

# Histoire de trois concepts du sol mal maîtrisés :

## Le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique

J.-L. Julien<sup>(1\*)</sup>, G. Bourrié<sup>(1)</sup>, A. Bruand<sup>(1,2)</sup>, C. Feller<sup>(1)</sup>, P. Morlon<sup>(1)</sup>, F. van Oort<sup>(3)</sup> et D. Tessier<sup>(1)</sup>

- 1) Membre de l'Académie d'Agriculture de France, 18 rue de Bellechasse, 75007, Paris, France
- 2) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 7327 CNRS/INSU-UO-BRGM, Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre, Université d'Orléans, 1A Rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France
- 3) Inrae, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, UMR 1402 ECOSYS, Ecotoxicologie/Science du Sol, Centre de Recherches Ile-de-France Versailles-Grignon, RD-10, F-78026 Versailles Cedex, France

\* Auteur correspondant : jeanluc\_julien@yahoo.fr

### RÉSUMÉ

Cet article retrace à grands traits l'évolution des connaissances scientifiques sur les acides, les bases, les cations et les anions, depuis la première tentative d'explication de la nature des acides et des bases (1675) jusqu'à leurs ultimes définitions (1925). Parallèlement, l'évolution des connaissances sur les cations échangeables et la capacité d'échange des sols est racontée depuis 1840 jusqu'à nos jours avec, en contrepoint, la représentation qu'ont les agronomes et les pédologues, principalement français, de ces différents concepts. Enfin, l'histoire de l'intérêt du chaulage, pratiqué depuis l'antiquité romaine, est racontée telle que l'apprécient les agronomes depuis le début du XVII<sup>e</sup> siècle.

Ces histoires parallèles mettent en lumière le décalage important entre les acquis scientifiques et les écrits de nombreux agronomes et pédologues de 1925 à 2000 : les cations sont dits « basiques », la capacité d'échange cationique est supposée « constante » et le pH du sol est censé dépendre du « taux de saturation » de la capacité d'échange par les cations basiques, ces derniers chassant les H<sup>+</sup> « échangeables ». En France, à partir de 1995, des agronomes ont mené de nombreuses actions pour corriger ces idées fausses présentes même chez les chercheurs en Science du sol.

Cette correction de la représentation des cations échangeables et de la capacité d'échange a des conséquences de plusieurs types. Tout d'abord, le pH du sol apparaît contrôlé par l'état des sites à charges variables sur une large gamme de pH. Ensuite, l'agronome peut enfin expliquer les effets du chaulage, connus depuis si longtemps : la hausse du pH et celle de la CEC effective sont étroitement corrélées. Et c'est l'augmentation de la CEC effective, pas celle du pH, qui explique l'amélioration de l'affinité pour l'eau et de la stabilité structurale du sol. Enfin,

Comment citer cet article :

Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Morlon P., van Oort F. et Tessier D., 2023 - Histoire de trois concepts du sol mal maîtrisés : le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique *Étude et Gestion des Sols*, 30, 365-381

Comment télécharger cet article :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/volume-30/>

Comment consulter/télécharger

tous les articles de la revue EGS :  
<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/>

le mécanisme à la base de cette amélioration est dû à la nature polaire des molécules d'eau et aux forces de Coulomb entre molécules de charges opposées.

### Mots-clés

Histoire, agronome, chimie, pH du sol, cation échangeable, capacité d'échange, chaulage, affinité pour l'eau, stabilité structurale.

### SUMMARY

#### CHRONICLE OF THREE POORLY MASTERED SOIL CONCEPTS:

##### *The soil pH, the exchangeable cations and the cation exchange capacity*

*This paper outlines changing insight into scientific knowledge on acids, bases, cations and anions, from the first attempt to explain the nature of acids and bases, around 1675, until their ultimate definitions (1925). At the same time, growing knowledge on the soil's exchangeable cations and cation exchange capacity is described from 1840 to current days, and in parallel, the representation that agronomists and soil scientists, mainly French, have of these different concepts. Finally, the interest of soil liming, practiced since Roman antiquity, is described as considered by the agronomists since the beginning of the 17th century. These three parallel stories highlight the significant gap between the scientific knowledge and the writings by many agronomists and soil scientists from 1925 to 2000. Thus, cations are characterized as being "basic", the cation exchange capacity being assumed to be "constant" and the pH of the soil is considered as depending on the "saturation rate" of the exchange capacity by the base cations, the latter removing the "exchangeable" H<sup>+</sup>. In France, since 1995, agronomists have carried out numerous actions to correct these misconceptions, also in use by some soil scientists.*

*Such a changing representation of the exchangeable cation complex involves various consequences. Firstly, the soil pH appears to be controlled by the status of exchange variable charges sites, for a wide range of pH. Secondly, agronomists finally explain the well-known effects of liming: both the increase of pH and of the effective CEC are closely correlated. In addition, it is the increase in the effective CEC, and not in the pH, that explains the increase in the affinity for water and in soil structure stability. Finally, the mechanism underlying this increase is related to the polar nature of water molecules and the Coulomb forces between molecules with opposite charges.*

### Key-words

*History, agronomy, chemistry, soil pH, exchangeable cation, cation exchange capacity, liming, affinity for water, structure stability.*

### RESUMEN

#### HISTORIA DE TRES CONCEPTOS DEL SUELO MAL ENTENDIDOS:

##### *El pH del suelo, los cationes intercambiables y la capacidad de intercambio catiónico*

*Este artículo describe a grandes rasgos la evolución de los conocimientos científicos sobre los ácidos, las bases, los cationes y los aniones, desde el primer intento de explicar la naturaleza de los ácidos y de las bases (1675) hasta sus últimas definiciones (1925). Paralelamente, la evolución de los conocimientos sobre los cationes intercambiables y la capacidad de intercambio de los suelos se cuentan desde 1840 hasta nuestros días con la representación que los agrónomos y los edafólogos, principalmente franceses, tienen de estos diferentes conceptos. Por último, la historia del interés del encalado, practicado desde la antigüedad romana, se cuenta tal como lo perciben los agrónomos desde principios del siglo XVII.*

*Estas historias paralelas ponen de relieve el importante desfase entre los logros científicos y los escritos de numerosos agrónomos y edafólogos de 1925 a 2000: los cationes se llaman «básicos», la capacidad de intercambio catiónico se supone «constante» y se supone que el pH del suelo depende de la «tasa de saturación» de la capacidad de intercambio por los cationes básicos, estos últimos expulsando los H<sup>+</sup> «intercambiables». En Francia, desde 1995, los agrónomos llevaron a cabo numerosas acciones para corregir estas ideas falsas presentes incluso entre los investigadores en ciencia del suelo.*

*Esta corrección de la representación de los cationes intercambiables y de la capacidad de intercambio tiene consecuencias de varios tipos. En primer lugar, el pH del suelo parece estar controlado por el estado de los sitios con cargas variables en una amplia gama de pH. En segundo lugar, el agrónomo puede finalmente explicar los efectos del encalado, ya conocidos desde hace tanto tiempo: el aumento del pH y el de la CEC efectiva están estrechamente correlacionados. Y es el aumento de la CEC efectiva, no del pH, lo que explica la mejora de la afinidad por el agua y la estabilidad estructural del suelo. Finalmente, el mecanismo detrás de esta mejora está debido a la naturaleza polar de las moléculas de agua y las fuerzas de Coulomb entre moléculas de cargas opuestas.*

### Palabras clave

*Historia, agronomía, química, pH del suelo, catión intercambiable, capacidad de intercambio, encalado, afinidad por el agua, estabilidad estructural*

La notion d'acidité est connue depuis l'antiquité romaine, de même que la pratique du chaulage<sup>1</sup>. La notion d'alkali, contraire de l'acide, date du Moyen Âge. Le chaulage n'a été associé réellement à l'acidité du sol qu'au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle.

Pour comprendre l'acidité du sol et l'effet du chaulage sur le sol, la maîtrise de trois concepts est nécessaire : le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique. Les connaissances scientifiques sur ces thèmes ont profondément évolué en 300 ans. Et la représentation de ces concepts par les agronomes et les pédologues a aussi évolué. Par exemple, les cations échangeables ont été longtemps considérés comme des cations « basiques » ; cette appellation inappropriée perdure d'ailleurs encore (Lambers et Barrow, 2020). Revisiter cette histoire permet de comprendre une réalité qui se « voit » au champ et qui ne s'explique qu'à l'échelle nanométrique.

Ce texte est un condensé, un peu enrichi, de trois articles parus dans « Les Mots de l'Agronomie » (Julien *et al.*, 2022a, b et c). Le cas des sols très acides, des sols salés et des sols hydromorphes n'est pas abordé. L'histoire se limite à la France mais elle aurait pu être racontée pour bien d'autres pays du monde.

## 1. ACIDITÉ ET CHAULAGE DE L'ANTIQUITÉ ROMAINE AU MOYEN ÂGE

La notion d'acide, contrairement à celle de base, est connue de tous : nous savons reconnaître si un aliment a une saveur acide. Le mot acide vient du latin *acidus*, aigre, et le premier acide connu est le vinaigre. Jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle, son opposé est le terme alkali, de l'arabe *al-kali*, cendre de plantes.

Au VIII<sup>e</sup> siècle, Geber (Abu Musa Jâbir Ibn Hayyan Al-Sufi, 721-815), le plus célèbre alchimiste arabe, fut l'un des premiers à préparer et utiliser « l'huile de vitriol »<sup>2</sup> (l'acide sulfurique), « l'eau forte » (l'acide nitrique) et « l'eau régale », dénommée ainsi car elle avait pour propriété de dissoudre le « roi » des métaux, l'or, (mélange d'acides chlorhydrique et nitrique). Il savait préparer l'alkali végétal caustique (la potasse caustique) à partir des cendres et aussi la chaux par calcination du calcaire (Ouertatani et Dumon, 2007 ; Berthelot, 1893 ; Lory, 1983).

Dans l'antiquité romaine, Pline l'Ancien parle ainsi de la chaux : « les Grecs n'ont pas non plus omis ce procédé [...] Il convient de traiter avec soin de cet engrais qui enrichit la Gaule et la Grande-Bretagne [...] On y distingue deux propriétés : la marne

<sup>1</sup> Le chaulage est entendu dans cet article comme l'apport d'amendement basique au champ, quelle que soit la forme de l'amendement (chaux, calcaire ou marne).

<sup>2</sup> Pour les alchimistes qui cherchaient la pierre philosophale, VITRIOL signifie, dit-on, *Visita Interiora Terrae Rectificando Invenies Occultum Lapidem*, « visite l'intérieur de la terre et, en rectifiant, tu trouveras la pierre cachée ».

est rude ou grasse. L'emploi en est double : on s'en sert pour la production des céréales ou pour celle des fourrages » (Pline, vers 77, livre XVII, (IV), [1] et [2]).

## 2. ACIDITÉ ET CHAULAGE AUX XVII<sup>e</sup> ET XVIII<sup>e</sup> SIÈCLES

Pour les chimistes du XVII<sup>e</sup> siècle, « l'acidité d'une liqueur consiste dans des particules de sel pointues, lesquelles sont en agitation » et « l'alkali est une matière composée de parties roides et cassantes, dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées elles (se) brisent » (Lemery, 1675, pp. 17-18). Pour savoir si une solution ou une suspension est acide ou alcaline, les chimistes utilisent des indicateurs colorés, étudiés systématiquement par Boyle (1627-1691) (Massain, 1979, p. 84). Au XVIII<sup>e</sup> siècle, Rouelle introduit le terme de base : « Un sel est formé par l'union d'un acide et d'une substance quelconque qui lui sert de base » (Rouelle, 1754, pp. 573-574). Olivier de Serres considère que « la chaux neuve est de grande efficace pour telles choses, laquelle meslee avec quelques terriers, balieures, ou autres fumiers, & jettee au champ au commencement de l'Hyver, l'engraisse tres-bien : & selon son naturel chaud, tue les bestioles & les racines des herbes nuisantes » (Serres, 1600, p. 127). Plus tard, Duhamel du Monceau est « déterminé à détailler la culture des terres qui est pratiquée en Basse Normandie... pour donner une idée de la façon d'améliorer les terres au moyen de la chaux vive ; Cette pratique pourrait être avantageuse à ceux qui ayant des terres légères, se trouveraient dans une Province où le bois & la pierre à chaux ne sont pas rares » (Duhamel du Monceau, 1754, pp. 44-45).

## 3. FIN XVIII<sup>e</sup> - DÉBUT XIX<sup>e</sup>, LES CHIMISTES TENTENT DE DÉFINIR LES ACIDES, LES AGRONOMES MESURENT L'ACIDITÉ

À la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, pour les chimistes, « la définition de l'acide est, à vrai dire, la clé de la chimie... Ce sont les acides qui produisent les plus beaux phénomènes » (Guyton de Morveau, 1786, p. 27). Lavoisier pense que l'oxygène est à l'origine des propriétés des acides et des bases. C'est « le principe oxygène » : un acide = radical + oxygène, une base = métal + oxygène et un sel = base + acide (Lavoisier, 1778). Berthollet remet en question ce principe dès 1803 ; puis de nombreuses hypothèses furent formulées (Thénard et Gay-Lussac, 1809a et b ; Davy, 1815 ; Dulong, 1815). Enfin, Liebig propose que « la faculté d'une base de neutraliser un acide... dépend de son contenu en oxygène » (Liebig, 1837, p. 174) et que « la

**capacité de saturation d'un acide dépend de la quantité d'hydrogène qu'il contient** » (Liebig, 1838, p. 81 ; Ouertatani et Dumon, 2007).

Parallèlement, Volta invente en 1800 la pile qui porte son nom. Ce premier générateur électrique connaît un succès foudroyant et entraîne le développement de « l'électrochimie » (Petit, 2013, pp. 19-20). En 1811, Berzelius introduit le concept d'électropositivité, tendance d'un corps chimique à aller vers le pôle négatif, et de façon symétrique celui d'électronégativité. Estimant inadaptée la terminologie utilisée, Faraday « se propose désormais d'employer certains autres termes » (Faraday, 1834, p. 77). Il remplace le mot pôle par électrode et invente le terme électrolyte désignant le corps décomposé par le passage du courant. Puis, il crée les termes d'anode, cathode, ion, anion et cation (Faraday, 1834, pp. 78-79 ; Petit, 2013, pp. 92-95). Mais il faudra près d'un siècle pour définir précisément l'électricité, les ions, les acides et les bases.

Comme les chimistes, les agronomes estiment le caractère acide ou basique d'une solution grâce aux indicateurs colorés. L'Abbé Rozier décrit comment extraire les sels du sol et précise : « s'il est acide, si on le fait dissoudre dans une portion d'eau, et si on verse cette eau sur du sirop de violette..., la couleur violette de cette eau sirupeuse deviendra rouge. Si, au contraire, le sel est alcali, la couleur violette verdira. Mais si le sel est neutre, la couleur restera intacte » (Rozier, 1796, t. 9, p. 400). Thaer, le père de la théorie de l'humus, écrit que l'on « découvre l'acidité de l'humus en plongeant une bande de papier teint en bleu avec du tournesol, dans une pâte liquide faite avec la terre qu'on analyse et de l'eau. Si ce papier devient rouge, c'est signe qu'il y a de l'acide » (Thaer, 1812, t. 2, pp. 121-122 ; p. 127 de l'original allemand de 1810). Il parle des prairies qui sont qualifiées de « prairies aigres et acides avec des eaux acides et ferrugineuses » (Thaer, 1814, t. 3, pp. 233-234). Les agronomes commencent ainsi à employer les termes d'acide ou d'alcali.

## 4. 1840 – 1925, L'ÈRE DES STATIONS AGRONOMIQUES

Appelée ainsi par Pédro, c'est aussi l'ère du « règne sans partage de la chimie » (Pédro, 2005, p. 137).

### Découverte de l'échange de cations

En 1840, Liebig pose les bases de la théorie de la nutrition minérale des plantes.

En 1847, H. S. Thompson, un fermier du Yorkshire, fait les premières mesures quantitatives sur l'échange de cations dans les sols (Thompson, 1850). Il parle de ses résultats à Way, un jeune chimiste de la Royal Agricultural Society. Ce dernier réalise près d'une centaine de mesures sur des cylindres remplis de différents types de sol, en y ajoutant des solutions

de pratiquement tous les ions que l'on rencontre dans les sols (Way, 1850). Pour les anglophones, « Way, et pas Liebig, est le père de la chimie du sol » (revue historique de Thomas, 1977, p. 230). Way observe que les anions ne sont pas retenus par le sol. Pour les cations, il note deux cas, un avec échange et un autre avec seulement adsorption sans échange (Way, 1850, expériences 82 et 83, pp. 358-359), cas qui ne sera expliqué que beaucoup plus tard (Demolon, 1932, p. 216 ; Julien et al., 2022c). Deux des neuf règles établies par Way (1850) sont corrigées très tôt par Johnson (1859), un élève de Liebig (en 1853-1854), qui refait ses expériences et synthétise de nombreux travaux. Tout d'abord, l'échange est bien réversible (Johnson, 1859, p. 74). Ensuite, Way avait identifié l'argile comme le support de l'échange de cations. Johnson y ajoute la matière organique (Johnson, 1859, p. 85).

### Chaulage et propriétés des sols

D'après Thomas (1977, p. 231), « l'histoire de la recherche sur l'acidité du sol commence avec le livre *Elements for Agricultural Chemistry* de Davy (1813) ... car il contient une méthode d'analyse du CaCO<sub>3</sub> dans les sols. Ce livre est lu avec avidité par Ruffin, un jeune agriculteur américain ». Ruffin devient un adepte des apports de calcaire qu'il relie bien à l'acidité du sol : « l'augmentation de rendement n'est pas due à l'action directe de l'amendement calcaire mais simplement à l'élimination de l'acidité » (Ruffin, 1832, p. 94). Pour Truog (1938), Ruffin est le « père de la chimie du sol en Amérique ». En France, Gasparin (1843, p. 76) écrit que : « on ne peut nier le bon effet de la chaux sur les terrains qui recèlent un principe acide » (Gasparin, 1843, p. 76). Boussingault est plus précis : « La chaux est aussi nécessaire aux plantes que les autres alcalis ; de plus, elle neutralise les acides développés dans certains sols » (Boussingault, 1864, p. 170). Pour certains francophones, Boussingault est « le fondateur de la chimie agricole » (Boulaine, 1986, p. 1).

Certains agronomes préconisent le chaulage pour améliorer les propriétés physiques du sol. Ainsi, à partir de 1895, Gaillot, directeur de la Station agronomique de l'Aisne, réalise une carte des sols au 1/80 000<sup>e</sup>. La légende de la carte précise « les terres réclamant les amendements calcaires (marne) » (Julien, 2017, p. 145). En 1901, il écrit que « dans les limons des plateaux du Soissonnais, la marne exerce sur le sol une action physique extrêmement favorable » (Julien, 2017, p. 256). Garola, directeur de la Station agronomique de Chartres, observe que « le calcaire diminue notablement la plasticité des terres argileuses et leur ténacité. En facilitant l'écoulement des eaux, il accroît le réchauffement du sol et la faculté d'évaporation » (Garola, 1903, p. 31). Hall, directeur de la Station expérimentale de Rothamsted, note que « parmi toutes les méthodes d'amélioration du sol... il n'en est pas qui soit plus importante que le chaulage ». Il ajoute que « l'infiltration de l'eau est facilitée... Le chaulage facilite l'ascension capillaire de l'eau » (Hall, 1906, pp. 375-376).

## Échange de cations ou de « bases » ?

Les concepts de cation et de base n'ont aujourd'hui pas le même sens. La question mérite donc d'être posée de ce qu'a réellement découvert Way. Lorsque Way ajoute, par exemple, du sulfate d'ammoniaque (« sulfate of ammonia ») dans sa colonne de terre, il observe à la base de la colonne du sulfate de chaux (« sulphate of lime ») (Way, 1850, p. 330). Il en déduit que « le sel n'est pas absorbé en entier, mais seulement la base » (Way, 1850, p. 330). Way, un chimiste, sait qu'un sel résulte de la réaction entre un acide et une base. Seule la partie correspondant à la base a été absorbée, l'ammoniaque a remplacé la chaux. Au contraire, le sulfate, l'acide, n'a pas été retenu par le sol. Riche, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Paris, montre l'acidité ou la basicité des composants d'un sel : « en dirigeant un courant électrique à travers une dissolution de sulfate de soude... colorée en violet par l'infusion de chou rouge... on voit la teinte devenir rouge au pôle positif, ce qui montre qu'un acide s'y est porté, et cette teinte verdier au pôle négatif, ce qui indique en ce point la présence d'une base. Donc, dans un sel, l'élément électronégatif est l'acide » (Riche, 1876, pp. 13-15). Et l'élément électropositif, ici la soude, est une « base ». Way a donc découvert l'échange de bases et c'est tout à fait à propos que Johnson invente cette expression *échange de bases* (Johnson, 1859, p. 77 ; Thomas, 1977, p. 230). En 1877, Johnson devient directeur de la Station expérimentale agricole du Connecticut. Cependant Way se demande avec justesse « sous quelle forme la chaux doit-elle exister dans le sol pour jouer efficacement ce rôle. Est-ce du carbonate de chaux, ou de la chaux caustique ou quel autre composé de cette base ? » (Way, 1850, p. 330). Dans tout son texte, Way désigne ces molécules avec des termes courants et jamais avec les notations symboliques (Ca, K, CaCO<sub>3</sub> etc.) pourtant proposées par Berzelius dès 1813-1814 et rapidement utilisées par la communauté scientifique (Dehon et Snauwaert, 2018, p. 24). Il lui est ainsi très difficile d'imaginer cet « autre composé de cette base ».

Tous les agronomes de cette période parlent des bases, même s'il existe une interrogation sur leur forme, comme se le demande Way. Grandeau, créateur de la Station agronomique de l'Est, commentant la théorie minérale de Liebig, écrit : « il est certain que les bases alcalines (potasse, soude, chaux, magnésie) doivent... être nécessaires à la végétation » (Grandeau, 1879, p. 66). Garola explique que « les propriétés absorbantes du sol pour les bases des sels fertilisants des engrais sont bien l'apanage de l'argile et de l'humus » (Garola, 1903, p. 28). Hall rappelant les expériences de Way dit que si « on maintient en contact avec de la terre une solution de sulfate, de chlorure ou de nitrate d'ammoniaque, la base est absorbée, mais l'acide du sel reste dans la solution à l'état de combinaison avec la chaux » (Hall, 1906, p. 309). Dans sa thèse, Demolon, successeur de Gaillot à la Station agronomique de l'Aisne, parle de « la matière argileuse... qui donne avec les bases des complexes d'adsorption » (Demolon, 1926, p. 94).

En conclusion, les agronomes et les chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle sont donc d'accord sur le fait que ces molécules échangées, qu'ils n'appellent pas encore cations, sont des « bases ». Les chimistes ne savent pas décrire précisément ces molécules mais ils savent qu'elles ont une partie électropositive. Quant aux anions, pour Demolon, l'argile est « suspensoïde électronégatif » (Demolon, 1926, p. 94), mais ne porte pas encore de charges négatives. Ces points vont être remis en question et l'expérience de Riche, classique en électrochimie, ne sera correctement interprétée que beaucoup plus tard<sup>3</sup>.

## 5. LES DÉCOUVERTES FONDAMENTALES DES CHIMISTES : 1884-1924

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, Arrhenius pressent dans sa thèse que les sels solides cristallins se dissocient en particules chargées, les ions, lorsqu'ils sont dissous (Arrhenius, 1884). Dans une extension de sa thèse, Arrhenius explique l'acidité par la théorie de la dissociation électrolytique (Arrhenius, 1887) : « **un acide donne H<sup>+</sup>, une base OH<sup>-</sup>** ». « Cette théorie fut peut-être l'une des plus controversées de l'histoire de la chimie car aucune connaissance de la structure de l'atome ne pouvait (alors) venir étayer la différence entre atomes et ions monoatomiques » (Bardez, 2010, pp. 36-37). Un biochimiste, Sørensen (1909), mesure la concentration en H<sup>+</sup> d'une solution ou suspension aqueuse avec une électrode à hydrogène et une autre au calomel en référence ; il adopte une notation logarithmique p<sup>+</sup><sub>H</sub>. Clark propose la notation « pH » en 1920.

Pratiquement en même temps, les acides et les bases sont définis de deux façons qui ne se recoupent pas tout à fait : celles, identiques, de Brønsted (1923) et de Lowry (1923), « **un acide donne un ion H<sup>+</sup>, une base l'accepte** » et celle, différente, de Lewis (1923) (certains acides ou bases de Lewis ne le sont pas au sens de Brønsted et Lowry). La définition de Brønsted et de Lowry est bien adaptée à l'étude de l'acidité des sols. En 1924, Sørensen et Linderstrøm-Lang établissent que le pH est une mesure, non de la concentration, mais de l'activité de H<sup>+</sup>. L'activité ionique, définie par Lewis (1907, p. 262), rend compte des interactions entre ions en solution : c'est en quelque sorte la concentration efficace des ions.

Parallèlement, Nernst émet l'idée que les ions sont chargés électriquement. Il les note avec les signes « + » et « - » en exposant, K<sup>+</sup> ou Cl<sup>-</sup> (Nernst, 1889). J.J. Thompson découvre

3 « À l'électrode négative, il y a un dégagement d'hydrogène et une accumulation des ions Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> constitutifs de la soude, correspondant à l'observation d'alcali du côté négatif. À l'électrode positive un dégagement d'oxygène et une accumulation des ions H<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> constitutifs de l'acide sulfurique, correspondant à l'observation d'acide du côté positif » (Bardez, 2012, p. 25).

en 1897 l'existence des électrons. En 1911, Rutherford propose une structure de l'atome originale : un noyau très petit chargé positivement et un nuage d'électrons chargés négativement compensant la charge du noyau. Ce modèle continue d'évoluer de nos jours. Pour les chimistes, les ions sont dès lors expliqués : **un anion a gagné un (ou plusieurs) électron(s), un cation en a perdu.**

Enfin, l'attraction entre deux corps électriquement chargés est étudiée dès 1785 par Coulomb (1785a et 1785b). L'étude du voisinage d'une surface chargée dans une solution aqueuse concerne à la fois les physiciens, la variation du potentiel électrique, et les chimistes, l'état et la distribution des ions entre la surface et la solution. Le modèle initial de « la double-couche électrique » est établi par Helmholtz (1879), amélioré par Gouy (1910) et, indépendamment, par Chapman (1913), puis par Stern (1924).

## 6. 1925-2000 : DES CONCEPTS MAL MAÎTRISÉS PAR LES AGRONOMES ET LES PÉDOLOGUES

### « Bases échangeables » et « cations basiques »

Pour les chimistes, depuis Arrhenius (1887), l'acidité d'une solution est due aux ions  $H^+$ . Les acides, les bases et les ions étant définis, la représentation des cations par les agronomes aurait dû évoluer : un cation comme  $Ca^{2+}$  ne peut pas être une base, c'est-à-dire accepter un  $H^+$ . En 1927, Demolon est nommé à Versailles ; il dirige la Station Centrale d'Agronomie (créée en 1928) et prend en charge la revue *Annales agronomiques* dont il fonde la deuxième série en 1931. Il fonde l'AFES, l'Association Française pour l'étude du sol, en 1934. Dans son ouvrage de 1932, *La dynamique du sol*, Demolon note les ions comme Nernst  $Ca^{2+}$  ou  $K^+$ . Mais il emploie rarement le mot cation, préférant le mot « base ». Une des premières mentions du terme « cation basique » (base cation) est due à des pédologues américains (Custer, 1923, p. 61 ; Kirby, 1923, pp. 65-67 ; Sasser *et al.*, 1923, p. 78).

Dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, la présence d'aluminium dans les sols et son rôle dans l'acidité du sol sont mis en évidence (Veitch, 1904 ; Lacroix, 1913 ; Rice, 1916), comme son rôle dans la toxicité de certaines plantes (Miyake, 1916). Dans l'entre-deux guerres, les études sur l'aluminium vont beaucoup se développer (Ségalen, 1973, p. 84), en particulier avec Bradfield aux USA (Bradfield, 1923) et Kappen en Allemagne (Kappen, 1929). En France, Juste (1966) étudie la toxicité aluminique des sols des Landes.

Jusqu'à la fin du XX<sup>e</sup> siècle, deux types de cations échangeables se retrouvent dans quasiment toutes les publications sur le sol, scientifiques ou de vulgarisation :

a) Les cations échangeables « basiques », ou « bases échangeables »,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$ . Ces cations « alcalins » sont censés neutraliser les  $H^+$  (Bruckert et Rouiller, 1994, p. 514 ; Espiau, 1994, p. 500).

b) Les cations échangeables acides  $Al^{3+}$  et  $H^+$ , appelés « acidité d'échange », présents uniquement dans les sols acides (Espiau, 1994, p. 500).

Hall apparaît alors comme l'un des rares agronomes du XX<sup>e</sup> siècle à avoir compris Arrhenius : « il importe de bien se rendre compte que la chaux est nécessaire en tant que base et non en tant que composé du calcium » (Hall, 1906, p. 381).

### Émergence des concepts de « capacité d'échange » et de « taux de saturation »

Les pédologues américains cités précédemment suivent les recommandations du *Soil Survey Manual* mis à jour régulièrement. Ils déterminent une « capacité d'échange de cations » à pH 7,0 dans leurs études de sol et Custer utilise même le sigle CEC (Custer, 1923, p. 60 ; Kirby, 1923, p. 65 ; Sasser *et al.*, 1923, p. 77). Ils déterminent aussi un taux de saturation de la CEC et le pH du sol.

En 1925, en s'appuyant sur la théorie de la double-couche électrique, Hissink formule l'hypothèse que l'adsorption est due à « l'attraction chimique » entre les cations et les anions de l'argile et de l'humus (Hissink, 1925, pp. 553-554). Il prend pour exemple l'équilibre suivant :



Il explique que, si l'équilibre se déplace vers la droite, le sol devient « *less unsaturated*, donc moins acide » (Hissink, 1925, p. 553). Comme Demolon, il parle généralement des « bases échangeables » et très rarement de cation. On notera que, dans cet équilibre, Hissink utilise la double flèche (une convention de Vant'Hoff, 1884, p. 5), mais pas la notation des ions de Nernst (1889). Et il note le cation calcium  $Ca^{**}$ .

Sans parler de capacité d'échange de cations, Hissink définit « la quantité totale « T » de cations que le sol est potentiellement capable d'adsorber » (Hissink, 1925, p. 556). Il définit « S », la somme des bases échangeables « chaux, magnésie, potasse, soude et, quand elle est présente, l'ammoniaque » (Hissink, 1925, p. 554). S et T sont exprimés en « équivalents ».

Enfin, il définit le « taux de saturation du sol (V) », avec  $V = S/T$  en %. L'originalité d'Hissink est de noter une relation entre « V » et le pH du sol (Hissink, 1925, p. 556). À l'inverse des études de sol des pédologues américains lues par un public restreint, cet article d'Hissink va avoir un grand retentissement et le « **taux de saturation** » va être adopté dans le monde entier, avec des méthodes variées de mesure de « T ». Ce concept induit une explication erronée des variations de pH : ainsi, par exemple, Demolon explique que « l'acidification est liée à la désaturation

du complexe absorbant. L'action du chaulage réside dans le remplacement par Ca d'ions H de ce complexe » (Demolon, 1932, p. 227 ; Demolon, 1952, p. 318).

Le terme de taux de saturation par les bases provoque encore de nos jours « des confusions chez les étudiants, les professionnels et même les professeurs et les chercheurs en Science du sol » (Tiecher *et al.*, 2022).

La mesure du pH du sol devient très courante avec l'invention du pH-mètre en 1935, mesure effectuée en France dans une suspension sol/eau (voir § 8). Demolon a bien compris que le pH est une mesure « de la concentration en ion H » (Demolon, 1932, p. 182). Pour lui, « la notion de pH d'un sol ne comporte pas de signification physique précise » (Demolon, 1932, p. 189). En 1934, Demolon crée le Laboratoire des sols au CNRA<sup>4</sup> de Versailles, contribuant ainsi à promouvoir de « véritables travaux de recherches en laboratoire sur les sols » (Pédro, 2005, p. 138).

## 7. DEUX DÉCOUVERTES IGNORÉES DES AGRONOMES ET DES PÉDOLOGUES

### Rôle de la polarité des molécules d'eau

Demolon avait observé « qu'en remplaçant l'eau par un solvant organique comme le benzène, le xylol ou le chloroforme, l'absorption en volume est beaucoup moindre » et que dans une suspension eau/argile, « le liquide prend une certaine rigidité »

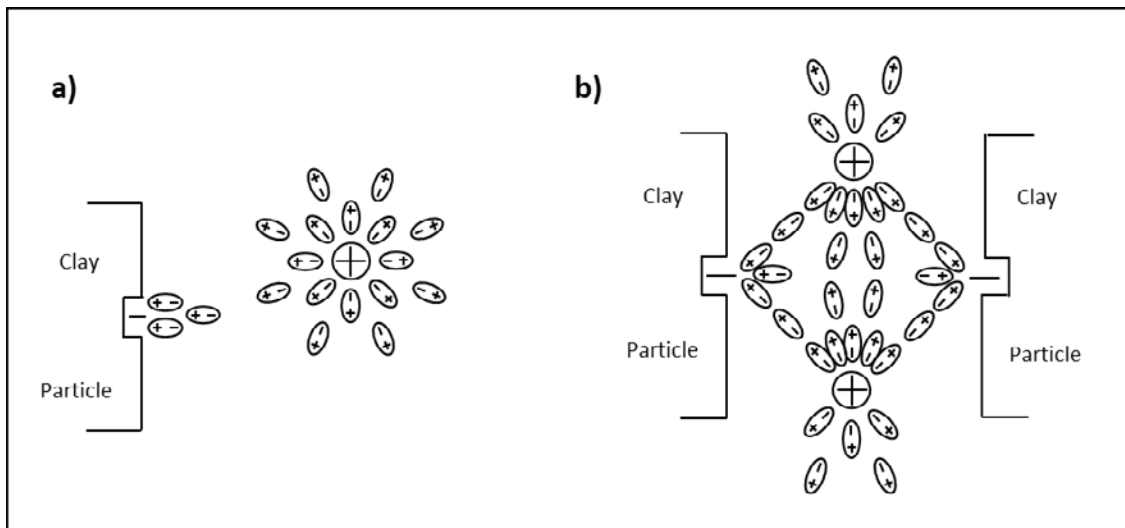
(Demolon, 1932, pp. 75-76). Russel s'intéresse à la formation et la stabilité des agrégats. Comme Demolon, il observe « une interaction entre l'argile et le liquide » si le liquide est « polaire », comme l'eau (Russel, 1934, p. 361). En s'appuyant, comme Hissink, sur la théorie de la double-couche, il explique que « chaque cation et particule (d'argile) est entouré par une enveloppe de molécules d'eau orientées » (*figure 1a*; Russel, 1934, p. 363).

C'est l'hydratation des ions, ou solvation, suggérée par Lewis (Lewis, 1916, p. 775) et expliquée par Pauling (1966, pp. 200-201) : l'hydratation des ions est la conséquence du caractère dipolaire de la molécule d'eau et de la valeur élevée de sa constante diélectrique. Russel ajoute : « il est raisonnable d'assumer qu'un certain nombre de cations vont partager leur enveloppe de molécules d'eau orientées avec deux particules d'argile » (*figure 1b*; Russel, 1934, p. 364).

Dans sa thèse sur la stabilité structurale, Hénin étudie lui aussi l'influence de différentes substances sur la stabilité structurale et observe également que « les corps n'agissent de façon nette que s'ils sont polaires » (Hénin, 1938, p. 23). Il reprend le schéma de Russel en oubliant les charges négatives de l'argile (Hénin, 1938, p. 52, figure 16). Mais il n'adopte pas les vues de Russel alors qu'il est convaincu que la stabilité structurale dépend « de la cohésion du sol et de son affinité pour l'eau » (Hénin, 1938, p. 65). En revanche, dans la dernière édition de *La Dynamique du sol*, Demolon reprend bien le schéma de Russel pour expliquer « l'imbibition de l'argile » par un liquide « s'il est polaire comme l'eau » (Demolon, 1952, p. 138). En 1945 Hénin succède

**Figure 1** : Représentation d'une particule d'argile ou d'un cation monovalent entouré par les molécules d'eau polaire, ☺ les dipôles (1a) et représentation des liaisons argile-cation-argile avec les dipôles (1b) (reprise exacte des schémas de Russel, 1934, p. 363).

**Figure 1**: Representation of a clay particle or a monovalent cation surrounded by polar water molecules, ☺ the dipoles (1a) and representation of clay-cation-clay bonds with dipoles (1b) (exact reworking of Russel's diagrams, 1934, p. 363).



à Demolon à la tête du Laboratoire des sols de Versailles. Hénin met à profit cette différence de comportement du sol avec les liquides polaires ou non dans ses tests de stabilité structurale (Hénin *et al.*, 1958).

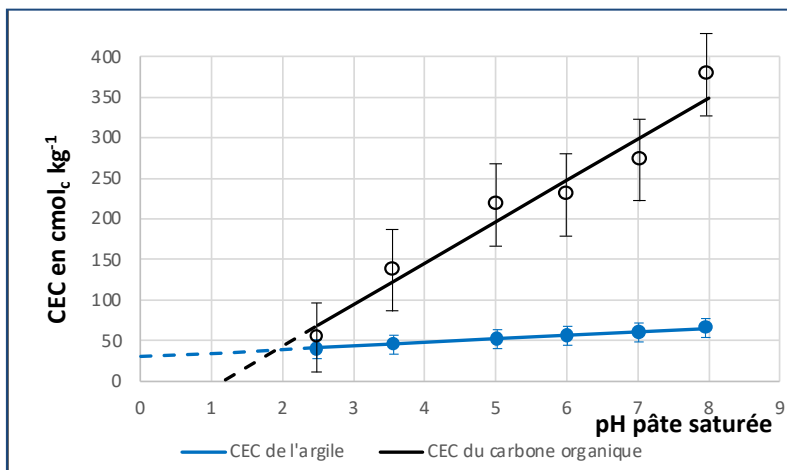
## Variation de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction du pH

Dans sa revue historique, Sparks (2006, p. 14) écrit : « Mattson a émis l'idée pionnière que... la CEC peut varier avec le pH » (Mattson, 1931, tableaux 67-71). Dans sa synthèse sur la CEC, Ruellan présente comment Hosking (Hosking, 1948a) étudie l'effet du pH sur la CEC grâce à « des solutions d'acétate d'ammonium ajustées à des pH allant de 5 à 10 » (Ruellan, 1958, p. 17; Ruellan et Delétang, 1967, p. 20<sup>5</sup>). Hosking est le premier à montrer clairement cet effet sur « 29 sols et 17 fractions colloïdales issues de ces sols ». Hosking parle de « Capacité d'échange de cations », et non de « bases », et il « suggère de réserver cette expression à la mesure de la CEC au pH du sol dans son état naturel » (Hosking, 1948a, p. 36). Il propose aussi de déterminer « la capacité d'échange de cations maximum » à pH 9 pour pouvoir calculer la variation de la CEC en fonction du pH. Dans une deuxième partie (Hosking, 1948b), il traite des contributions à la CEC de l'argile, du limon, du sable et de la MO. Ces articles de Hosking ne seront plus jamais cités.

En 1949, Schofield étudie la variation de la charge de matériaux argileux avec une méthode analogue à celle de Hosking (1948a) mais au chlorure d'ammonium (Schofield, 1949, p. 3),

**Figure 2 :** Variation de la CEC de l'argile et du carbone organique en fonction du pH (d'après Helling *et al.*, 1964, p 519). Note : pâte saturée = échantillon de sol saturé en eau.

**Figure 2:** Variation of the CEC of clay and organic carbon as a function of pH (from Helling *et al.*, 1964, p 519). Note: saturated paste = soil sample saturated with water.



<sup>5</sup> Un décalage dans les références de Ruellan 1958 fait que Ruellan et Delétang (1967) attribuent cette découverte à Chaminade (1944).

méthode dite de Schofield (Sposito, 1984, p. 36). Schofield vérifie l'existence de charges négatives « permanentes liées aux substitutions isomorphiques » de l'argile et l'apparition « de charges négatives par perte de protons » quand le pH augmente, charges liées « aux bordures des feuillets » (Schofield, 1949, p. 7). Comme Mattson (1931, tableaux 67-71), il montre l'apparition de charges positives aux bas pH (capacité d'échange d'anions). En 1964, Helling *et al.* montrent d'une façon très claire l'évolution avec le pH des charges liées à l'argile et au carbone organique (figure 2).

Il est ainsi établi assez tôt que la CEC est constituée de deux types de charges : les charges permanentes, indépendantes du pH, situées sur les surfaces basales des argiles, et les charges variables, dépendantes du pH, situées sur les bordures des feuillets d'argile, sur des particules d'oxy-hydroxydes et sur la MO. De très nombreux travaux montrent, comme Helling *et al.* (1964), que les charges variables évoluent d'une façon à peu près linéaire avec le pH du sol (en France, Rouiller *et al.*, 1980). À la fin des années 1970, l'expression « CEC effective » devient courante pour qualifier la CEC au pH du sol (Lopez, 1977; Brown et Hutchinson, 1979).

Mais, jusqu'à la fin du XX<sup>e</sup> siècle, les agronomes et les pédologues français ne s'approprient pas cette notion de CEC variant avec le pH du sol et ils restent sur la conception de Demolon : « la capacité de saturation apparaît comme une grandeur constante » (Demolon, 1932, p. 217). Elle « représente théoriquement la somme bases échangeables + H échangeable » et se détermine à un pH neutre (Demolon, 1932,

pp. 224-225). La figure 3 (Demolon, 1952, p. 132) explique bien cette vision. Il reprend un graphique de Bastisse (1947, p. 452), avec à l'origine six suspensions de sols. L'apport d'ions baryum Ba<sup>2+</sup> provoque le remplacement des H<sup>+</sup> et entraîne ainsi l'augmentation du pH. Les ions Ba<sup>2+</sup> saturent progressivement la « capacité de saturation », la CEC à pH 7, et la dépassent, pouvant atteindre des pH proches de 10.

Cette idée de CEC constante va être renforcée chez les agronomes et les scientifiques du sol par la mesure de la CEC avec la méthode Metson (1956) à pH 7. Cette méthode, « choisie sur le plan international dans le but d'homogénéiser les résultats utilisés pour la classification des sols » (Pansu et Gautheyrou, 2003, p. 710), est devenue « un standard largement utilisé » dans le monde (Sparks, 2006, p. 315). Lors d'un colloque sur la CEC réunissant près de 150 agronomes et chercheurs (Amiet, 1987), Bourrié et



Aurousseau (1987, p. 159) rappellent pourtant que « l'acidification des sols se manifeste par une baisse du pH et... par une baisse des charges variables qui se traduit sur le plan analytique par une diminution de la Capacité d'Echange Cationique effective du sol (T) ». Et, lors de ce colloque, il n'est pas fait état de la CEC effective et de la méthode à la cobaltihexammine au pH du sol, mise au point dix ans auparavant par Orsini et Rémy (1976). En 25 ans, cette méthode a été peu utilisée par des chercheurs français (Fallavier et Olivin, 1988 ; Henry, 1997).

## 8. AUJOURD'HUI, DÉFINITIONS ET MÉTHODES D'ANALYSES

Le pH est une grandeur caractéristique de solutions telles que les solutions aqueuses susceptibles de donner des protons H<sup>+</sup>. Il constitue une mesure de la concentration « efficace » des ions H<sup>+</sup>, leur « activité ». **Le pH du sol** est une détermination conventionnelle bien différente du pH de la solution du sol. Il est mesuré dans une suspension : le sol broyé est mélangé à de l'eau comme en France ou à une solution de CaCl<sub>2</sub> 0,01M (ISO 10390, 2005) . La méthode au CaCl<sub>2</sub> donne en moyenne un résultat inférieur de 0,2 à 0,5 unité pH. Les deux méthodes sont fortement corrélées (Conyers et Davey, 1988 ; Essington, 2004, p. 476). Pour choisir entre les deux méthodes, l'important est la qualité du référentiel agronomique associé.

**La capacité d'échange cationique**, CEC, est la quantité totale de charges négatives du sol situées principalement sur la matière organique et les minéraux argileux. Sur ces sites négatifs s'adsorbent des cations. La méthode Metson tamponnée à pH 7 est très utilisée par les agronomes de terrain. Deux méthodes au pH du sol existent : la méthode à la cobaltihexammine au pH du

sol utilisée par les chercheurs français et la méthode au BaCl<sub>2</sub> (Gillman, 1979). Ces deux méthodes au pH du sol sont fortement corrélées (Ciesielski *et al.*, 1997).

Dans le sol, la plupart des ions chargés positivement, les cations, sont adsorbés sur les charges négatives (la CEC). Les autres sont dans la solution du sol, en équilibre avec ceux adsorbés. L'échange est continu entre ces deux compartiments : **les cations sont dits échangeables**. Ils sont analysés avec des méthodes dépendant directement de la méthode de détermination de la CEC.

Pour plus de précisions historiques et techniques sur les méthodes d'analyses, le lecteur peut consulter Pansu et Gautheyrou (2003).

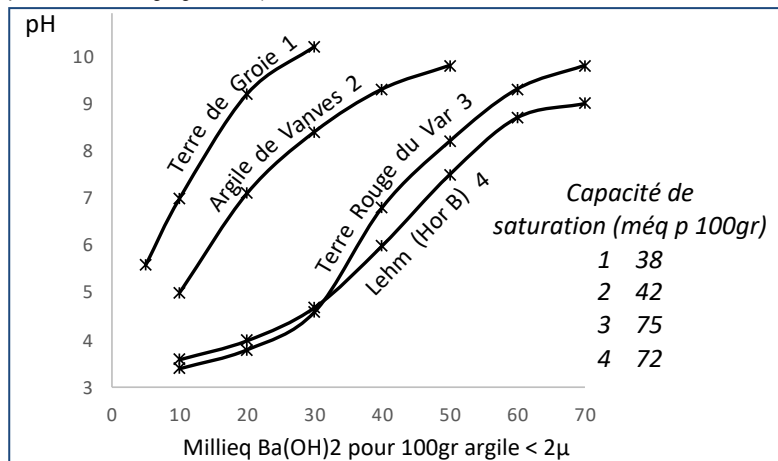
## 9. LE POINT SCIENTIFIQUE SUR LES DIFFÉRENTS CONCEPTS

À partir de 1995, le Groupe Chaulage du Comifer<sup>6</sup> peine à corriger ces idées fausses de cations « basiques », de CEC « constante », de « taux de saturation » et de H<sup>+</sup> « échangeable ». À son initiative, une séance de l'Académie d'agriculture de France est organisée par Tessier (Tessier *et al.*, 1999), ancien directeur du Laboratoire de Science du sol de Versailles issu du Laboratoire des sols de Demolon. Puis Tessier organise un colloque consacré à l'acidification des sols (Tessier *et al.*, 2001). Le concept clé du Groupe Chaulage est la **CEC effective qui varie avec le pH**. La modification de l'état des charges variables des constituants du sol est due aux réactions de protonation et déprotonation et elle est intimement liée au pH du sol (Sposito, 1984, p. 79 ; Sposito, 1989, pp. 136-137 ; schémas de Julien *et al.*, 2022c, figures 3 et 4). Demolon avait observé que, par

rapport aux autres cations échangeables, les ions H<sup>+</sup> « sont toutefois plus énergiquement fixés et par conséquent plus difficiles à remplacer » (Demolon, 1932, p. 188). Lors de la **protonation**, l'ion H<sup>+</sup> est effectivement attaché par une liaison très solide aux sites de surface. D'une force de plusieurs centaines de kJ.mol<sup>-1</sup>, cette liaison dite covalente est caractérisée par un partage d'électrons entre les deux atomes. Lewis en eut le premier l'idée (Lewis, 1916). La réaction de **déprotonation** est bien illustrée par la figure 3 : la base forte apportée, OH<sup>-</sup>, sous la forme ici de Ba(OH)<sub>2</sub>, neutralise des H<sup>+</sup>, transformant un site acide (AH) en un site négatif basique (A). La diminution du nombre

**Figure 3 :** Électrotitrimétrie des argiles (reprise exacte du schéma de Demolon, 1952, p. 132, y compris le titre de la figure).

**Figure 3:** *Electrotitrimetry of clays* (exact reworking of Demolon's diagram, 1952, p. 132, including figure title).



<sup>6</sup> Comité français pour la fertilisation raisonnée.

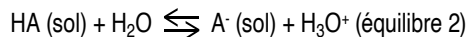
Ce groupe était composé d'agronomes de terrain, en particulier de Kockmann et de Fabre dont il sera question plus loin.

de sites acides et l'augmentation du nombre de sites basiques entraînent une augmentation du pH et, bien sûr, de la CEC effective.

Comme le suggère la *figure 2*, une relation linéaire peut être établie entre la CEC effective et le pH du sol et les teneurs en argile et en matière organique (MO) (Bortoluzzi *et al.*, 2005). La *figure 4* illustre le principe de cette modélisation qui utilise le concept des points de charge nulle (Parks et De Bruyn, 1962; Sposito, 1984; Pansu et Gautheyrou, 2003, pp. 643-647).

Ruellan et Delétang (1967, p. 47) remarquaient que l'acidité d'un sol apparaît comme « une donnée qui est encore bien mal définie ». L'acidité se définissant comme l'aptitude à donner des H<sup>+</sup>, ils ne comprennent donc pas bien d'où viennent les H<sup>+</sup>. Trente ans plus tard, dans l'ouvrage de référence en Science du sol (Bonneau et Souchier, 1994), Bruckert et Rouiller n'expliquent pas vraiment bien le pH du sol. Si pour eux, les éléments acides du sol sont bien identifiés, les éléments basiques du sol sont, à côté des carbonates, « les cations alcalins et alcalino-terreux » (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) (Bruckert et Rouiller, 1994, p. 514). La basicité du sol, l'aptitude à accepter des H<sup>+</sup>, n'est donc pas comprise.

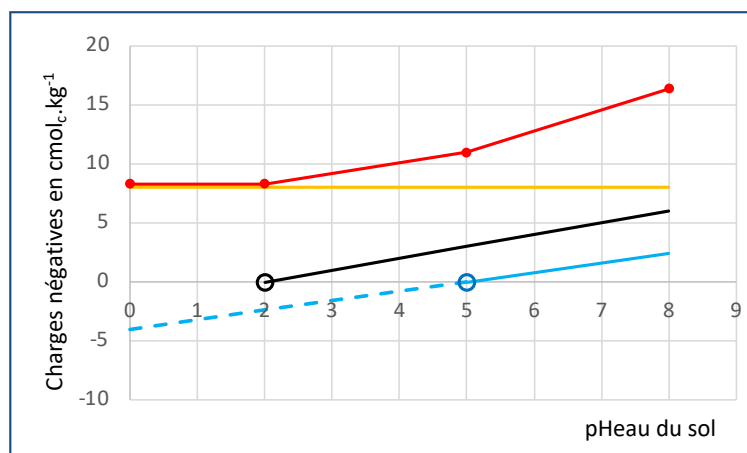
L'équilibre 2 traduit bien la définition des acides et des bases de Brønsted et Lowry :



**Le pH du sol**, la concentration en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, résulte de l'équilibre entre les sites acides « HA » et les sites basiques « A<sup>-</sup> » du sol. Par définition, un site acide « HA » est un site capable

**Figure 4** : Modélisation de la CEC en fonction du pH du sol (sol avec 200 g.kg<sup>-1</sup> d'argile et 10 g.kg<sup>-1</sup> de carbone organique). CEC effective —, charges permanentes de l'argile —, charges négatives de l'argile —, charges positives de l'argile - - -, charges négatives de la MO —, points de charge nulle de l'argile ○ et de la MO ○.

**Figure 4**: Modeling of CEC as a function of soil pH (soil with 200 g.kg<sup>-1</sup> of clay and 10 g.kg<sup>-1</sup> of organic carbon). Effective CEC —, clay permanent charges —, clay negative charges —, clay positive charges - - -, OM negative charges —, clay ○ and OM ○ zero charge points.



de donner un proton, devenant ainsi un site basique « A<sup>-</sup> » capable d'accepter un proton. C'est la raison pour laquelle ces sites sont dits à charge variable. Pour un sol donné, le nombre de ces sites est fixe. De ces remarques, se déduit une conséquence importante proposée par Charlet (2001), **le pH du sol est contrôlé par l'état des sites à charges variables**, en particulier pour des pHeau compris entre 5 et 7,5 (*figure 5*). On ajoutera que ces sites sont situés sur des constituants solides du sol très variés et que leurs constantes de dissociation, les pKa<sup>7</sup>, couvrent une large gamme de pH, de 1 à 10.

Quant à Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>, **les cations échangeables sont des acides très faibles** qui ne jouent donc pas sur le pH. L'hydratation des ions, cations ou anions, est bien expliquée par Sposito (1984, chapitre 2).

**Les ions échangeables de l'aluminium** ont tous des propriétés acides. Certains sont amphotères et, paradoxalement, ils ont donc aussi des propriétés basiques. Le rôle des ions de l'aluminium, et du fer d'ailleurs, sur le pH du sol est très important dans les sols acides et dépasse le cadre de cet article (voir Sposito, 1989, pp. 215-218; McBride, 1994, chapitre 5; Essington, 2004, chapitre 10; Bourrié et Trolard, 2018, pp. 19-26).

Enfin, **l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** est aussi un acide et est échangeable. Il devrait être beaucoup plus souvent analysé, en particulier dans les sols acides.

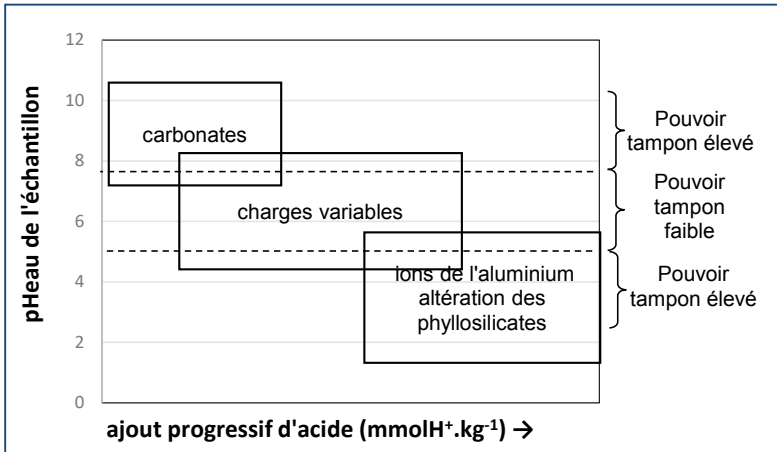
À propos des **H<sup>+</sup> échangeables**, Demolon écrivait « qu'au point de pH 7,07 les sols renferment encore une quantité importante d'ion H sous forme échangeable et pouvant atteindre 50 p. 100 de la totalité (Hissink) » (Demolon, 1932, p. 187).

Contrairement à l'avis de Demolon et à l'image classique du complexe adsorbant (Soltner, 2003, p. 92; Wendling *et al.*, 2020, pp. 2-3; Wikipédia 2022), **pour un pHeau du sol supérieur à 4,5, il n'y a pratiquement pas de H<sup>+</sup> échangeables** : ils font partie des surfaces, protonant des sites basiques (Sposito, 1989, p. 135). Ces H<sup>+</sup> échangeables sont importants dans les processus d'altération de la roche-mère et de transformation des minéraux argileux (Sposito, 1989, pp. 99-101; Essington, 2004, chapitre 3; Bourrié et Trolard, 2018, pp. 9-10).

Enfin, le « taux de saturation » de la CEC Metson est un artefact analytique. **La CEC effective est toujours saturée** car le sol est localement électriquement neutre : saturée par les 4 cations échangeables pour un pHeau supérieur à 5,8 et, en dessous de 5,8, saturée par d'autant plus d'ions aluminium remplaçant les cations échangeables que le pH baisse (*figure 6*). Le taux de saturation

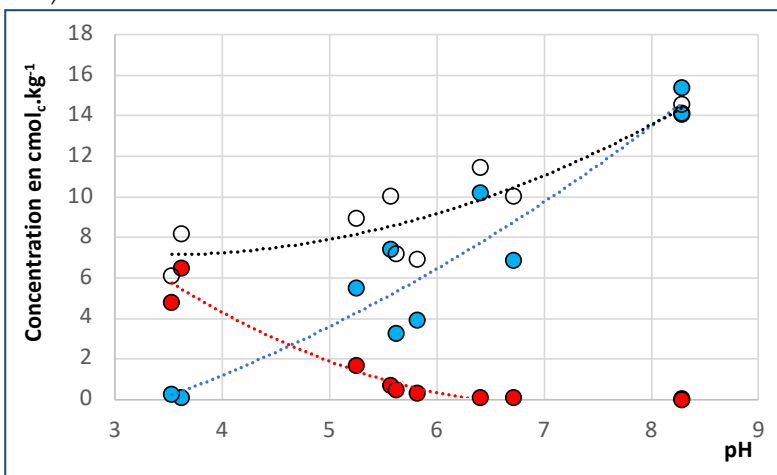
<sup>7</sup> pH pour lequel les concentrations en acide (AH) et en base (A<sup>-</sup>) sont égales.

**Figure 5 :** Courbe schématique de titration d'un échantillon de sol calcaire et les différents pouvoirs tampons (d'après McBride, 1994, p. 187 ; Julien *et al.*, 2022a).  
**Figure 5:** Schematic titration curve of a limestone soil sample and the different buffering powers (from McBride, 1994, p. 187; Julien *et al.*, 2022a).



**Figure 6 :** Principales caractéristiques de 10 des 42 parcelles de l'essai de Versailles. CEC effective ○, calcium échangeable ●, aluminium échangeable ● (van Oort *et al.*, 2022).

**Figure 6:** Main characteristics of 10 of the 42 plots in the Versailles trial. Effective CEC ○, exchangeable calcium ●, exchangeable aluminium ● (van Oort *et al.*, 2022).



de la CEC Metson est très utilisé par les agronomes français pour calculer le « besoin en bases » (Fabre *et al.*, 2009, p. 55). Quelques auteurs ont proposé des modifications au terme taux de saturation, ou *base saturation* en anglais, depuis Binkley (1987) à Tiecher *et al.* (2022).

Le Groupe Chaulage a réalisé une synthèse claire de ces points et des conséquences pratiques au champ (Fabre *et al.*, 2009)

## 10. COMPRÉHENSION DE L'EFFET DU CHAULAGE SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS DU SOL

Aujourd'hui, pour la plupart des agronomes, « les enjeux les plus importants du chaulage sont liés à la maîtrise de la toxicité aluminique » (Bouthier et Castillon, 2001) en France mais aussi à l'étranger (McBride, 1994, p. 183). C'est l'aspect « chimique » du chaulage. Des agronomes de terrain montrent que le chaulage en limons battants hydromorphes permet de limiter l'apparition des croûtes de battance et la prise en masse, et d'améliorer la vitesse d'infiltration de l'eau (Kockmann et Fabre, 1989; Fabre et Kockmann, 2002). Ils retrouvent ainsi les observations de Garola (1903) et de Hall (1906) relatives à l'eau dans le sol.

En 1999, Tessier pense à l'extraordinaire diversité des propriétés physicochimiques des sols des 42 parcelles de l'essai de Versailles (figure 6) pour étudier l'effet de l'acidification ou du chaulage sur le sol. Ce dispositif a été créé par Demolon en 1929 pour étudier l'impact d'apports prolongés de différents engrais et amendements sur un sol limoneux en l'absence de végétation (Burgevin et Hénin, 1939). Récemment, plusieurs articles ont exploité la collection historique de ce dispositif, unique au monde de par son objet et sa longévité (van Oort *et al.*, 2016, 2017, 2020a, 2020b, 2022). En utilisant des échantillons des parcelles de cet essai et grâce à un dispositif inventé par Tessier, Pernes-Debuysier et Tessier (2004) montrent l'effet de la CEC effective sur l'affinité pour l'eau du sol. Avec des méthodes différentes, Diehl *et al.* (2010) étudiant l'hydrophobicité du sol trouvent le même type de relation. Après Russel (1934) et Demolon (1952), Julien et Tessier (2021) reprenant les

données de Pernes-Debuysier et Tessier (2004) expliquent cet effet de la CEC effective par la polarité des molécules d'eau : l'augmentation du pH, de la CEC effective et des cations adsorbés induit une augmentation de l'eau adsorbée (50 à 100 molécules d'eau en plus pour une charge négative en plus selon les cations adsorbés). Les forces en jeu sont celles de van der Waals, ainsi nommées car van der Waals fut le premier à étudier leurs effets (van der Waals, 1873). Diehl (2013) formule une explication sensiblement différente de l'affinité pour l'eau du sol.

En distinguant dans les résultats du test de l'affinité pour l'eau la vitesse d'humectation et la quantité totale d'eau retenue, Julien et Tessier (2021) montrent l'effet des cations monovalents qui diminuent la vitesse et augmentent la quantité d'eau. Julien et Tessier confortent ainsi les observations de Bresson et Boiffin (1990) sur le développement des croûtes de battance par une explication mécaniste (Julien et Tessier, 2021, p. 171-174). Cet effet intervient pour des teneurs plus faibles que celles habituellement retenues (Oster et Sposito, 1980).

Russel explique aussi que si « la concentration en cations augmente... en conséquence, la cohésion des particules d'argile, c'est-à-dire la solidité des agrégats, augmente » (Russel, 1934, p. 364). Demolon avait noté que « dans les sols agricoles, l'argile est à l'état floculé grâce au calcium [...] L'un des buts principaux du chaulage est de provoquer la coagulation » (Demolon, 1932, p. 75). Hénin résume bien Russel en notant « l'influence de la capacité d'échange de base sur la cohésion » (Hénin, 1938, p. 51). Tous les trois sont en fait d'accord : l'augmentation de la CEC effective et du  $\text{Ca}^{2+}$  améliore la stabilité des agrégats. Pernes-Debuyser et Tessier (2004) et Fajardo *et al.* (2016) arrivent à la même conclusion.

Demolon, Russel et Hénin ont observé une différence de comportement de l'argile avec un liquide selon qu'il est polaire ou non (§ 7). Le schéma de Russel suggère aussi ce rôle de l'eau. Ngouana-Wakou a modélisé les liaisons argile-eau-cation-eau-argile des surfaces basales des argiles, celles de la *figure 1b* de Russel (Ngouana-Wakou, 2014). La force de ces liaisons varie de 50 à 100  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , plus forte pour les cations bivalents que pour les monovalents, et d'autant plus forte que la teneur en eau est faible (Ngouana-Wakou, 2014, p. 125 et 127). Les forces prises en compte sont celles de Coulomb entre les anions et les cations et les forces de van der Waals dues à la polarité des molécules d'eau. Les forces de van der Waals sont très faibles, quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Analysant ces résultats de Ngouana-Wakou, Julien et Tessier (2021) suggèrent d'expliquer l'amélioration de la stabilité structurale **à la fois** par les forces de Coulomb liées à l'augmentation de la CEC et des cations, l'hydratation des ions **et** les forces de van der Waals. L'eau est ainsi une colle particulière d'autant plus efficace qu'il y en a moins.

## CONCLUSION

Quelques faits, dates et noms sont à retenir. Les chimistes ne commencent à vraiment étudier les acides et les bases qu'avec Lavoisier (1778). Et il leur a fallu 150 ans, 1925, pour définir la dizaine de concepts évoqués dans cet article, dont les cations et les anions, et les acides et les bases. Nous retiendrons le nom d'un remarquable chimiste, Lewis, qui a reçu les plus hautes distinctions, à l'exception du prix Nobel, cité dans cet article pour quatre de ses découvertes. Du côté des spécialistes de Science du sol, on retiendra Way et sa centaine d'essais sur l'échange

d'ions (1850) et Hissink dont l'article de 1925 va populariser le concept de capacité d'échange et, malheureusement, celui de taux de saturation. Enfin dans les années 1980, Sposito, un professeur et chercheur lui aussi remarquable (Charlet *et al.*, 2016), fait la synthèse opérationnelle de tous ces concepts. Du côté des agronomes français, au XVI<sup>e</sup> siècle, Olivier de Serres, considéré comme le père de l'agronomie française, rend compte de l'intérêt du chaulage. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, Garola observe entre autres que le chaulage améliore l'infiltration de l'eau dans le sol. Dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, Demolon est un agronome tout aussi remarquable, promoteur d'une véritable science du sol en France (Pédro, 2005). Il a été notre guide pour comprendre les concepts liés aux cations basiques. Enfin, en 1989, deux agronomes de terrain, Kockmann et Fabre, vérifient les observations de Garola et ajoutent que la sensibilité à la battance diminue en chaulant certains sols. Quant aux agriculteurs, ils pratiquent le chaulage depuis plus de 2000 ans comme l'a observé Plin. Kockmann et Fabre relancent en 1995 le Groupe Chaulage du Comifer. Ce groupe est à l'origine de la révision de la représentation des cations basiques et de la CEC en France, une initiative qui, à notre connaissance, n'a pas d'équivalent dans le monde.

Du point de vue de l'histoire des concepts étudiés, pendant tout le XIX<sup>e</sup> siècle, les chimistes et les agronomes considèrent les bases en tant que corps composés neutres (chaux, soude, potasse, magnésie) et pas les cations et anions constitutifs. Parallèlement, des chimistes et des agronomes mettent en évidence l'échange de bases. Puis, au début du XX<sup>e</sup> siècle, les chimistes mettent en évidence que les bases sont constituées de divers cations et d'un même anion,  $\text{OH}^-$ , qui en fait est la « base ». La confusion s'introduit alors entre échange de bases et échange de cations et de trop nombreux agronomes et pédologues en déduisent alors à tort que certains cations sont des bases. Le point étonnant est que cette idée de « base » a perduré très longtemps, jusqu'à la fin du XX<sup>e</sup> siècle en France, comme dans de nombreux pays. À notre connaissance, durant le XX<sup>e</sup> siècle, cette idée fautive n'a été relevée qu'une fois dans une grande revue scientifique (et par un forestier, Binkley, 1987). La première conséquence de cette idée fautive, aggravée par l'utilisation de la CEC Metson et du taux de saturation, a été de ne pas « voir » que la CEC variait avec le pH. Et, surtout, les spécialistes de Science du sol n'ont pas pu expliquer aux agronomes que **le pH du sol est contrôlé par l'état des sites à charges variables**, en particulier dans la gamme de pHeau de 5 à 7,5. Et les variations considérables des propriétés des matières organiques des sols en fonction du pH ont été négligées.

La deuxième conséquence est associée à la nature polaire des molécules d'eau et à l'hydratation des ions pourtant bien étudiée en France (par exemple Calvet, 1971 ; Prost, 1975 ; Fripiat *et al.*, 1982). En oubliant cette propriété, les agronomes n'ont pas pu expliquer les effets du chaulage sur certaines propriétés du sol, effets observés par des générations d'agronomes, Olivier de

Serres, Duhamel du Monceau, Gasparin, Gaillot, Garola, Hall, Demolon, Hénin, Kockmann, Fabre, Bresson et Boiffin. Ces effets, rapidement abordés, concernent l'affinité pour l'eau et la stabilité structurale sol. Il est à souhaiter que les chercheurs utilisent plus et normalisent le dispositif inventé par Tessier pour mesurer l'affinité pour l'eau du sol. La mesure directe des forces de liaisons des sites à charges variables, très difficilement modélisables, pourrait être testée sur l'essai des 42 parcelles de Versailles (Julien et Tessier, 2021, p. 176).

Les sociologues nous apprennent combien nous sommes dépendants de notre représentation de la réalité. Cette histoire en donne plusieurs exemples. En particulier la *figure 3* illustre comment la représentation d'un cation, basique ou non, par un scientifique peut conduire à deux interprétations bien différentes d'une même expérience (§ 7 et § 9). De son côté, le philosophe Condillac (1714-1780) écrit que « créer une science n'est donc autre chose que faire une langue » (Condillac, 1877, p. 152). Cet article montre pourquoi, avec une langue mal maîtrisée pour trois concepts fondamentaux, la Science du sol n'a pas progressé comme elle aurait dû.

Le pH du sol est un outil de diagnostic très utilisé par les agronomes. De cette histoire, l'agronome doit retenir deux enseignements. Premièrement, lorsqu'il trouve une relation entre le pH du sol et une propriété de l'écosystème, il ne doit pas oublier d'émettre l'hypothèse d'une explication physique liée à la CEC effective et aux cations comme  $\text{Ca}^{2+}$  qui augmentent avec le pH (par exemple, Rowley *et al.*, 2018; Dequiedt *et al.*, 2020). Deuxièmement, en raison du rôle prépondérant de la MO et du pH du sol sur la CEC effective (*figure 4*), une gestion intelligente de ces deux facteurs doit lui permettre d'optimiser le fonctionnement du sol, tant du point de vue des cycles biogéochimiques que des propriétés physiques et mécaniques. Enfin, à l'occasion du centenaire de la définition des acides et des bases par Brønsted, Lowry et Lewis (1923), l'AFES, l'Association française pour l'étude des sols, devrait faire une communication pour que ne soit plus employé le terme cation basique. L'AFES pourrait proposer ensuite à l'UISS, l'Union internationale de science du sol, de remplacer le terme taux de saturation, *base saturation* en anglais, avec comme objectif de le faire pour le centenaire de l'article de Hissink (2025).

## REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Jacques Ranger et deux relecteurs anonymes pour leurs remarques constructives ayant permis d'améliorer sensiblement cet article. Un grand merci à tous ceux qui nous ont aidés dans les recherches bibliographiques, Élisabeth Bardez, Emile Choné, Alain Dumon, Sylvie Mollon, Christian Mougin, Nathalie Pothier et Danilo Rheinheimer Dos Santos. Enfin merci à Anne Richer de Forges et Florence Héliès pour les ultimes corrections et suggestions.

## BIBLIOGRAPHIE

- Amiet Y. (1987). Capacité d'échange cationique et fertilisation des sols agricoles. AFES, Caen, 280 p.
- Arrhenius S. (1884). *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*, thèse de doctorat, Stockholm, maison d'édition royale, P. A. Norstedt & Söner, 155 p.
- Arrhenius S. (1887). Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift Phys. Chem.*, 1.
- Bardez E. (2010). Il y a 100 ans... naissait le pH. *L'actualité chimique*, n° 340, 35-41.
- Bardez E. (2012). L'acido-basicité. *Bulletin de la Sabix. N°50 Chimie et révolutions*, 15-29.
- Bastisse E. (1947). Détermination du type minéralogique des argiles. *Ann. Agron.*, t. XVII, 398-454.
- Berthelot M., (1893). *La chimie au Moyen Âge*, 481p. Tome III, *L'alchimie arabe*, avec la collaboration de M.O. Houdas. *L'œuvre de Djâber*, 126-224. [https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5448201n/f9.item.r=Marcellein+Bert helot+La+Chimie+au+Moyen+Âge.langFR](https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5448201n/f9.item.r=Marcellein+Bert%20helot+La+Chimie+au+Moyen+Âge.langFR).
- Berthollet C.L. (1803). *Essai de statique chimique*. Première partie. Paris, 543 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k15177111>.
- Berzelius J.J. (1811). Essai sur la nomenclature chimique. *Journal de physique de chimie et d'histoire naturelle*, vol.73, 253-286.
- Berzelius J.J. (1813-1814). Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on Some Circumstances Relating to Them: Together with a Short and Easy Method of Expressing Them. *Annals of philosophy*, n° 2, p. 443-454.
- Binkley D. (1987). Use of the Terms "Base Cation" and "Base Saturation" Should be Discouraged. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 51, 1089-1090.
- Bonneau M., Souchier P. (1994). *Pédologie, t2. Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris, 665 p.
- Bortoluzzi E.C., Tessier D., Reinheimer dos Santos D., Julien J.L. (2005). The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: an estimation of permanent and pH-dependent charges. *European Journal of Soil Science*. vol. 57, 356-364.
- Boulaine J. (1986). Jean-Baptiste Boussingault, un grand géologue avorté du XIXème siècle. *Travaux du Comité français d'histoire de la géologie*. 2ème série, T4, 6 p.
- Bourrié G., Auroousseau P. (1987). pH et besoin en chaux. In: Y. Amiet, *Capacité d'échange cationique et fertilisation des sols agricoles*. Caen, 165-173.
- Bourrié G., Trolard F. (2018). Qualité de l'eau dans les sols. In: Bourrié G. (coord.) - *Les sols au cœur de la zone critique*, vol. 4, Qualité de l'eau, chapitre 1, 7-80, Collection Système Terre - Environnement, Série Les sols, Editions ISTE, Londres.
- Boussingault J.B. (1864). *Agronomie, chimie agricole et physiologie*. Tome 3, 2e édition, 409 p. [https://archive.org/details/8TSUP364\\_3](https://archive.org/details/8TSUP364_3).
- Bouthier A., Castillon P. (2001). La toxicité aluminique: risque majeur lié à l'acidité dans les sols agricoles. In: D. Tessier, ed., *L'acidification des sols: Origine, approche, enjeux et maîtrise*, 2p. [https://comifer.asso.fr/wp-content/uploads/2015/03/colloque\\_bouthier.pdf](https://comifer.asso.fr/wp-content/uploads/2015/03/colloque_bouthier.pdf).
- Bradfield R. (1923). The nature of the acidity of the colloidal fraction of acid soils. *J. Amer. Chem. Soc.* 45, 2669-2678.
- Bresson L.M., Boiffin J. (1990). Morphological characterization of soil crust development stage on a experimental field. *Geoderma*, 3-4, 301-325.
- Brønsted J.N. (1923). Some remarks on the concept of acids and bases. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 42(8), 718-728.
- Brown D.N., Hutchinson F.E. (1979). The Effect of Acidity, Organic Matter, and Sesquioxide Polymers on the Permanent Charge and pH-Dependent Cation Exchange Capacity of the Caribou Loam Soil. *LSA Experiment Station Technical Bulletin*, 91, 1-15.
- Bruckert S. et Rouiller J. (1994). Mécanismes de régulation du pH des sols. In: *Constituants et propriétés du sol*. Bonneau et Souchier. Masson, Paris, 511-524.

- 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. *Ann. Agron.*, 9, 771-799.
- Calvet R. (1971). Propriétés de la montmorillonite: rôle des interactions entre les cations compensateurs et les molécules d'eau. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 23-2, 181-190.
- Chaminade R. (1944). Les formes du phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. *Ann. Agron.*, XIV: 1-52.
- Chapman D.L. (1913). A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, S. 625 (148), 475-481.
- Charlet L. (2001). Les constituants des sols: signification de la charge électrique superficielle. In: D. Tessier, ed., *L'acidification des sols: Origine, approche, enjeux et maîtrise*, 2p. [https://comifer.asso.fr/wp-content/uploads/2015/03/colloque\\_charlet.pdf](https://comifer.asso.fr/wp-content/uploads/2015/03/colloque_charlet.pdf).
- Charlet L., Baham J., Giraldez J.V., Lo W., Aristilde L., Baveye P.C. (2016). Éloge de la Méthode: A Tribute to Garrison Sposito on the Occasion of His Retirement. *Frontiers in Environmental Science*, 4:73.
- Ciesielski H., Sterckeman T., Santerne M., Willery J.P. (1997). A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, vol 17, 1, 9-16.
- Clark M.W. (1920). *The Determination of Hydrogen Ions*. Baltimore, Williams and Wilkins Co., 317 p.
- Condillac E.B. (1877). *La langue des calculs, ouvrage posthume et élémentaire*. Librairie Sandoz et Fischbacher, Saint-Denis: Imprimerie J. Brochin, 346p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6532532j/f14.item>.
- Conyers M.K., Davey B.G. (1988). Observation on some routine methods for soil pH determination. *Soil Sci.* 145:29-36.
- Coulomb C.A. (1785a). Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, 569-577. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k35847/f759.item>, [https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Coulomb/Coulomb\\_pdf/Mem1785\\_p569.pdf](https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Coulomb/Coulomb_pdf/Mem1785_p569.pdf).
- Coulomb C.A. (1785b). Deuxième mémoire sur l'électricité et le magnétisme. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, 578-611. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k35847/f770.item>.
- Custer B.H. (1923). *Soil survey of Lancaster County, Pennsylvania*. United States Department of Agriculture, Soil Conservation Service, 153 p.
- Davy H. [1813], (1814). *Elements for Agricultural Chemistry, in a Course of Lectures for the Board of Agriculture*. 2<sup>e</sup> éd., Londres, Longman, Hurst, Rees, Orme and Brown, 532 p. <https://archive.org/details/b29331250/page/160/mode/2up?view=theater&q=analysis>.
- Davy H. (1815). On the action of acids on the salts usually called hyperoxy-muriates, and on the gases produced from them. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 105, 214-219. <https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rstl.1815.0014>.
- Dehon J., Snauwaert P. (2018). D'où vient le « chemish » ? Étude de la langue symbolique chimique comme un miroir des avancées théoriques et expérimentales des chimistes dans l'histoire. *Chimie nouvelle*, n° 129, 11-31.
- Demolon A. (1926). *Recherches physico-chimiques sur la terre à brique envisagée comme milieu naturel* (vol 1). *Phénomènes d'adsorption dans les colloïdes* (vol 2). Thèse de doctorat. Librairie scientifique Albert Blanchard, 94 p.
- Demolon A. (1932). *La Dynamique du sol*. Dunod, Paris, 347 p.
- Demolon A. (1952). *La Dynamique du sol*. 5<sup>e</sup> éd., Dunod, Paris. 520 p.
- Dequiedt S., Karimi B., Chemidlin Prévost-Bouré N., Terrat S., Horrigue W., Djemiel C., Lelievre M., Nowak V., Wincker P., Jolivet C., Saby N.P.A., Arrouays D., Bispo A., Feix I., Eglin T., Lemanceau P., Maron P.A., Ranjard L. (2020). Le RMQS au service de l'écologie microbienne des sols français. *Étude et Gestion des Sols*, 27, 51-71. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/03/EGS\\_2020\\_27\\_Dequiedt\\_51-72.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/03/EGS_2020_27_Dequiedt_51-72.pdf).
- Diehl D., Bayer J.V., Woche S.K., Bryant R., Doerr S.H., Schaumann G.E. (2010). Reaction of soil water repellency on artificially induced changes in soil pH. *Geoderma*, 158(3), 375-384.
- Diehl D. (2013). Soil water repellency: Dynamics of heterogeneous surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol 432, 5, 8-18.
- Duhamel du Monceau H.L. (1754). *Traité de la culture des terres, contenant les Expériences & Réflexions sur la culture des Terres, faites pendant l'année 1753*. Paris, t.3, LXIII, 429p. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k49200h>.
- Dulong P.L. (1815). Mémoires de l'Académie des Sciences, (1813-1815), Histoire, p. CXCVIII, cité par Ladenburg, 1909, p. 78.
- Espiau P. (1994). Le complexe absorbant. In: Bonneau & Souchier eds, *Constituants et propriétés du sol*. Masson, 489-510.
- Essington M.E. (2004). *Soil and Water Chemistry, An Integrative Approach*. CRC Press LLC, 534 p.
- Fabre B., Kockmann F. (2002). La pratique du chaulage, de la construction du référentiel régional à la démarche de conseil en exploitation. *Étude et Gestion des Sols*, 9-3, 213-224. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/10/EGS\\_9\\_3\\_chaulage.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/10/EGS_9_3_chaulage.pdf).
- Fabre B., Felix-Faure B., Bouthier A., Castillon P., Cahurel J.Y., Damay N., Julien J.-L., Duval R., Fabre A., Kalt S., Gaumont F.X., Peltier O., Steinmann J.-F., Tessier C., Ponchon F., Thibierge J., Valé M. (2009). *Le chaulage, des bases pour le raisonner*, version 2, Comifer, Groupe Chaulage, 111 p.
- Fajardo M., McBratney A.B., Field D.J., Minasny B. (2016). Soil slaking assessment using image recognition. *Soil and Tillage Research*, vol. 163, 119-129.
- Fallavier P., Olivin J. (1988). Etude expérimentale de la dynamique du potassium et du magnésium dans quelques sols tropicaux représentatifs des zones de culture du palmier à huile. *Oléagineux*, Vol. 43, n° 3, 96-105.
- Faraday M. (1834). VI. Experimental Researches in Electricity, seventh series, *Philosophical Transactions Royal Society*, vol.124, 77-122. <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1834.0008>.
- Fripiat J., Cases J., Francois M., Letellier M. (1982). Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels, *J. of Colloid and Interface Sci.*, vol 89, Issue 2, 378-400.
- Garola C.V., 1903. *Engrais*. Librairie J.-B. Baillière et fils, Paris, 526p, 33 figures. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k97619685>.
- Gasparin A. de (1843). *Cours d'agriculture théorique*, t. 1. Paris, 732p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k411597m>.
- Gillman G.P. (1979) A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil Res.* 17, 129-139.
- Gouy G.L. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 1, 457-468.
- Grandeau L. (1879). *Cours d'agriculture de l'École forestière. Chimie et physiologie appliquée à l'agriculture et à la sylviculture. 1. La nutrition de la plante*. Berger-Levrault et Cie, Paris, 624p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5440977q/f81.item>.
- Guyton de Morveau L.B. (1786). *Encyclopédie de la chimie*. Tome 1. Panckouke libraire Paris, 774p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5720340s/f1.item>.
- Hall A.D. (1906). *Le sol en agriculture*. Traduit par A. Demolon. Baillière et fils, Paris, 432 p.
- Helling C.S., Chesters G., Corey R.B. (1964). Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28, 4, 517-520.
- Helmholtz H. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 7, 337-340.
- Hénin S. (1938). *Étude physicochimique de la stabilité structurale des terres*. Thèse Univ. Paris, Imprimerie Nationale, Paris, 72 p.
- Hénin S., Monnier G., Combeau A. (1958). Méthode pour l'étude de la stabilité structurale des sols. *Ann. Agron.*, 9, 73-92.
- Henry P. (1997). Relationship between porosity, electrical conductivity, and cation exchange capacity in Barbados wedge sediments. In: Shipley,

- Ogawa, Blum, Bahr eds, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 156, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 137-148.
- Hissink D.J. (1925). Bases exchange in soils. *Transactions of the Faraday Society*, 20, 551-566.
- Hosking J.S. (1948a). The cation exchange capacity of soils and soils colloids. I Variation with Hydrogen Ion Concentration. *J. of the Council for Sci. Indus. Res.*, Australie, 21, 21-37.
- Hosking J.S. (1948b). The cation exchange capacity of soils and soils colloids. II The Contribution from the Sand, Silt and Clay Fractions and Organic Matter. *J. of the Council for Sci. Indus. Res.*, Australie, 21, 38-50.
- ISO 10390 (2005). Qualité du sol – Détermination du pH.
- Johnson S.W. (1859). On some points of agricultural science. *Am. J. Sci. Arts. Ser.*, 2, 28, 71-85.
- Julien J.-L. (2017). *Entre agronomie et agriculture, la Station agronomique de l'Aisne*. L'Harmattan, 315 p.
- Julien J.-L., Tessier D. (2021). Rôles du pH, de la CEC effective et des cations échangeables sur la stabilité structurale et l'affinité pour l'eau du sol. *Etude et Gestion des Sols*, vol. 28, 159-179. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2021/07/EGS\\_2021\\_28\\_Julien\\_159-179.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2021/07/EGS_2021_28_Julien_159-179.pdf).
- Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Morlon P., Tessier D., van Oort F. (2022a). Le pH du sol. *Site web « Les Mots de l'agronomie »*. [https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/PH\\_du\\_sol](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/PH_du_sol).
- Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Tessier D., van Oort F. (2022b). Les cations échangeables du sol. *Site web « Les Mots de l'agronomie »*. [https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Cations\\_%C3%A9changeables\\_du\\_sol](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Cations_%C3%A9changeables_du_sol)
- Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Tessier D., van Oort F. (2022c). La capacité d'échange cationique du sol. *Site web « Les Mots de l'agronomie »*. [https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Capacite%C3%A9\\_d%27%C3%A9change\\_cationique\\_du\\_sol](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Capacite%C3%A9_d%27%C3%A9change_cationique_du_sol)
- Juste C. (1966). *Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium dans les sols acides du Sud-Ouest atlantique : application à leur mise en valeur*. Thèse faculté des sciences de Nancy, 143 p.
- Kappen H. (1929). *Die Boden Azidität*. Verlag J. Springer., 25-31. Berlin, 363 p.
- Kirby R.M. (1923). *Soil Survey of Durham County, North Carolina*, United States Department of Agriculture, Soil Conservation Service, 79 p.
- Kockmann F., Fabre B. (1989). Chaulage et modifications de la fertilité physique en sols limoneux hydromorphes. In Dodd & Grace, eds, *Agricultural Engineering*, vol 3. Balkema, Rotterdam, 1817-1823.
- Lacroix A. (1913). Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. *Nlles Arch. Mus. Hist. Nat.*, 5, 255-258.
- Ladenburg A. (1909). Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours. Traduit sur la quatrième édition allemande par A. Corvisy. Paris, librairie A. Hermann et fils, 394p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k91843j/f84.item>.
- Lambers H., Barrow N.J. (2020). P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, and basic cations: pervasive use of references to molecules that do not exist in soils. *Plant and Soil*, 452, 1-4.
- Lavoisier A.L. de (1778). Considérations générales sur la nature des acides. *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 248-260. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k86267w/f251.item>.
- Lemery N. [1675], (1757). *Cours de Chymie*. Nouvelle édition par M. Baron. Chez Laurent-Charles D'Houry, 827 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k918604/f6.item.texteImage>.
- Lewis G.N. (1907). Outlines of a New System of Thermodynamic Chemistry. *Proc. Amer. Acad.*, 43 (7), 259-293.
- Lewis G.N. (1916). The Atom and the Molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 4, 762-785.
- Lewis G.N. (1923). Valence and the structure of atoms and molecules. *Chemical Catalog Co., Inc.*, New York, p. 142.
- Liebig J. (1837). *Introduction à l'étude de la chimie : contenant les principes généraux de cette science, les proportions chimiques, la théorie atomique...* trad. de l'allemand, par Ch. Gerhardt, 263p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2072969>.
- Liebig J. (1838). Sur la constitution des acides organiques. *Annales de chimie et de physique*, vol. 68, 1-93. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k65691696>.
- Liebig J. [1840], (1862). *Les lois naturelles de l'agriculture*. Traduit par Ad. Scheler, édition revue et corrigée par l'auteur, Paris, Librairie agricole de la Maison rustique, tome I, 184, tome II, 487 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2984725>.
- Lopez A.S. (1977). A Survey of the Fertility Status of Surface Soils under "Cerrado Vegetation in Brazil". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 4, 742-747.
- Lory P. (1983). *Dix traités d'alchimie de Jâbir ibn Hayyân — Les dix premiers Traités du Livre des Soixante-dix*. Textes traduits et présentés, Paris, Sindbad, réédité avec une mise à jour en 1996 par Actes-Sud, 320 p.
- Lowry T.M. (1923). The uniqueness of hydrogen. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 42, 43-47.
- Massain, R. (1979). *Chimie et chimistes*, Editions Masson, Paris, 389 p.
- Mattson S. (1931). The laws of soil colloidal behavior: VI. Amphoteric behavior. *Soil Sci.*, 32, 343-365.
- McBride M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, 406 p.
- Metson A.J. (1956). Methods of chemical analysis for soil survey samples. *N.Z. Soil Bur. Bull.*, n°12.
- Miyake K. (1916). The toxic action of soluble Al salts. *J. Biol. Chem.*, 25, 23-28.
- Nernst W. (1889). Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen, ZPC, vol.4, 129-188.
- Ngouana-Wakou B.F. (2014). Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique. Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes, 308 p. [https://theses.hal.science/tel-01002256/file/NgoanaWakou\\_BF\\_04\\_2014Diffusion.pdf](https://theses.hal.science/tel-01002256/file/NgoanaWakou_BF_04_2014Diffusion.pdf) (hal.science).
- 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.
- Oster J.D., Sposito G. (1980). The Gapon Coefficient and the Exchangeable Sodium Percentage-Sodium Adsorption Ratio Relation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 44.
- Ouertatani L., Dumon A. (2007). Evolution historique des concepts d'acide et de base. *L'actualité chimique*, 9 p.
- Pansu M., Gautheyrou J. (2003). *L'analyse du sol, minéralogique, organique et minérale*. Springer-Verlag France, 993 p.
- Parks G.A., De Bruyn P.L. (1962). The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66, 967-973.
- Pauling L. (1966). *Chimie générale - Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne*. Editions Dunod, Paris, traduit par R. Pâris, 728 p.
- Pédro G. (2005). Du développement en France des Stations agronomiques à la mise en place du Département de Science du Sol à l'INRA. *Étude et gestion des sols*, vol 12, 2, 135-144. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/10/EGS\\_12\\_2\\_pedro.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/10/EGS_12_2_pedro.pdf).
- Pernes-Debuyser A., Tessier D. (2004). Soil physical properties affected by long-term fertilization. *European Journal of Soil Science*, 55, 505-512.
- Petit A. (2013). *Histoire du concept d'ions au dix-neuvième siècle*. Thèse de doctorat, Univ. Nantes. 367 p.
- Pline l'Ancien (vers 77). *Histoire Naturelle*. 37 tomes. Livre XVII, chapitre 4, traduction É. Littré, Paris, J.J. Dubochet, Le Chevalier, et Cie 1848-1850. <http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/livre17.htm>.
- Prost R. (1975). *Étude de l'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau*. Thèse de doctorat d'état, université Paris VI, 535 p.
- Riche A. (1876). *Leçons de chimie*. Ed Firmin-Didot Paris. Tome 1, 700 p.
- Rice F.E. (1916). Studies in soils 1. *J. Phys. Chem.*, 20, 214-227.

- Rouelle G.F. (1754). Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on fait connaître deux nouvelles classes de sels neutres, & l'on développe le phénomène singulier de l'excès d'acide dans ces sels. In: *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1754*, Paris, 1759, 572-588. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3552s>.
- Rouiller J., Guillet B., Bruckert S. (1980). Cations acides échangeables et acidité de surface. *Science du Sol*, 161-175.
- Rowley M.C., Grand S., Verrecchia E.P. (2018). Calcium-mediated stabilization of soil organic carbon. *Biogeochemistry*, 137, 27-49.
- Rozier F. (Abbé) (1796). *Cours complet d'agriculture théorique, pratique, économique, et de médecine rurale et vétérinaire, suivi d'une Méthode pour étudier l'Agriculture par Principe, ou Dictionnaire universel d'agriculture*. Paris, t. 9, 675 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k49197f>.
- Ruellan A. (1958). *La capacité d'échange et les cations et anions échangeables*. Orstom-Idert. 80 p dactylographiées. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/divers14-04/10839.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers14-04/10839.pdf).
- Ruellan A., Delétang J. (1967). *Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols*. Initiations - documentations techniques, n°5. Orstom Paris, 123 p. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/divers15-12/11945.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers15-12/11945.pdf).
- Ruffin E. (1832). *An essay on calcareous manures*. J.W. Campbell, Petersburg, Virginia, 242 p. <https://tile.loc.gov/storage-services/public/gdcmassbookdig/essayoncalcareou03ruff/essayoncalcareou03ruff.pdf>.
- Russel E.W. (1934). The interaction of clay with water and organic liquids as measured by specific volume changes and its relation to their phenomena of crumb formation in soils. *Phil. Transact. R. Soc. London*, 233 A, 361-389. <https://repository.rothamsted.ac.uk/download/39297043470ea59a43b927fd23b9bcfa28166a1be109ed-423040988b59ea8ebd/6388851/russ%20ew.pdf>.
- Rutherford E. (1911). The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom. *Philosophical Magazine*. Series 6, vol. 21, 669-688. <https://www.lawebdefisica.com/arts/structureatom.pdf>.
- Sasser L.D., Monroe K.L., Schuster J.N. (1923). *Soil Survey of Franklin County, Florida*. United States Department of Agriculture, Soil Conservation Service, 195 p.
- Schofield R.K. (1949). Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *Soil Sci*, 1, 1, 1-8.
- Ségalen P. (1973). *L'aluminium dans les sols*. Initiations - Documentations techniques, n° 22. Orstom, Paris. 281p. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/pleins\\_textes\\_6/ldt/06564.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_6/ldt/06564.pdf).
- Serres O. (de) [1600], (1804). *Le théâtre d'agriculture et mesnage des champs...* t. 1. Nouvelle édition, publiée par la Société d'Agriculture du Département de la Seine, Paris, CXII + 672 p, fig. HT. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9617551r>.
- Soltner D. (2003). *Les bases de la production végétale, tome 1 le sol et son amélioration*. 23ème édition Sciences et Techniques Agricoles, 472 p.
- Sørensen S.P.L. (1909). Enzymstudien. II: Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. *Biochemische Zeitschrift*, vol. 21, 131-304.
- Sørensen S.P.L., Linderstrøm-Lang K. (1924). On the determination and value of  $n_0$  in electrometric measurement of hydrogen ion concentrations. *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, 15, n° 1.
- Sparks D.L. (2006). Historical Aspects of Soil Chemistry. In *Footprints in soils*, ed. Benno Peter Warkentin, Elsevier, chapitre 12, 307-337. <http://www1.udel.edu/soilchem/Historical%20Aspects%20of%20Soil%20chemistry.pdf>.
- Spósito G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New-York, 284 p.
- Spósito G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New-York, 277 p.
- Stern O. (1924). Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 30, 508-516.
- Tessier D., Charlet L., Schlegel M.L., Julien J.L., Turpin A., Bigorre F., Bruand A. (1999). La capacité d'échange des sols. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 85-2. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k64653168/f241.item>.
- Tessier D., Bachasson B., Bernard O., Bouthier A., Castillon P., Charlet L., Damay N., Dambrine E., Delhaye J.P., Dufey J., Dupuy S., Durr C., Duval Y., Echevarria G., Fabre B., Garros V., Gaumont F.X., Gérard E., Jaillard B., Julien J.L., Kockmann F., Le Bissonnais Y., Le Souder C., Marcovecchio F., Massoura S., Morel J.L., Nys C., Peltier O., Pernes-Debuysse A., Picard J.F., Pissot A., Ranger J., Richard G., Richter C., Rousselet M., Salinères J.B., Sterckman T. (2001). L'acidification des sols: Origine, approche, enjeux et maîtrise. Tessier ed, Colloque Afes Inra. <https://comifer.asso.fr/fiches-de-presse-du-colloque-inra-de-2001-sur-le-chaulage/>.
- Thaer A. (1812) *Principes raisonnés d'agriculture*. Traduction de EVB Crud, Paris & Genève t. 2, 1812, XXVI + 273 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30746907>.
- Thaer A. (1812) *Principes raisonnés d'agriculture*. Traduction de EVB Crud, Paris & Genève t. 3, 1814, 304 p. + planches HT. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9745651j>.
- Thénard L.J., Gay-Lussac L.J. (1809a). Des propriétés de l'acide fluorique et surtout de son action sur le métal de la potasse. *Mémoire de la société d'Arcueil*. Tome 2, 317-331. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1050356z/f325.item>.
- Thénard L.J., Gay-Lussac L.J. (1809b). De la nature et des propriétés de l'acide muriatique et de l'acide muriatique oxygéné. *Mémoire de la société d'Arcueil*. Tome 2, 339-358. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1050356z/f347.item>.
- Thomas G.W. (1977). Historical developments in soil chemistry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 230-237.
- Thompson H.S. (1850). On the absorbent power of soils. *J. Royal Agric. Soc. Engl.*, 11, 68-74.
- Thompson J.J. (1897). Cathode Rays. *Philosophical Magazine and Journal of Science*. Series 5, vol 44, n° 269, 293-316. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09500830701306165> (dernier accès le 23/07/2023).
- Tiecher T., Gatiboni L., Rheinheimer D.S., Bissani C.A., Martins A.P., Gianello C., Dick D.P., Bortoluzzi E.C., Escosteguy P.A.V., Silva L.S., Brunetto G., Mallmann F.J.K., Pauletti V., Lourenzi C.R., Sousa R.O., Carlos F.S., Azevedo A.C. (2022). Base saturation is an inadequate term for Soil Science. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 46, 7 p.
- Truog E. (1938). Putting soil science to work. *J. Am. Soc. Agron.*, 30, 973-985.
- van der Waals J.D. (1873). *Over de Continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand* (De la continuité des états liquides et gazeux). Thèse de doctorat, Leiden (Leyde), éd. Sijthoff 135 p. <http://rbx-exhibit2000.scs.illinois.edu/vanderwaals.htm> (dernier accès le 23/07/2023).
- Vant'Hoff M.J.H. (1884). *Étude de dynamique chimique*. Amsterdam: Muller, 214p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9812616k/f23.item>.
- van Oort F., Proix N., Paradelo R., Delarue G., Breuil S., Baize D., Richard A. (2016). Dernières nouvelles de 42 vieilles parcelles - Indicateurs d'évolutions pédologiques infra-centenaires dans un sol limoneux nu, sous contrainte d'applications continues de matières fertilisantes. *Étude et Gestion des Sols*, 23, 143-162. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/09/EGS\\_23\\_1\\_23\\_11\\_vanoort143\\_162\\_corrige.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/09/EGS_23_1_23_11_vanoort143_162_corrige.pdf).
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Breuil S., Delarue G., Trouvé A., Baize D., Monna F., Richard A. (2017). Arsenic et Vieilles Parcelles. Etats et bilans géochimiques dans l'horizon de surface d'un Néoluvisol de loess nu, avec ou sans apports de matières fertilisantes depuis 1928. *Étude et Gestion des Sols*, 24, 99-126. <https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/11/2407-99-126-Van-Ort-20nov.pdf>.
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Baize D., Foy E., Guérin A. (2020a). En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles de l'INRA de Versailles: les impacts de fertilisations centenaires en profondeur du Néoluvisol de loess. *Étude et Gestion des Sols*, 27, 163-187. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/05/EGS\\_2020\\_27\\_Van\\_Oort\\_163-188.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/05/EGS_2020_27_Van_Oort_163-188.pdf).



- van Oort F., Paradelo R., Monna F., Chenu C., Guérin A., Breuil S., Delarue G., Thoisy J.C., Proix N. (2020b). La collection historique d'échantillons de l'essai patrimonial dit des 42 parcelles d'INRAE à Versailles: une machine à remonter le temps... *Etude et Gestion des Sols*, 27, 321-350. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/07/EGS\\_2020\\_27\\_FolkertvanOort\\_321-350.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/07/EGS_2020_27_FolkertvanOort_321-350.pdf).
- van Oort F., Paradelo R., Baize D., Chenu C., Delarue G., Guérin A., Proix N. (2022). Can long-term fertilization accelerate pedogenesis? Depicting soil processes boosted by continuous annual NPK-inputs on a bare loess Luvisol since 1928 (INRAE-Versailles, France). *Geoderma*: vol. 416.
- Veitch F.P. (1904). Comparison of methods for the estimation of soil acidity. *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, pp. 637-662.
- Volta A. (1800). On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substance of different kinds. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Part. 1. London, 402-433. <http://www.bibnum.education.fr/physique/electricite-electromagnetisme/la-pile-de-volta> (dernier accès le 23/07/2023).
- Way J.T. (1850). On the power of Soil to absorb Manure. *J. Rotal Agric. Soc. Engl.*, 11, 313-379. <https://www.biodiversitylibrary.org/item/182905#page/364/mode/thumb>.
- Wendling M., Carrard E., Schaffner L., Füllemann F., Charles R. (2020). *Le sol et la CEC comme facteurs décisionnels pour le chaulage et la fumure*. 8p. [https://www.progres-sol.ch/fileadmin/progres-sol/documents/La\\_CEC\\_comme\\_facteur\\_decisionnel\\_pour\\_le\\_chaulage\\_v1.pdf](https://www.progres-sol.ch/fileadmin/progres-sol/documents/La_CEC_comme_facteur_decisionnel_pour_le_chaulage_v1.pdf) (dernier accès le 23/07/2023).
- Wikipédia (2022). Le complexe argilo-humique. Figure 2. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe\\_argilo-humique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_argilo-humique) (dernier accès le 23/07/2023).

