2013) et 5,3 en 2014 (*figure 3b*).

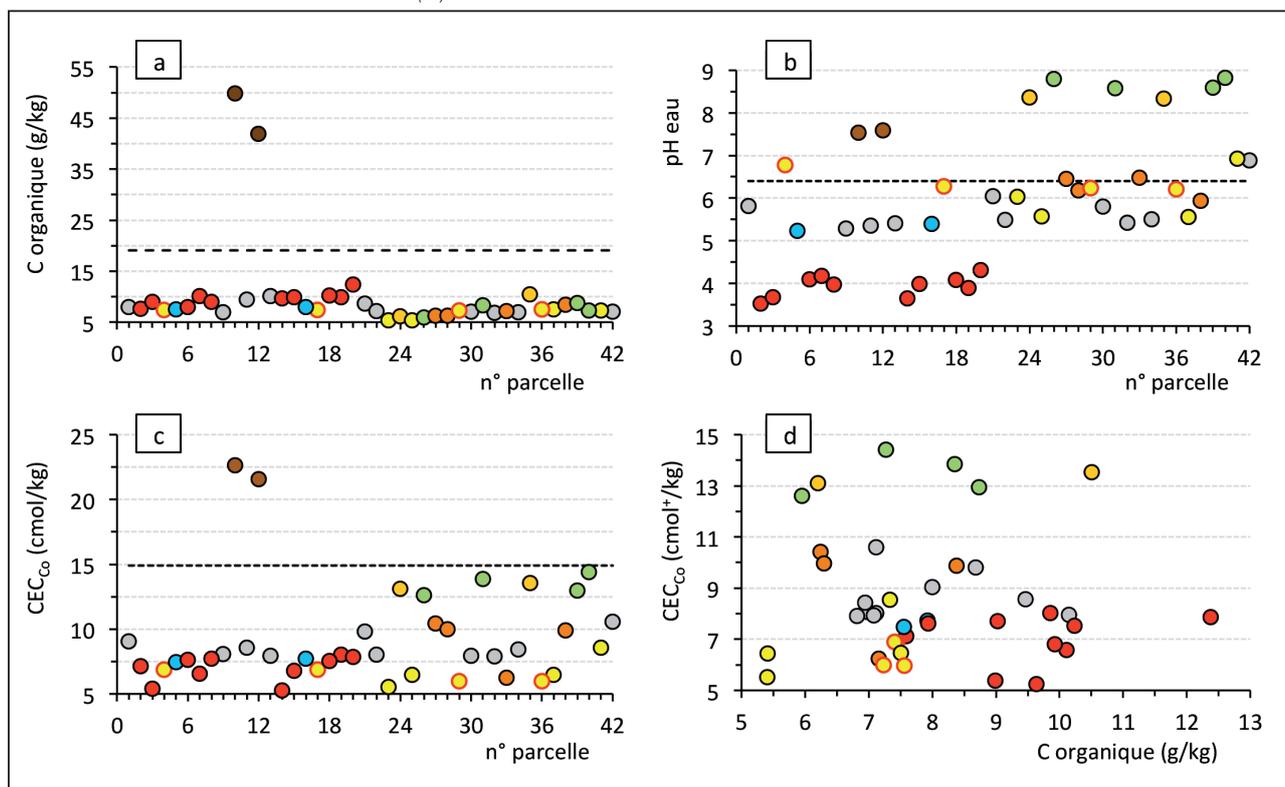
La capacité d'échange cationique

Dans un grand nombre de parcelles, les valeurs de la CEC des sols, mesurées à la cobaltihexammine ($CEC_{(Co)}$) ont fortement diminué, (*figure 3c*) notamment dans les parcelles 'acides' et 'monovalents' ($CEC_{(Co)}$ 5-7,5 cmol⁺/kg), 'nitrate de Ca, 'témoins', 'phosphates' ($CEC_{(Co)}$ 7,5-10 cmol⁺/kg). Dans les parcelles 'basiques' et 'scories', les valeurs (12,6-14,4 cmol⁺/kg) sont plus proches de la valeur moyenne de 14,9 cmol⁺/kg mesurée

(1) En excluant la valeur de 7,2 du pH dans la parcelle 42 à cause de sa position géographique basse, affectée par le ruissellement superficiel.

Figure 3 - Variabilité en 2014, des paramètres physicochimiques dans les sols des 42 parcelles: a) teneur en carbone organique dans les sols des 42 parcelles, b) pH mesuré dans l'eau, c) capacité d'échange cationique par la méthode au cobalthexammine ($CEC_{(Co)}$), d) relation entre C organique et $CEC_{(Co)}$ des sols (sans les parcelles 'fumier'). Code couleur d'après *tableau 1*; en tirets: données initiales du sol en 1928 (Burgevin et Hénin, 1939), pour la $CEC_{(Co)}$: la valeur moyenne mesurée sur les 10 parcelles 'témoins' de 1929 (Pernes-Debuyser, 2003)

Figure 3 - Variability in 2014 of some physicochemical soil parameters of the 42 plots: a) organic carbon contents in the soils of the 42 plots, b) pH in water, c) cation exchange capacity ($CEC_{(Co)}$, cobalthexammine method), d) relation between the organic C content and the soil's $CEC_{(Co)}$ (except the manure plots). Colour code as detailed in *table 1*; the dotted lines present the initial 1928 soil values (Burgevin & Hénin, 1939), or the mean $CEC_{(Co)}$ value measured on the 1929 reference plot samples (Pernes-Debuyser, 2003).



sur les 10 sols témoins de 1929 (Pernes-Debuyser, 2003). Par contre, dans les parcelles 'fumier', la CEC a fortement augmenté et atteint aujourd'hui 21,6 et 22,7 cmol⁺/kg. La diminution de la $CEC_{(Co)}$ dans les parcelles en jachère nue s'explique d'abord par la perte de MOS. Cependant, la décomposition des MOS n'explique pas à elle seule la grande variabilité des valeurs de CEC entre les différents traitements, même au sein des différents groupes. Ainsi, dans les parcelles 'acides', l'apport de phosphate d'ammoniaque a conduit à la baisse de la $CEC_{(Co)}$ à 5,5 cmol⁺/kg (*figure 3b*); sous apport de sulfate d'ammoniaque, la $CEC_{(Co)}$ atteint 8 cmol/kg. Dans le groupe des parcelles 'phosphates', la $CEC_{(Co)}$ varie de 6,2 à 10,4 cmol⁺/kg. Par contre, dans les parcelles sous apport de sels de K et/ou de Na, cette différence reste limitée, de 5,5 à 6,9 cmol⁺/kg, mais les valeurs sont faibles. Dans les parcelles basiques, les valeurs élevées de $CEC_{(Co)}$ s'expliquent, en partie au moins, par la contribution de charges variables des minéraux argileux à pH alcalin (Pernes-Debuyser

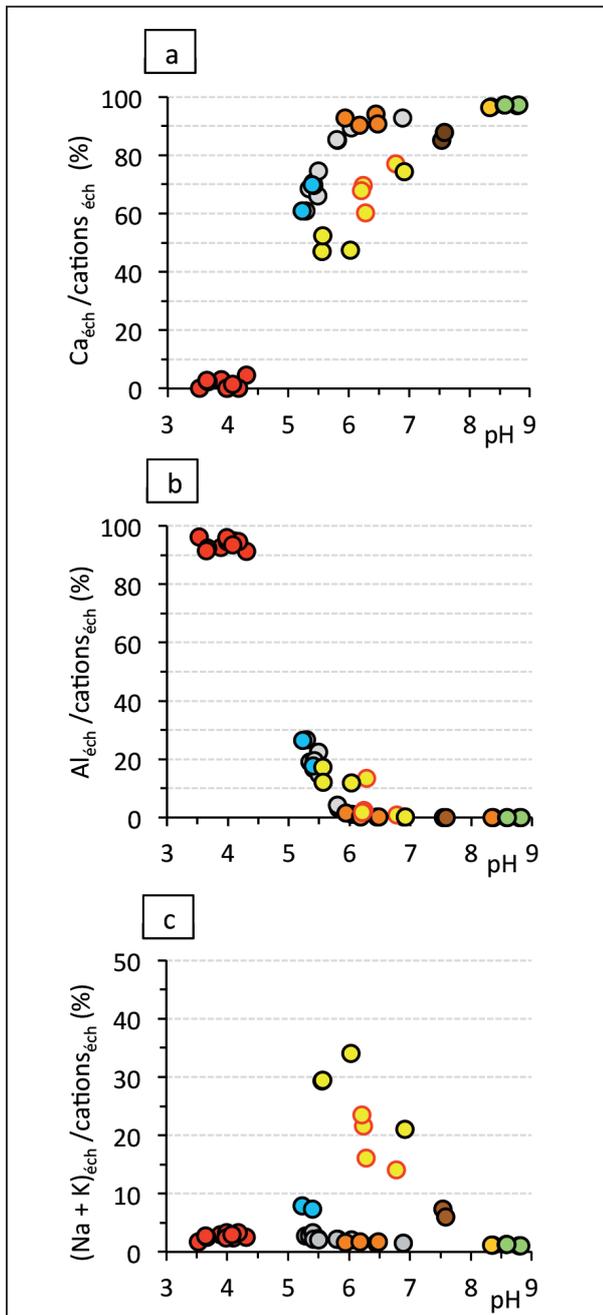
et Tessier, 2002). A l'exception du traitement 'fumier', la relation entre le carbone organique et la CEC des sols montre l'absence de corrélation (*figure 3d*), malgré une teneur en C organique qui varie du simple au double. Ce constat est cohérent avec des liaisons fortes entre la MO et les phases minérales fines du sol en neutralisant les charges, devenues non-échangeables.

La garniture cationique

La garniture des cations compensateurs du complexe d'échange montre de grands contrastes de composition pour les différents traitements. Si en 1928, les cations bivalents (Ca²⁺ et Mg²⁺) occupaient environ 98% de la CEC du sol (Burgevin et Hénin, 1939; Pernes-Debuyser, 2003), l'occupation du complexe d'échange a fortement évolué depuis (*figure 4*): des proportions de Ca_{éch} toujours supérieures à 90% dans les parcelles 'basiques', 'scories' et 'phosphates', mais des proportions d'Al_{éch} supérieures

Figure 4 - Variabilité en 2014, des proportions de cations échangeables Ca (a), Al (b), et (Na+K) (c) en fonction du pH dans les sols des 42 parcelles. La proportion de saturation représente le pourcentage d'un cation par rapport à la somme de l'ensemble des cations échangeables (Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al), extraits à la cobaltihexammine.

Figure 4 - Proportions of exchangeable Ca (a), Al (b), and (Na+K) (c) versus the soil pH in the 42 plot experiment in 2014. The saturation degree is expressed as the percentage of the sum of exchangeable cations (Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al), extracted by cobaltihexammine.



à 90 % dans les parcelles 'acides' (jusqu'à 96,5 %!) où le Ca_{éch} représente aujourd'hui moins de 1 %. Les proportions de Ca et d'Al échangeables sont étroitement corrélées au pH (figure 4a, b). Dans les parcelles 'témoins', les proportions de Ca_{éch} varient de 65 à 90 %, dans les parcelles 'monovalents' d'environ 50 % à 75 %, alors que les proportions d'Al_{éch} varient d'environ 1 % à 25-30 %. De fortes proportions de cations monovalents (15-35 %) sont observées seulement dans le cas des traitements 'sodiques' et 'potassiques' (6 < pH < 7) et dans une mesure moindre (7-8 %) dans les parcelles 'fumier' et 'nitrate de calcium' (figure 4c).

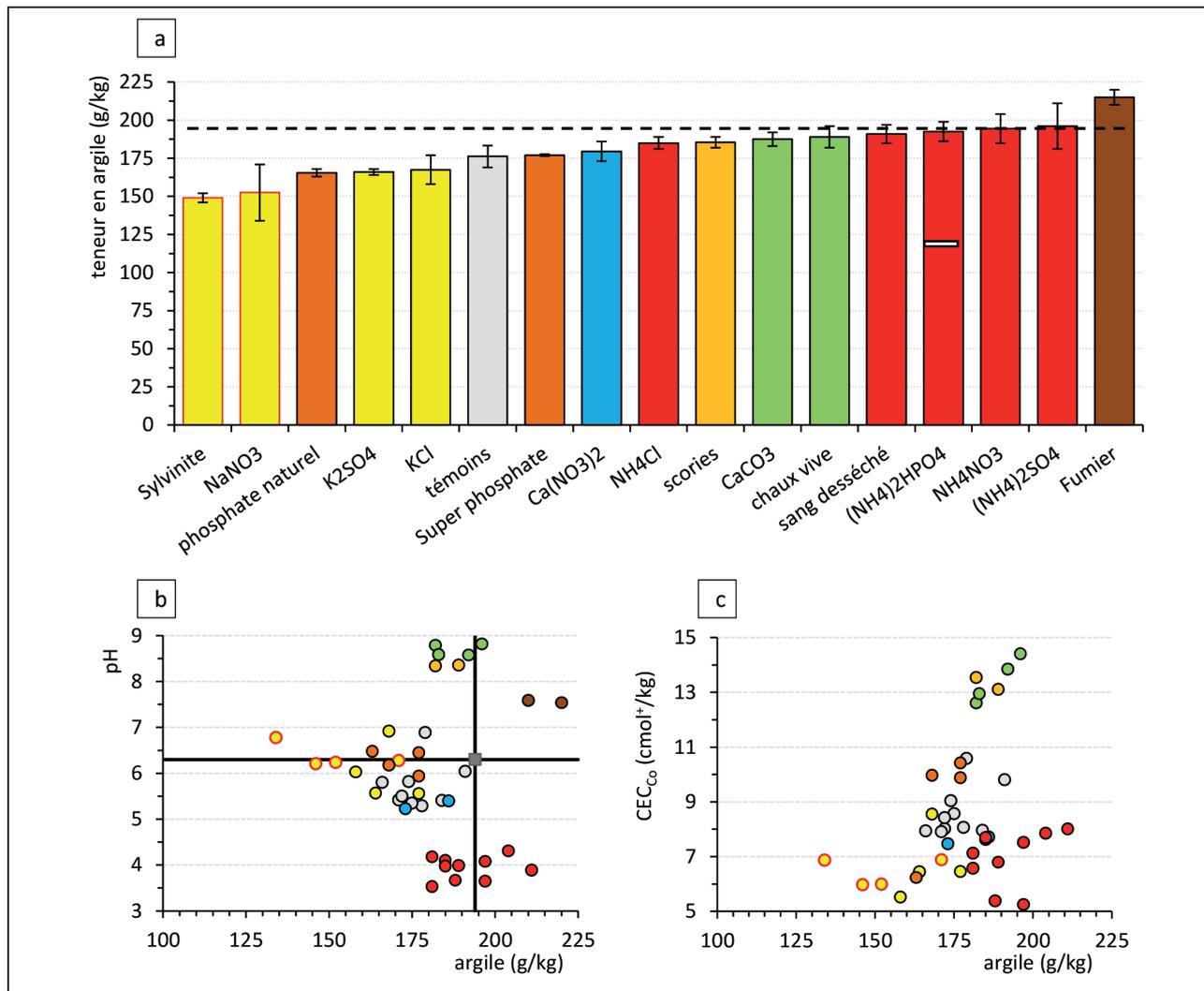
La fraction argileuse (< 2µm)

Les résultats d'analyses granulométriques montrent une relative grande dispersion de teneurs en fraction < 2µm (figure 5), avec un écart de près de 9 % (134-220 g/kg). La teneur initiale en argile de 195 g/kg correspond à la valeur moyenne des mesures réalisées sur des échantillons de parcelles témoins de 1929 (Venau et al., 1999; Pernes-Debuyser et al., 2003). En classant les résultats par teneurs croissantes (figure 5a), un regroupement selon les ambiances physicochimiques se dessine. Ainsi, les teneurs en argiles sont inférieures à la valeur initiale pour les traitements 'monovalents', 'phosphates' témoins et nitrate de calcium. Dans le traitement 'monovalents', les teneurs en argile varient de 134 à 177 g/kg, et la diminution en fraction < 2µm est plus importante pour les traitements sodiques (sylvinite, nitrate de soude) que potassiques. Dans les parcelles 'témoins', sans apport aucun, la moyenne de 176 g/kg correspondrait à une diminution d'environ 20 g/kg d'argile en 85 ans. Dans d'autres parcelles, les teneurs en argile restent, parfois de manière inattendue, inchangées par rapport à 1929 malgré des conditions de pH des plus opposées: dans les parcelles sous amendements basiques avec des valeurs de pH > 8,3 (scories, chaux, carbonate) ou sous traitements 'acidifiants' (2) avec des valeurs de pH < 4,3 (figure 5a, b). Enfin, des valeurs maximales (210 et 220 g/kg) sont observées dans les parcelles 'fumier'. La relation entre la CEC_(Co) et la teneur en fraction < 2µm (figure 5c) présente une tendance sigmoïdale (à l'exception des parcelles 'acides') qui exprime l'effet de pH (Charlet et Schlegel, 1999): les valeurs faibles de CEC de 5-6 cmol⁺/kg correspondent aux charges permanentes des argiles, les valeurs plus élevées dans les sols avec un pH > 7 indiquent la présence de charges variables de bordure des phyllosilicates (kaolinites, illites, smectites). Curieusement, les sols des traitements 'monovalents' et 'acides' montrent des valeurs de CEC_(Co) assez comparables et globalement plus faibles que dans les parcelles 'témoins', alors que les teneurs en argile dans ces traitements sont parmi les plus très contrastées (figure 5a, c).

(2) Dans les parcelles fertilisées avec du phosphate d'ammoniaque (P-3, P-14), l'analyse granulométrique courante montre des teneurs en argile de 115 et 120 g/kg (signalées par le rectangle blanc dans la figure 5a), très inférieures aux valeurs mesurées dans les autres parcelles 'acides'. Une dispersion plus poussée des échantillons de ces sols conduit à des valeurs de 187 et 198 g/kg.

Figure 5 - La teneur en argiles dans les 42 parcelles en 2014: a) valeurs de la teneur en fraction $<2\mu\text{m}$ (moyenne des deux répétitions pour chaque type de traitement, moyenne des dix parcelles 'témoins'), classées par teneur croissante; relations entre la teneur en argile et le pH (b) et la CEC(Co) (c); en pointillé: valeur initiale d'argile mesurée sur les dix échantillons de parcelles 'témoins' de 1929 (Pernes-Debuysse *et al.*, 2003) et du pH déterminé en 1928 (Burgevin et Hénin, 1939).

Figure 5 - Clay contents in 2014: a) average values of the $<2\mu\text{m}$ fraction per treatment, ordered by increasing clay contents; relationship between the clay content and b) the soil pH; c) the CEC. The dotted line indicates the initial clay content measured on reference plot samples from 1929, and the initial pH in 1928.



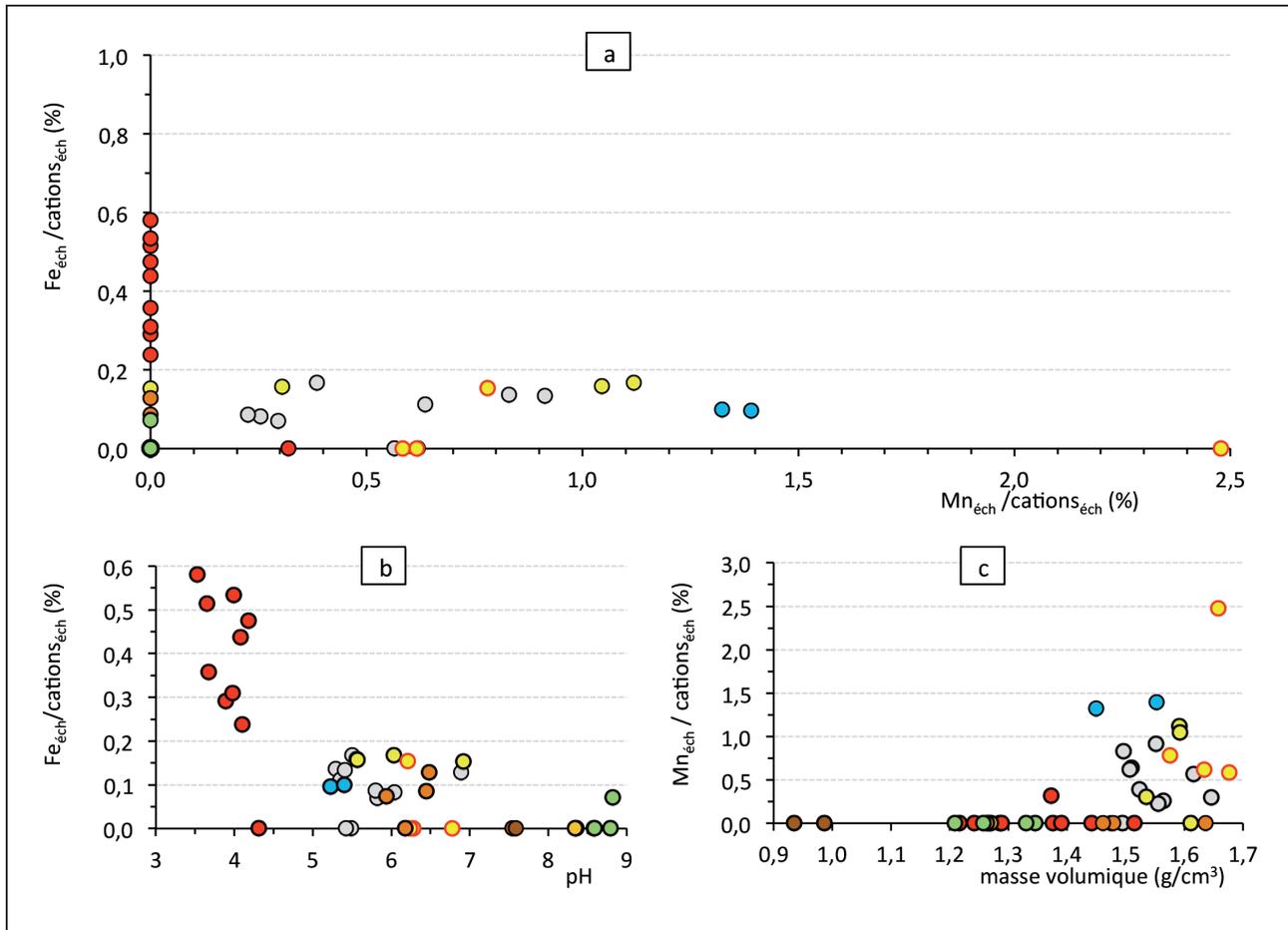
Fe et Mn échangeables, indicateurs d'acidification ou d'engorgement temporaire

En général, les proportions de fer et de manganèse échangeables sont faibles (*figure 6*): elles représentent moins de 1% de la somme de cations échangeables pour Fe, et moins de 2,5% pour Mn. Les teneurs sont inférieures à la limite de détection ($<0,005\text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$) dans 14 parcelles pour Feéch et dans 23 parcelles pour Mnéch. Néanmoins, la présence notable

de fer échangeable ou de manganèse échangeable semble étroitement liée à la nature des traitements et donc aux conditions physicochimiques induites (*figure 6a*). Ainsi, les teneurs les plus élevées en Feéch s'observent dans les parcelles 'acides', avec des valeurs de $\text{pH} \leq 4,1$ (*figure 6b*) et s'expliquent par la libération actuelle du fer issu de la dissolution des minéraux phyllosilicatés fins (smectites). Des teneurs plus faibles (0,1-0,2%) s'observent dans les parcelles 'témoins', 'monovalents', 'nitrate de calcium' et 'phosphates'. Par contre, les teneurs élevées en Mnéch coïncident

Figure 6 - Fer et manganèse échangeables dans les horizons de surface des sols des 42 parcelles. a) relation entre les proportions de Fe et Mn échangeables par rapport à la somme totale des cations échangeables dans les 42 parcelles en 2014; b) proportion de Fe échangeable en fonction du pH eau; c) proportion de Mn échangeable en fonction de la masse volumique des sols. NB: les valeurs de teneurs en Fe et Mn échangeables inférieures au seuil de détection ($< 0,005 \text{ cmol}^+/ \text{kg}$) sont représentées comme zéro dans les graphiques.

Figure 6 - Exchangeable iron and manganese in the topsoil of the 42-plot experiment. a) relationship between the proportions of exchangeable Fe and Mn with respect to the sum of all exchangeable cations; b) proportion of exchangeable Fe as a function of the soil pH; c) proportion of exchangeable Mn as a function of the soil's bulk density. Contents of exchangeable Fe and Mn under the detection limit ($< 0.005 \text{ cmol}^+/\text{kg}$) are plotted as zero in the graphs.



avec les parcelles de masses volumiques élevées ('monovalents', 'témoins', 'nitrate de sodium', *figure 6c*), suggérant que sa présence soit liée à des conditions d'engorgement, au moins temporaires (Baize et Ducommun, 2014). En conditions acides ($\text{pH} < 5$) le cation Mn^{2+} étant très mobile, il est rapidement lixivié de l'horizon de surface (Baize, 1997).

DISCUSSION: LES PROCESSUS EN JEU

Les contraintes expérimentales du dispositif des 42 parcelles, appliquées en continu depuis 1928 sur des sols maintenus sans végétation, sont à l'origine d'une large palette de propriétés physicochimiques dans les horizons de surface. Parallèlement à la décomposition et disparition des pools labiles des matières organiques au cours des 85 ans de l'essai (à l'exception des parcelles 'fumier'), s'observent des changements considérables de pH, CEC, garniture cationique, teneur en argile et des formes d'aluminium et

de fer extractibles. L'ampleur des changements dépend prioritairement de la nature des matières apportées. Par exemple, l'écart de pH en 2014, entre 3,5 et 8,8 dans l'horizon de surface des sols du dispositif des 42 parcelles, sur une surface de 320 m² seulement, recouvre la quasi-totalité de la gamme des pH rencontrés dans les sols français (Bonneau et Souchier, 1994; Gis Sol, 2011). Certaines évolutions se sont manifestées dès les premières années, comme l'acidification par la fertilisation ammoniacale ou l'alcalinisation par les amendements basiques (Burgevin et Hénin, 1939). Mais d'autres processus semblent se développer plus progressivement, nécessitant le dépassement de valeurs seuils de certains paramètres, comme par exemple l'argilluviation, freinée par l'ion Ca²⁺ à pH > 6,5, ou par l'ion Al³⁺ à pH < 5 (Duchaufour, 1977; van Breemen et Buurman, 2013). Plusieurs processus doivent donc être invoqués pour expliquer la variabilité des propriétés physicochimiques induite par 85 ans d'expérimentation.

Le témoignage des parcelles 'témoins'

En 2014, dans les horizons de surface des parcelles 'témoins', sans traitements fertilisants et en absence de restitution organique, les conditions physicochimiques ont sensiblement évolué en 85 ans (tableau 2). Sous l'effet de la minéralisation de la matière organique et de l'acidité atmosphérique, le milieu s'acidifie et perd environ une unité de pH. La capacité de rétention des cations échangeables diminue de près de 50 %, une quantité notable des cations bivalents (Ca, Mg) est lixiviée et une proportion notable d'Al échangeable (5-25 %) occupe aujourd'hui le complexe d'échange.

Les conditions physicochimiques d'aujourd'hui dans l'horizon de surface des sols des parcelles 'témoins', faiblement acides, appauvris en cations bivalents et en matières organiques, favorisent la dispersion et le lessivage d'une partie des minéraux phyllosilicatés fins. Les données granulométriques du tableau 2 indiquent une perte d'environ 10 % du stock d'argile entre 1929 et 2014. Au milieu des années 1990, la perte en argile dans les sols des parcelles 'témoins' était estimée à près de 8 % (Veneau *et al.*, 1996). En raisonnant à l'échelle parcellaire, la diminution

de la teneur en argile de 195 à 175 g/kg de sols représente une perte globale en 85 ans de 6500 kg d'argile/ha, ou 76,5 kg d'argile/ha/an.

La signification de « témoin » des sols des parcelles 'témoins' mérite quelques commentaires. En absence de végétation et de tout apport fertilisants et d'amendements, ces sols témoignent de l'évolution naturelle des propriétés physicochimiques et minéralogiques sous les contraintes climatiques locales, entraînant une acidification du milieu et la désaturation du complexe d'échange. Ces contraintes affectent l'ensemble des autres parcelles, mais l'impact y est masqué par les traitements fertilisants.

Amplification des processus de lessivage d'acidification par les traitements fertilisants

Les conditions physicochimiques dans les sols sous traitement 'monovalents' avec la présence de proportions significatives de Na⁺ et/ou K⁺ (figure 4) et un milieu faiblement acide, sont favorables à la dispersion des minéraux phyllosilicatés. Le processus d'argilluviation y est donc amplifié par rapport aux parcelles 'témoins' et explique les diminutions simultanées de la teneur en fraction < 2 µm et de la CEC dans l'horizon de surface (figures 3, 5). La diminution de la teneur en argile est plus importante quand i) Na est l'ion monovalent dominant (environ 150 g/kg), en raison de sa grande capacité de dispersion par rapport à K (environ 160 g/kg), et ii) les valeurs de pH sont inférieures à ≈ 6,5, car au-dessus, la proportion de Ca est importante. Dans le traitement 'phosphate', malgré la dominance de Ca (≥ 90%) sur le complexe d'échange (figure 4), le rôle complexant de l'anion (PO₄)³⁻ semble favoriser la migration d'argile à bas pH, comme dans le cas de phosphate naturel (pH < 6). Cependant, en milieu très acide, et fortement lixivié comme dans les parcelles 'acides', la présence quasi-exclusive d'aluminium (90-95 %) sur le complexe d'échange, entrave le lessivage d'argile conforme au schéma général de stabilité des flocculats d'argile en fonction du pH (van Breemen et Buurman, 2013).

La relation entre la teneur en argile et la teneur en un élément intimement associé aux minéraux phyllosilicatés permet de mieux

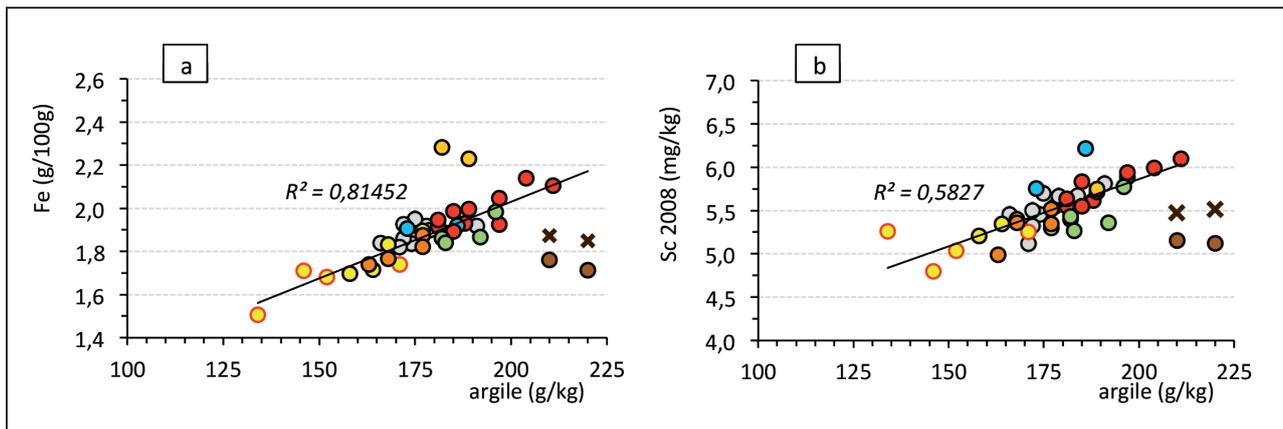
Tableau 2 - Evolution en 85 ans de quelques caractéristiques physicochimiques dans l'horizon de surface des sols témoins du dispositif des 42 parcelles. *compilation de données (Burgevin et Hénin, 1939; Veneau *et al.*, 1996; Pernes-Debuyser, 2003).

Table 2 - Comparison of selected physicochemical soil parameters in the surface horizons of reference plots in the 42-plot trial during the 85 years of experimentation. The 1929 data are compiled from the work of (Burgevin and Hénin (1939), Veneau *et al.* (1996) and Pernes-Debuyser (2003).

Année	pH	argile	C _{org}	N _{tot}	CEC _(Co)	Ca _{éch}	Mg _{éch}	K _{éch}	Na _{éch}	Al _{éch}
		(g/kg)			(cmol ⁺ /kg)					
1929*	6,4	195	16,1	1,67	14,9	13,3	1,3	0,2	-	<0,1
2014	5,5	175	7,35	0,55	8,2	5,8	0,67	0,16	0,03	1,23

Figure 7 - Corrélations entre la teneur en fraction $<2\mu\text{m}$ et les concentrations en Fe (a) et Sc (b). Dans les parcelles 'fumier', les concentrations en Fe et Sc ont été corrigées (symboles en croix) par rapport à l'effet de dilution liée à la présence de près de 8 % de MO. Le coefficient de corrélation (R^2) en figure 7a exclue les traitements 'scories' et 'fumier' ; en figure 7b il exclue le traitement 'scories'.

Figure 7 - Relation between the $<2\mu\text{m}$ contents and a) Fe, and b) Sc. In order to eliminate an effect of dilution due to the presence of $\approx 8\%$ of OM in the manure plots, the Fe and Sc contents were corrected accordingly (cross signs). In figure 7a the correlation coefficient (R^2) excludes the 'basic slag' and 'manure' treatments, and in figure 7b the 'manure' treatment.



juger du processus de lessivage. Dans les Luvisols issus de formations limoneuses et de sables éoliens, les concentrations de fer total (figure 7a) sont souvent étroitement liées à celles de la fraction argileuse, dû à leurs translocations souvent concomitantes (Jamagne et Bégon, 1984; van Oort et al., 2013). La relation Fe/argile montre un bon alignement linéaire pour les traitements ($R^2 = 0,815$, sans les parcelles 'scories' et 'fumier'). La corrélation indique des valeurs les plus faibles pour les traitements 'monovalents' et 'phosphates', tous deux favorables à la dispersion des argiles phyllosilicatées: le premier par l'action directe de Na^+ et K^+ , le deuxième par un effet plus indirecte: la complexation privilégiée de cations bivalents. La relation est cohérente avec le processus de lessivage d'argile et du fer. Quant aux données discordantes, les écarts à la droite de corrélation indiquent des variations de constitution, propres à la nature des traitements: i) l'enrichissement en fer avec les scories, ii) un effet de dilution par l'accumulation d'environ 8 % de MOS par le fumier, et un apport probable de particules fines, non-phyllosilicatées.

En figure 7b, le même type de relation est présenté pour le scandium. Le Sc est un élément d'origine géogène, non-disséminé par l'activité anthropique (Shotyk et al., 2001) et dans les sols de limon, prioritairement localisé dans la structure des minéraux argileux (Horovitz et al., 1975). La relation Sc/argile montre également le bon alignement linéaire pour les traitements ($R^2 \approx 0,6$, sans parcelles 'fumier') avec des valeurs les plus faibles pour les traitements 'monovalents' et 'phosphates' et conforte l'hypothèse de lessivage accru d'argile. Dans une comparaison de données analytiques d'horizons de surface, et en absence d'informations sur les horizons profonds, de telles

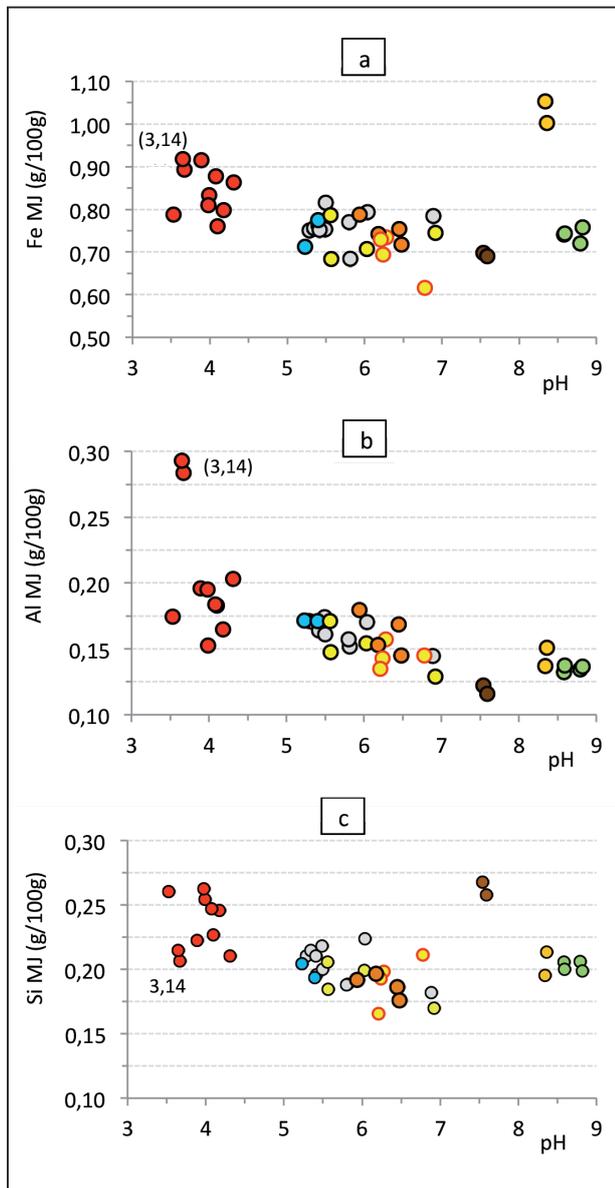
corrélations constituent de bons indicateurs du processus d'argilluviation.

La nitrification de l'azote apporté sous forme ammoniacale a entraîné une très forte acidification dans les horizons de surface (pH de 3,5 - 4,3). Dans ces sols, la réaction: $\text{NH}_4^+ + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ montre que la production de protons, à dose d'azote identique, est deux fois plus importante en cas d'apport de sulfate et de chlorure d'ammoniaque, par rapport au nitrate d'ammoniaque et même trois fois en cas d'apport de phosphate di-ammoniaque. Cependant, les parcelles 'acides' ne montrent pas de gradient de pH correspondant à l'acidité protonique produite, indiquant que les effets sont tamponnés différemment selon la nature des traitements. L'azote sous forme organique est également nitrifié et les parcelles 'sang desséché' s'acidifient de manière comparable aux sols sous traitements ammoniacaux.

L'apport massif de protons par la nitrification de l'ammonium provoque une solubilisation rapide de phases solides, notamment des argiles phyllosilicatées fines, très instables sous forme protonées (Bolt et al., 1976). L'ion H^+ pénètre rapidement au sein de la couche octaédrique et remplace Al (ou Mg) des octaèdres qui migre ensuite à la surface des feuillets. Ce processus, de l'ordre de quelques heures seulement, est amplifié en cas de faibles quantités de matières organiques et peut conduire à la disparition d'une partie des minéraux argileux fins. L'exceptionnelle proportion d' $\text{Al}_{\text{éch}}$ au sein de la garniture cationique (91-96,5 %) traduit une telle dissolution minérale des phyllosilicates de petite taille comme les smectites, les moins stables dans les conditions très acides (Espiau et Pédro, 1983). La lixiviation des cations

Figure 8 - Relation entre le pH des sols et la concentration en a) la silice 'libre' (SiMJ), et b) l'aluminium 'libre' (AlMJ), après leur extraction par une solution de dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) à pH 7,3 (Mehra et Jackson, 1960).

Figure 8 - Relationships between the soil pH and a) free silica (SiMJ) and b) free aluminium (AlMJ) following dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) extractions at pH 7.3 (Mehra & Jackson, 1960).



alcalino-terreux est également remarquable: dans 4 des 10 parcelles 'acides', la teneur en Ca_{ech} est inférieure à la limite de détection ! L'analyse des différentes formes de Si, Al et Fe libérés suite à la destruction des phyllosilicates permet de mieux juger du processus de dissolution minérale. Les concentrations en Si, Al et Fe dites « libres » en fonction du pH (figure 8a-c), analysées pour l'ensemble des horizons de surface des 42 parcelles (extraction par dithionite-citrate-bicarbonate (Mehra et Jackson, 1960) montre que les concentrations maximales en SiMJ, AlMJ et FeMJ sont globalement observées pour les sols acides.

La dissolution de minéraux argileux devrait logiquement s'accompagner d'une diminution de la teneur en argile et de la CEC dans l'horizon de surface des sols des parcelles 'acides'. Cependant, les teneurs en argile y sont très proches des valeurs des parcelles 'témoins' de 1929 (figure 5). Par contre les valeurs de la CEC sont proches de celles des parcelles 'monovalents' appauvris en argile par lessivage. En considérant les quantités de protons produites dans des proportions 1, 2, 2, et 3 pour les traitements nitrate-, sulfate-, chlorure-, et phosphate d'ammoniaque, respectivement, les valeurs moyennes de la CEC pour chaque traitement sont 7,7 - 7,4 - 6,7 et 5,3, un gradient plus cohérent avec la charge protonique produite.

Au moins deux scénarios sont envisageables pour expliquer à la fois l'omniprésence d'Al, le gradient de la CEC et des teneurs élevées en argile dans les parcelles 'acides': i) l'altération de phases argiles fines qui s'accompagne d'une microdivision de phyllosilicates (chlorites, micas) dans la fraction comme cela a été démontré pour les sols limoneux de lœss (Hardy *et al.*, 1999). Ce processus de microdivision contribue à enrichir la fraction $<2\mu\text{m}$ en minéraux argileux de moindre charge, notamment en chlorites, ii) la néoformation de phases minérales secondaires fines en milieu acide qui compenserait la dissolution partielle des minéraux phyllosilicatés: des oxyhydroxydes ou des composés aluminosilicatés, de type allophane. Une condition essentielle pour la formation d'allophanes est la disponibilité d' Al^{3+} , dont l'activité est fortement réduite en présence d'acides organiques. La présence d'allophanes a été largement rapportée dans les horizons BP des podzols, où l'Al se dissocie des chélates organiques (Parfitt, 2009). Dans l'horizon de surface des sols acides du dispositif des 42 parcelles, non seulement les teneurs en matière organique sont très faibles, mais les charges sont en grande partie neutralisées par leur association avec l'argile, et par conséquent peu réactives vis-à-vis de Al^{3+} . L'aluminium pourrait alors se recombinaison avec l'acide silicique pour former des aluminosilicates cristallisés à courte distance.

Témoignages d'autres processus actifs. L'alcalinisation des sols sous amendements basiques, la chaux vive, le carbonate de calcium, et dans une moindre mesure les scories de déphosphoration, a débuté dès le démarrage de l'expérimentation. En 1938, les valeurs du pH étaient respectivement 8,25 - 8,1 et 7,4 (Burgevin et Hénin, 1939), et atteignent aujourd'hui 8,8 - 8,6 et 8,4 respectivement. Dans les horizons de surface des sols

chaulés, des cristaux de carbonate de calcium sont largement présents dans la masse basale, mais aussi parfois comme des précipitations dans la porosité inter-agrégat (*figure 9a*). Dans les sols fortement appauvris en MO, la dominance du cation Ca^{2+} et la présence de précipitation de carbonates dans la porosité favorisent une meilleure stabilité structurale, notamment à l'échelle submillimétrique, par rapport aux autres traitements (sauf parcelles 'fumier'). Les parcelles 'fumier' montrent également la présence de carbonates (*figure 9b*), indiquant que le fumier de cheval est chaulé. Ceci explique une remontée du pH constatée depuis quelques décennies qui est aujourd'hui d'environ 7,6 (*figure 3b*).

En termes de battance et de capacité d'infiltration des sols, après le bêchage bisannuel, les parcelles 'basiques' développent lentement des croûtes de battance, d'abord de type structural, et de type croûtes sédimentaires très tardivement en comparaison avec l'ensemble des autres traitements (Bresson et Boiffin, 1990). De ce point de vue, le comportement des parcelles 'basiques' est très proche de celui des parcelles 'fumier'. L'infiltration des eaux de pluies est donc rapide, et la stagnation superficielle n'est quasiment jamais observée. A *contrario*, dans les parcelles 'monovalents', on observe une forte dégradation à la surface des sols: des croûtes de battance avec des structures sédimentaires (*figure 9c*) apparaissent rapidement, dès les premières pluies soutenues qui succèdent le bêchage. Le remplissage de fissures et de chenaux avec du plasma limono-argileux et faiblement orienté, dès les premiers centimètres du sol (*figure 9d*), atteste des conditions favorables à la dispersion, la mobilité et les redistributions des particules fines. De plus, de nombreux fragments de croûtes sédimentaires, aisément reconnaissables par leurs granoclassements de particules (*figure 9e*), se trouvent incorporés par le bêchage dans l'horizon de surface. La dégradation de la structure avec apparition de croûtes sédimentaires s'observe également dans les parcelles 'acides', mais leur apparition est plus décalée dans le temps et leur développement moins fort.

Selon l'intensité des phénomènes de battance, les premiers évènements pluvieux notables peuvent provoquer des engorgements temporaires à la surface des sols, notamment dans les parcelles 'monovalents', où la dégradation structurale entraîne la densification des sols. Les stagnations répétées des eaux pluviales en surface créent des conditions d'oxydoréduction, et sont à l'origine de mobilisation et de redistribution du fer. Dès la surface et jusqu'à la base de l'horizon de labour, de nombreuses zones grisâtre et de taches brun-orangé s'observent, correspondant à des traits pédologiques de déplétion, d'imprégnation et d'accumulation (Stoops, 2003) du fer et de manganèse en conditions d'oxydoréduction (*figure 9f*). La présence de Mn_{éch}, particulièrement détectable dans les sols les plus denses, notamment des parcelles 'monovalents' (*figure 6c*) apparaît donc comme un bon indicateur de conditions d'engorgement, même temporaire.

Un processus d'agrégation à l'échelle des particules d'argile élémentaires est probable dans les parcelles fertilisées avec du phosphate d'ammoniaque pour expliquer les faibles teneurs en argile déterminées lors de l'analyse granulométrique courante, comme signalées dans la *figure 5*. Ces faibles teneurs en argiles avaient déjà été mentionnées lors d'études précédentes (Veneau et al., 1996; Pernes-Debuyser, 2003) et attribuées, dans les deux cas, au lessivage d'argile. Cependant, les conditions physicochimiques très acides et l'abondance d'Al_{éch} sont défavorables à l'argilluviation (van Breemen et Buurman, 2013). Un mécanisme plus vraisemblable est le développement de liaisons fortes entre les particules d'argile et des phosphates-Al, ou -Fe qui se forment en milieu très acide (van Riemsdijk et Lyklema, 1990). En se fixant sur les surfaces basales des phyllosilicates, les phosphates agrègent des particules d'argiles fines (Sposito, 1989), les transformant en argile grossière et limons fins. Ce type d'agrégation forte est des résultats de tests de stabilité effectués récemment sur l'ensemble des sols des 42 parcelles dans notre laboratoire montrant l'indépendance de l'intensité d'énergie appliquée sur la valeur de stabilité pour le traitement de phosphate d'ammoniaque.

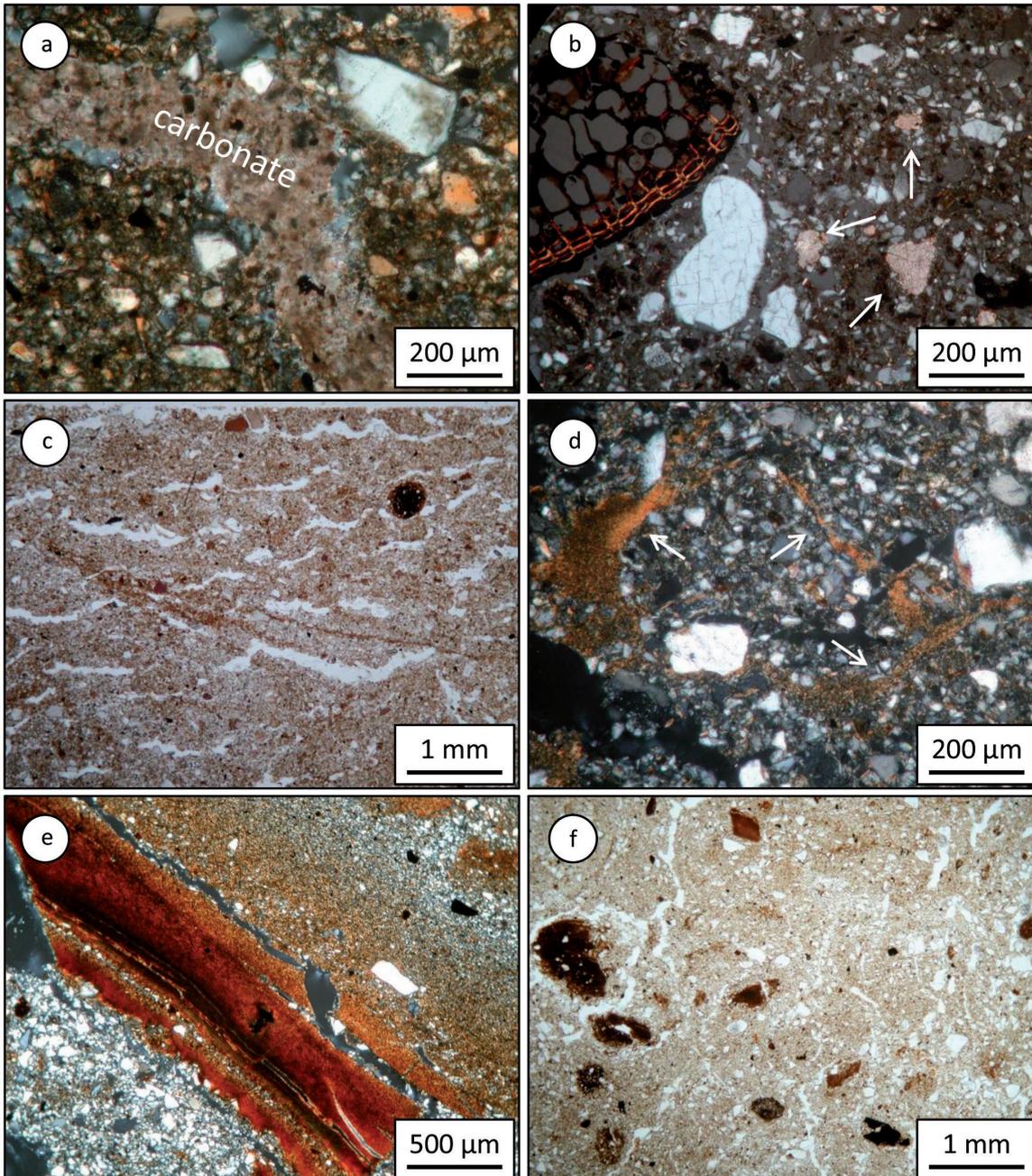
Enfin, un processus d'illitisation des feuillettes de smectite dans des minéraux argileux interstratifiés par rétrogradation de K a été mentionné dans les parcelles 'potassiques' et 'fumier' (Pernes-Debuyser et al., 2003).

CONCLUSIONS

Ce travail illustre comment, à partir d'un même sol (généforme), l'apport continu de matières fertilisantes a conduit à une grande diversification dans la composition et des propriétés dans l'horizon de surface (phénoformes) des sols du dispositif expérimental de longue durée des 42 parcelles. En absence de restitution organique, on observe la décomposition des pools labiles des MOS. En parallèle, une large palette de processus physicochimiques et pédologiques a affecté la phase solide minérale, parfois profondément. Dans les sols des parcelles 'témoins' sans traitement aucun, les sols sont acidifiés, et le processus d'argilluviation est enclenché. Selon le type de traitement appliqué, certains processus sont amplifiés ou réduits, et d'autres processus se développent: acidification, dissolution minérale, aluminisation, néogenèse de phases minérales secondaires, rétrogradation (piégeage par des phosphates, illitisation de smectite), lessivage d'argile, lixiviation d'éléments, ou engorgements temporaires. Ces processus marquent les sols du dispositif, pourtant identiques au début de l'essai, dans un espace restreint de 320m² seulement et dans un laps de temps court, moins d'un siècle. Certes, liés aux contraintes expérimentales, les effets constatés apparaissent exacerbés, car les sols agricoles ne connaissent pas de telles conditions extrêmes: absence de restitution de MO, doses de matières

Figure 9 - Images en microscopie optique d'organisations superficielles caractéristiques. a) P-31 (carbonate de calcium): remplissage de vides inter-agrégats par des carbonates, b) P-12 (fumier): présence de cristaux de carbonate (flèches) isolés dans la masse basale, c) P-23 (sulfate de potassium): vue générale d'une croûte de battance sédimentaire avec une microstructure lamellaire et des vides lenticulaires, d) P-23: détail de redistributions du plasma comme remplissages dans les fissures, e) P-36 (sylvinite): fragment de croûte sédimentaire incorporé en profondeur, f) P-36: zones de déplétion et d'imprégnation de fer et manganèse dans des conditions d'oxydoréduction.

Figure 9 - Optical microscope photographs of characteristic soil features. a) P-31 (CaCO_3): infillings of carbonate in inter-aggregate voids, b) P-12 (manure): single carbonate crystals (arrows) in the soil groundmass, c) P-23 (K_2SO_4): general view of a sedimentary crust showing platy microstructure and lenticular pores, d) P-23 - detail: poorly sorted plasma infillings, e) P-36 (sylvinite, (Na, KCl)): buried sedimentary crust fragment, f) P-36: depletion and impregnative redox pedofeatures.



fertilisants fortes et toujours répétées à l'identique et au même endroit, absence de racines... Dans les écosystèmes naturels, les MOS jouent leur rôle de tampon et amoindrissent les impacts climatiques constatés dans les sols des parcelles 'témoins': acidification, aluminisation, altération de minéraux argileux... Toutefois, conformes aux objectifs initiaux de l'expérimentation, les impacts sur la composition et les propriétés des sols, notamment de la phase solide minérale, soulignent l'ampleur et la vitesse de certains processus qui peuvent se manifester quand les sols s'appauvrissent en MO.

Ce travail souligne combien il est hasardeux de limiter le critère de choix d'échantillons pour des études environnementales approfondies aux seuls paramètres globaux tels que le pH ou encore la teneur en argile, comme cela est souvent le cas de nos jours. Le cas du pH est édifiant: il s'agit d'un paramètre facile à mesurer, mais complexe à interpréter, car il est intégrateur de nombreuses réactions physicochimiques aux interfaces solide-liquide. Un pH bas n'est pas limité au domaine des sols sableux podzolisés, mais peut également se manifester dans des sols limoneux. Notre travail montre qu'un pH $\ll 4$ coïncide avec une saturation quasi-totale du complexe d'échange par Al^{3+} , une CEC très faible et des changements dans la nature des minéraux argileux. Par rapport au sol d'une parcelle voisine, à pH neutre, de telles conditions confondantes conduisent à des réactivités physicochimiques divergentes entre ces sols avec des conséquences majeures sur la stabilité d'agrégation et autres propriétés physiques. Par conséquent, pour être extrapolables, les résultats de nombreuses recherches en environnement menées sur les sols gagneraient en pertinence si elles détaillaient la physicochimie, minéralogie et pédologie des échantillons étudiés ainsi que leur stratégie de prélèvement.

Les pistes de recherche dégagées dans ce travail concernant les différents processus et mécanismes suspectés actifs permettant d'expliquer les surprenantes évolutions pédologiques constatées dans les horizons de surface, en un laps de temps court en science du sol, doivent être testées et développées davantage. Ce travail est actuellement en cours par des études approfondies dans une douzaine de parcelles, sélectionnés en fonction des résultats présentés ci-dessus. Elles se focaliseront sur i) l'aspect temporel des évolutions pédologiques, physicochimiques et géochimiques dans les horizons de surface depuis 1928, et ii) les impacts en profondeur des traitements fertilisants sur la composition, l'organisation et les propriétés physicochimiques des horizons E, BT et Cca.

REMERCIEMENTS

Nous adressons une pensée particulière à toutes les personnes de la Station Centrale d'Agronomie et du Laboratoire des Sols d'abord, de l'Unité d'Agronomie ensuite, puis de l'Unité de Science du Sol, de l'Unité 'Pessac', aujourd'hui

de l'Unité 'Ecosys' de l'Inra de Versailles pour avoir assuré, depuis de si nombreuses années, et pour continuer aujourd'hui d'assurer l'entretien du dispositif des 42 parcelles: le bêchage, les apports d'engrais et d'amendements, le désherbage, les prélèvements d'échantillons, leurs préparations, conditionnement et archivage.... Sans eux, le dispositif des 42 parcelles ne posséderait pas sa valeur patrimoniale unique. Nous remercions Guy Richard, chef de département Environnement & Agronomie de l'Inra pour un soutien financier, permettant la rénovation du dispositif en 2013 ainsi que la réalisation la campagne analytique exhaustive de l'ensemble des sols des 42 parcelles en 2014, à l'origine de ce travail. Nous remercions également Christian Le Lay (Inra, Science du Sol, Orléans) pour l'imprégnation d'échantillons non-remaniés d'horizons de surface prélevés en 2014 et la confection de lames minces. Enfin, les auteurs sont particulièrement reconnaissants aux relecteurs de cet article pour ses remarques pertinentes et conseils constructifs.

BIBLIOGRAPHIE

- Afes, 2009 – Référentiel pédologique 2008. Éditions Quæ, Versailles, 405 p.
- Afnor, 2004. Evaluation de la qualité des sols. 1. Méthodes d'analyse chimique. Afnor, Saint Denis La Plaine, France.
- Baize D., 1997 - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra Éditions, Paris, 408 p.
- Baize D., Ducommun Ch., 2014 - Reconnaître les sols de zones humides - Difficultés d'application des textes réglementaires. Étude et Gestion des Sols, 21, 85-101.
- Balabane M., Plante A.F., 2004 - Aggregation and carbon storage in silty soil using physical fractionation techniques. European Journal of Soil Science, 55, 415-427
- Balesdent J., 1996 - Un point sur l'évolution des réserves organiques des sols en France. Étude et Gestion des Sols, 3,4, 245-260.
- Balesdent J., Chenu C., 2009 - Le sol et le recyclage de la matière vivante. Inra mensuel, Dossier Le Sol, 38-41.
- Barbier G., Chabannes J., Miallet P., 1946 - Absorption des ions phosphoriques à la surface des colloïdes argileux par l'intermédiaire des alcalino-terreux. Annales Agronomiques, 16, 7-33.
- Barbier G., Chabannes J., Durroux M., 1948 - Retour spontané à l'état mobile, dans les sols, de la fraction dite rétrogradée des engrais phosphatés et potassiques. Annales Agronomiques, 18, 523-527.
- Barré P., Eglin T., Christensen B.T., Ciais P., Houot S., Kätterer T., van Oort F., Peylin P., Poulton P.R., Romanenkov V., Chenu C., 2010 - Long-term bare fallow experiments offer new opportunities for the quantification and the study of stable carbon in soil. Biogeosciences, 7, 3839-3850.
- Boiffin J., Sebillote M., 1976 - Climat, stabilité structurale et battance. Essai d'analyse d'un comportement du sol au champ. Annales Agronomiques, 27, 295-325.
- Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M., 1976 - Soil Chemistry. Basic elements. Developments in Soil Science 5A. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 281 p.
- Bonneau M., Souchier B., 1994 - Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris, 665 p.
- van Breemen N., Buurman P., 2013 - Soil Formation. Springer, Dordrecht.
- Bresson L.M., Boiffin J., 1990 - Morphological characterization of soil crust development stages on an experimental field. Geoderma, 47, 301-325.

- Burgevin H., Hénin S., 1939 - Dix années d'expériences sur l'action des engrais sur la composition et les propriétés d'un sol de limon. *Annales Agronomiques*, 9, 771-799.
- Chaplain V., Défossez P., Delarue G., Roger-Estrade J., Dexter A.R., Richard G., Tessier D., 2011 - Impact of lime and mineral fertilizers on mechanical strength for various soil pHs. *Geoderma*, 167-168, 360-368.
- Chaplain V., Brault A., Tessier D., Défossez P., 2008 - Soil hydrophobicity: a contribution of diuron sorption experiments. *European Journal of Soil Science*, 59, 1202-1208.
- Charlet L., Schlegel M.L., 1999 - La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particule. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 85, 7-24.
- Cornu S., Montagne D., Hubert F., Barré P., Caner L., 2012 - Evolution rapide des argiles des sols sous l'impact des activités humaines. *C.R. Géosciences*, 344, 747-757.
- Crahet M., 1981 - Carte pédologique de France à 1/100000. Feuille de Chartres. Inra Paris, 235 p.
- Darbox F., Algayer B., 2014 - Croûtes de battance, ruissellement, érosion hydrique. In: *Les sols et leurs structures. Observations à différentes échelles.* (Baize D., Duval O., Richard G., coords). Éditions Quæ, Versailles, 141-153.
- Duchaufour Ph., 1977 - Pédologie 1. Pédogenèse et classification. Masson, Paris, 477 p.
- Espiau P., Pedro G., 1983 - Etude du phénomène de ferrolyse par voie expérimentale. Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux. *Science du Sol*, 3, 173-184.
- Guenet B., Leloup J., Raynaud X., Bardoux G., Abbadie L., 2010 - Negative priming effect on mineralization in a soil free of vegetation for 80 years. *European Journal of Soil Science*, 61, 384-391.
- Guenet B., Juarez S., Bardoux G., Abbadie L., Chenu C., 2012 - Evidence that stable C is as vulnerable to priming effects as is more labile C in soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 52, 43-48.
- Gis Sol, 2011 - L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 188 p.
- Hardy M., Jamagne M., Elsass F., Robert M., Chesneau, D., 1999 - Mineralogical development of the silt fractions of a Podzolusisol on loess in the Paris Basin (France). *European Journal of Soil Science*, 50, 443-456.
- Horowitz C.T., Gschneider Jr. K.A., Melson G.A., Youngblood D.H., Schock H.H., 1975 - Scandium. Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology. Academic Press, London, 599 p.
- Isambert M., 1979. Etudes des sols des parcelles expérimentales du CNRA Versailles, parcelles des Cloiseaux. *SESCFP, Rap. Int.*, 6 p.
- Isambert M., Crahet M., Fournier B. - Carte pédologique à 1/100000 de Versailles (à paraître).
- Jamagne M., 2011 - Grands paysages pédologiques de France. Éditions Quæ, Versailles, 535 p.
- Jamagne M., Bégon J.C., 1984 - Les sols lessivés de la zone tempérée. Apports de la pédologie française. *A.F.E.S. Livre Jubilaire*, 55-76.
- Julien J-L., Turpin A., 1999 - Surfaces réactives et raisonnement de quelques propriétés chimiques des sols acides. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 85, 25-35.
- Juste C., Tauzin J., 1986 - Evolution du contenu en métaux lourds d'un sol de limon maintenu en jachère nue après 56 années d'application continue de divers engrais et amendements. *C. R. à l'Académie d'Agriculture Française*, 72, 739-746.
- Lefèvre R., Barré P., Moyano F.E., Christensen B.T., Bardoux G., Eglin T., Girardin C., Houot S., Kätterer T., van Oort F., Chenu C., 2014 - Higher temperature sensitivity for stable than for labile soil organic carbon - Evidence from incubations of long-term bare fallow soils. *Global Change Biology*, 20, 633-640.
- Le Villio M., Arrouays D., Deslais W., Daroussin J., Le Bissonnais Y., Clergeot D., 2001 - Estimation des quantités de matière organique exogène nécessaires pour restaurer et entretenir les sols limoneux français à un niveau organique donné. *Étude et Gestion des Sols*, 8, 47-63.
- Lutfalla S., Chenu C., Barré P., 2014 - Are chemical oxidation methods relevant to isolate a stable pool of centennial carbon? Using soils from a long-term bare fallow to answer this question. *Biogeochemistry*, 118, 135-139.
- Mamy L., Vrignaud P., Cheviron N., Perreau F., Belkacem M., Brault A., Breuil S., Delarue G., Pétraud J.P., Touton I., Mougou C., Chaplain V., 2011 - No evidence for the effect of soil compaction on the degradation and impact of isoproturon. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 145-150.
- Mehra O.P., Jackson M.L., 1960 - Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327.
- Menichetti L., Houot S., van Oort F., Kätterer T., Christensen B.T., Chenu C., Barré P., Vasilyeva N., Ekblad A., 2015 - Increase in soil stable carbon isotope ratio relates to loss of organic carbon: results from five long-term bare fallow experiments. *Ecologia*, 17, 811-821.
- Metson A.J., 1956 - Methods of chemical analysis for soil survey samples. *New Zealand Soil Bureau Bulletin* N° 12.
- Monna F., van Oort F., Hubert P., Dominik J., Bolte J., Loizeau J.L., Labanowski J., Lamri J., Petit C., Le Roux G., Château C., 2009 - Modelling of ¹³⁷Cs migration in soils using an 80-years soil archive. Role of fertilizers and agricultural amendments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 9-16.
- Montagne D., Cousin I., Cornu S., 2013 - Dégradation morphologique et agriculture: quantification des évolutions pédologiques à court terme sous contraintes anthropiques. *Étude et Gestion des Sols*, 20, 137-149.
- van Oort F., 2013 - INRA's 42 plots design (Versailles, France) since 1928: a world's unique long-term bare fallow experiment. <http://www-pessac-versailles.inra.fr/doc/The-42-plot-experiment-at-Versailles-2013.pdf>
- van Oort F., Thiry M., Foy E., Fujisaki K., van Vliet-Lanoë B., 2013 - Pédogenèse polyphasée et transferts de polluants métalliques contraints par des structures cryogéniques. Le cas des sols sous épandages massifs d'eaux usées dans la plaine agricole de Pierrelaye. *Étude et Gestion des Sols*, 20, 7-26.
- Orsini L., Rémy J-C., 1976 - Utilisation du chlorure de cobalthexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*, 4, 269-275.
- Paradelo R., van Oort F., Chenu C., 2013 - Water-dispersible clay in bare fallow soils after 80 years of continuous fertilizers addition. *Geoderma*, 200-201, 40-44.
- Paradelo R., van Oort F., Barré P., Billiou D., Chenu C., 2016 - Soil organic matter stabilization at the pluri-decadal scale: insight from bare fallow soils with contrasting physicochemical properties and macrostructures. *Geoderma*, 275, 48-54.
- Parfitt R.L., 2009 - Allophane and imogolite: role in biogeochemical processes. *Clay Minerals*, 44, 135-155.
- Pernes-Debuyser 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 de l'Université de Bourgogne, 150 p.
- Pernes-Debuyser A., Pernes M., Velde B., Tessier D., 2003 - Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France). *Clays and Clay Minerals*, 51, 578-585.
- Pernes-Debuyser A., Tessier D., 2002 - Influence de matières fertilisantes sur les propriétés des sols: cas des 42 parcelles de l'INRA à Versailles. *Étude et Gestion des Sols*, 9, 177-186.
- Pernes-Debuyser A., Tessier D., 2004 - Soil physical properties affected by long-term fertilization. *European Journal of Soil Science*, 55, 505-512.
- Plante A.F., Pernes M., Chenu C., 2005 - Changes in clay-associated organic

- matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma*, 129, 186-199
- van Riemsdijk W.H., Lyklema, J., 1980 - The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphate bonding in soils. *Colloids and Surfaces*, 1, 33-44.
- Roque J., 2003 - Référentiel régional pédologique de l'Île de France à 1/250000. Régions naturelles, pédopaysages et sols. Inra Éditions, Paris, 244 p.
- Semlali R.M., Dessogne J.B., Monna F., Bolte J., Azimi S., Denaix L., Loubet M., van Oort F., 2004 - Modeling lead input and output in soils by using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 38, 1513-1521.
- Shotyk W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cherbukin A.K., Gloor M., Reese S., 2001 - Geochemistry of the peat bog at Étang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12 370 14C yr BP. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65, 2337-2360.
- Simon-Sylvestre G., 1949 - Évolution comparée du soufre, de l'azote et du carbone pendant 30 ans dans un sol maintenu sans végétation. *Agrochimica*, 9, 183-188.
- Sposito G., 1989 - *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press, Boca Raton, FL., 317 p.
- Stoops G., 2003 - Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections. Soil Science Society of America, Inc. Madison WI, USA, 184 p.
- Tamm O., 1922 - Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkomplexe in Böden. *Medd Statens Skogstförsöksanst*, 19, 385-404.
- Tessier D., van Oort F., 2013 - Organisations pédologiques à l'échelle des minéraux argileux. *In: Les sols et leurs structures. Observations à différentes échelles.* (Baize D., Duval O., Richard G., coords). Éditions Quæ, Versailles, 157-173.
- Veneau G., Rousseau-Djabri M.F., Robert M., 1996 - Suivi de l'évolution des sols à long terme (1929-1992): Le dispositif des 42 parcelles de Versailles. *Inra, Rap. Int.*, Unité de Science du sol, Versailles, 112 p.