

SUJET 4. L'acidification des sols est-elle un processus inéluctable ? Peut-on exploiter un sol de manière durable ?

L'acidification des sols est un processus naturel qui peut s'accélérer considérablement dans les sols cultivés. Récemment des scientifiques ont alerté sur les conséquences de l'acidification de ces sols en terme d'émissions de gaz à effet de serre.

Il se pose la question de comment cultiver les sols de manière durable tout en maîtrisant leur acidification. Identifiez les processus clé liés à l'acidification et leurs conséquences. Raisonner sur les pratiques agronomiques qui impactent le plus sur ce processus.

DOC 1. Acidification naturelle et acidification anthropogénique

Tableau 1. Processus impliqués dans l'équilibre acido-basique d'un sol

Process	Reaction equation	H ⁺ production (mol _c mol ⁻¹)
Carbon cycle		
Dissolution of carbon dioxide	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	+1
Synthesis of organic acid	$\text{Organic C} \rightarrow \text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+$	+1
Nitrogen cycle		
N fixation	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{R}-\text{OH} \rightarrow 2\text{R}-\text{NH}_2 + 1.5 \text{O}_2$	0
Mineralization of organic N	$\text{RNH}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{OH} + \text{NH}_4^+$	-1
Urea hydrolysis	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2$	-1
Ammonium assimilation	$\text{NH}_4^+ + \text{R}-\text{OH} \rightarrow \text{R}=\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	+1
Ammonia volatilization	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1
Nitrification	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	+2
Nitrate assimilation	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-1
Denitrification	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 2.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-1
Sulfur cycle		
Mineralization of organic S	$\text{Organic S} + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	+2
Assimilation of sulfate	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{SH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-2
Oxidation of elemental sulfur	$2\text{S}^\circ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2

Texte et figure extraits de Raza, Sajjad, et al. "Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands." *Global change biology* 26.6 (2020): 3738-3751.

Soils buffer the acidity by the following mechanisms (Figure 2): (a) dissolution of sodium carbonates (Na_2CO_3) in alkaline soils; (b) dissolution of calcium and magnesium carbonates (CaCO_3 , MgCO_3) in saline soils; (c) weathering of silicate minerals; (d) exchange of H^+ with base cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , and Na^+) in clay minerals and organic matter; (e) dissociation of aluminum (Al)-hydroxyl complexes; and (f) dissociation of iron (Fe) from Fe-hydroxyl complexes (Cai et al., 2015; De Vries, Posch, & Kämäri, 1989; Ulrich, 1986).

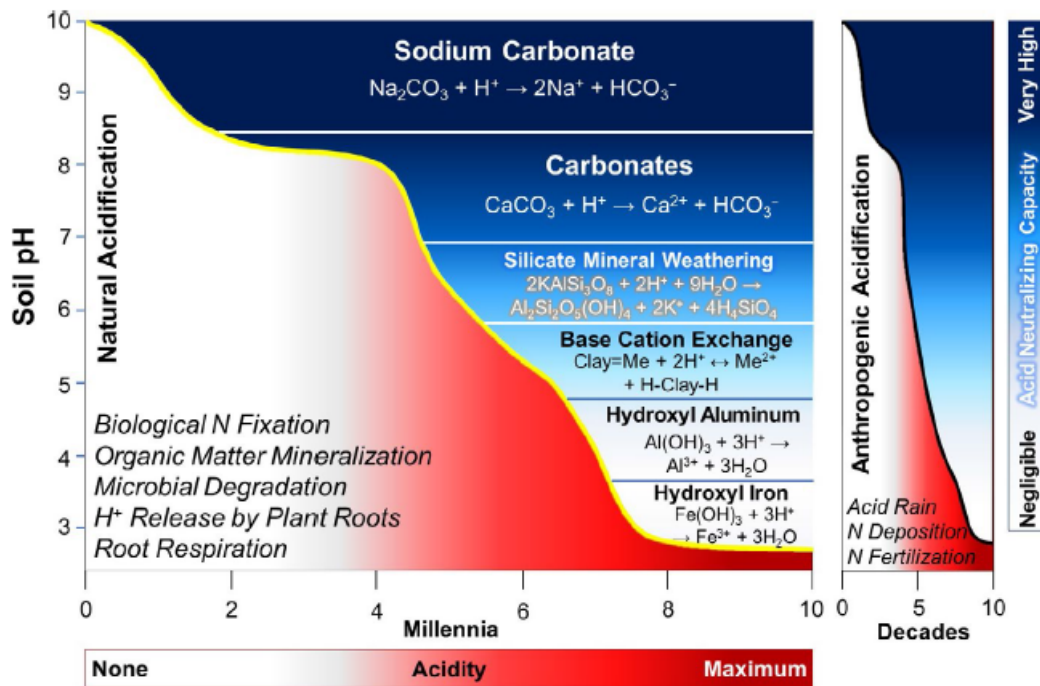


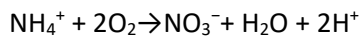
Figure 2. Soil buffering systems neutralizing increasing acidity and associated changes in soil pH (left y-axis) and their progress under natural (left) and anthropogenic acidification (right). The text in italics on the left-bottom corner shows the main natural and anthropogenic acidification processes. The yellow curve on the left and black curve on the right show changes in the soil buffering systems with time (millennia for natural and decades for anthropogenic acidification). The blue area above the yellow and black curves shows various soil buffering systems and changes in their acid neutralizing capacity. The red area below the curves shows the changes in soil acidity depending on the buffering systems. The main chemical equations show the respective processes, by which buffering systems neutralize H^+ . “Me” are metal ions such as Ca^{2+} and Mg^{2+} in cation exchange positions. The much smaller area of the right part reflects the much faster (decades) ongoing soil acidification under anthropogenically induced processes, for example, mainly N fertilization-induced acidification. Note that the presented time-line only provides an estimation of the acidification rates, which strongly depend on the pool size of each buffering system and climate condition as well as intensity of N fertilization.

DOC 2.1 Acidification et cycle de l’azote

“Les processus principaux impliqués dans l’acidification du sol lors du cycle de l’azote sont.

(i) un déséquilibre cation vs ; anion absorbés par les plantes (i.e. cas des espèces fixatrices d'azote ou bien des plantes ayant du NH_4^+ comme source principale d'azote) ;

(ii) la nitrification nette de N qui dérivant de la fixation biologique ou de fertilisants ammoniacaux ;



(iii) l'exportation de résidus de culture qui contiennent du N dérivé des processus i) ;

iv) la lixiviation de $\text{NO}_3\text{-N}$ quand les inputs de N dérivent de N_2 , NH_4^+ or R-NH_2 ;

v) la perte par volatilisation de NH_3 à partir de fertilisants ammoniacaux.

L'adsorption de plus de cations par rapport aux anions par les plantes est un effet localisé (rhizosphère) et qui peut être réversible suite à la libération d'ions hydroxydes (OH^-) pendant la décomposition des résidus de culture. La nitrification de N_2 ou NH_4^+ et R-NH_2 , et la perte de N soit par exportation des produits ou par lixiviation de $\text{NO}_3\text{-N}$ (avec un cation), conduit à une pérennisation de l'acidification." Texte extrait de Bolan (2011)

DOC 2.2 Acidification et cycle de l'azote

Texte et figure extraits de Raza, Sajjad, et al. "Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands." *Global change biology* 26.6 (2020): 3738-3751.

Legumes fix atmospheric N_2 to NH_4^+ (biological N fixation; BNF), which causes soil acidification after it progresses through the nitrification process (Figure 1). However, continuous decreases in yield and planting area of legumes indicate that the contribution of BNF to total N input (~4%) and associated acidification is minimal in China (He et al., 2018; Wang et al., 2014). Thus, N fertilization and atmospheric N deposition are the major N sources contributing to accelerated soil acidification (Guo et al., 2010; Liu et al., 2013). Therefore, we only quantified the acidification effects that were induced by nitrification of NH_4^+ input via N fertilization and deposition on changes in CaCO_3 dissolution and CO_2 release from Chinese croplands during the last four decades (1980–2020) and made predictions up to 2100.

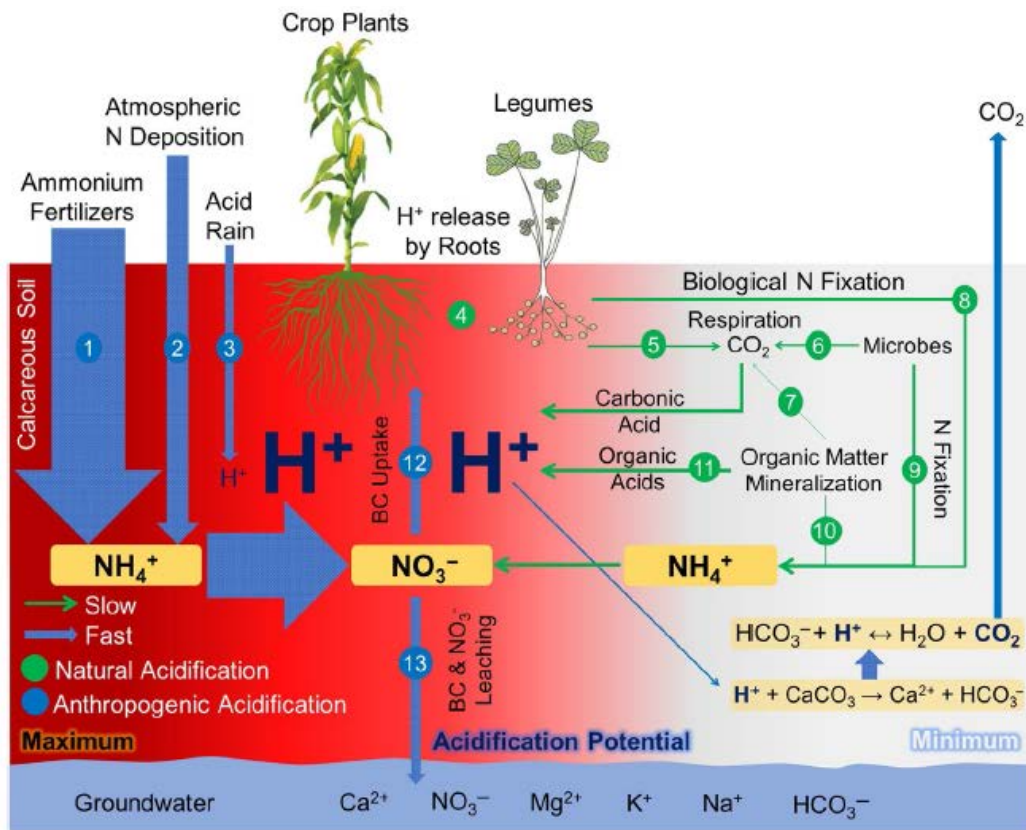


Figure 2. Main sources of N input into the soil and related acidification processes leading to CaCO_3 dissolution: (1) nitrification of NH_4^+ fertilizers; (2) nitrification of NH_4^+ coming by wet and dry atmospheric N deposition; (3) acid rain; (4) H^+ release by roots for cation/anion balance; (5–7) dissolution of CO_2 from root and microbial respiration, and organic matter and plant residues mineralization, and subsequent H_2O dissociation; (8–10) nitrification of NH_4^+ coming from N_2 fixation by legumes and microbes as well as from soil organic matter (SOM) mineralization; (11) release of organic acids during SOM mineralization; (12) H^+ release in response to cations (BC) uptake by plants; (13) N-NO_3^- and cations removal from soil with leaching. The intensity of the red colour shows the soil acidification potential of various processes. The width of the arrows is roughly proportional to the acidification rate of each process. Natural and anthropogenic sources of soil acidification are presented as green and blue points, respectively. Slow processes are shown as green arrows and fast processes are shown as blue arrows

Le tableau 2. Présente des processus de transformation de l'azote dans un écosystème qui engendrent des flux nets de protons. Un flux de +1 proton correspond à la production d'un ion H^+ , ce qui entraîne une acidification. En contrepartie, un flux de -1 proton (production de 1 OH^- ou consommation de 1 H^+) génère une alcalinisation. Lorsque le bilan de plusieurs flux est nul cela signifie qu'il n'entraîne pas de changement de pH.

Tableau 2. Processus du cycle de l'azote et bilan de production et consommation de proton H^+ .

Processus	Equation de la réaction	Production de H^+ ($\text{mol}_c \text{ mol N}^{-1}$)
Fixation symbiotique d'N	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{R-OH} \rightarrow 2\text{R-NH}_2 + 1.5 \text{O}_2$	0

Minéralisation d’N organique	$R-NH_2 + H_+ + H_2O \rightarrow R-OH + NH_4^+$	-1
Hydrolyse de l’urée	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + 2OH^- + CO_2$	-1
Nitrification	$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$	+2
Absorption et assimilation de nitrate par les organismes du sol et les plantes	$NO_3^- + 8H^+ + 8e^- \rightarrow NH_3 + 2H_2O + OH^-$	-1
Dénitrification	$2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow N_2 + 2.5O_2 + H_2O$	-1

NB : dans R-OH ou R-NH₂ : R correspond au reste de la molécule organique

DOC 3.1 Conséquences de l’acidification des sols

Lien pH - CEC (texte extrait de Julien et al. 2023)

.... « Mattson a émis l’idée pionnière que... la CEC peut varier avec le pH » (Mattson, 1931). 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). 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)... 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 3).

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 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 XXe siècle, les agronomes et les pédologues français ne s’approprient pas cette notion de CEC variant avec le pH du sol...

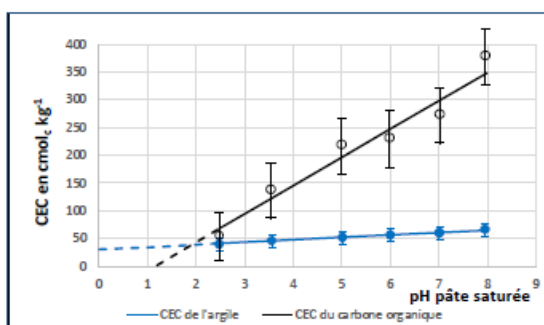


Figure 2. Variation de la CEC de l’argile et de la MO en fonction du pH

Figures et texte suivants extrait de Barak, P., Jobe, B. O., Krueger, A. R., Peterson, L. A., & Laird, D. A. (1997). Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. *Plant and soil*, 197(1), 61-69.

Fertilisation azotée et acidification

Les figures 3 et 4 montrent des résultats d'une expérience de longue durée, au cours de laquelle un sol limoneux cultivé sous tabac, maïs et soja a été fertilisé avec différentes doses d'urée ((NH₂)₂CO) et NH₄NO₃ pendant 30 ans. Les doses utilisées ont été de 0, 56, 112 et 168 kgN/ha.

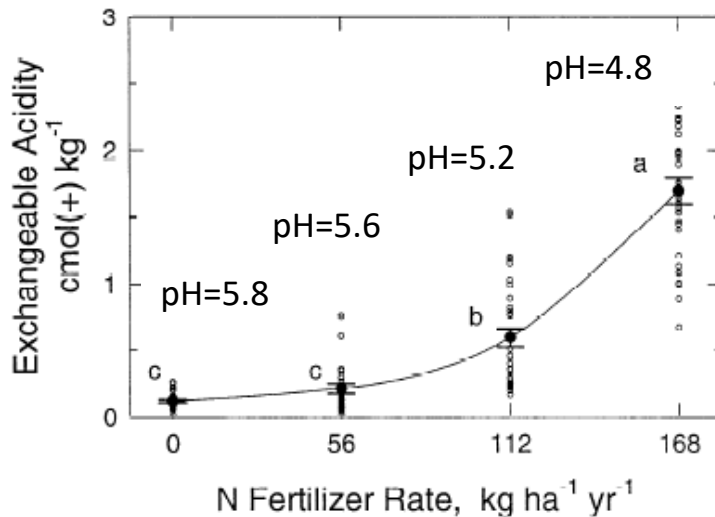


Figure 3. Acidité échangeable* et pH du sol après 30 ans, en fonction de la dose annuelle de fertilisation azotée. Les lettres minuscules différentes signalent des différences significatives d'acidité échangeable entre traitements.

*L'acidité échangeable correspond au nombre de charges de la CEC occupées par des ions H⁺ et Al₃⁺

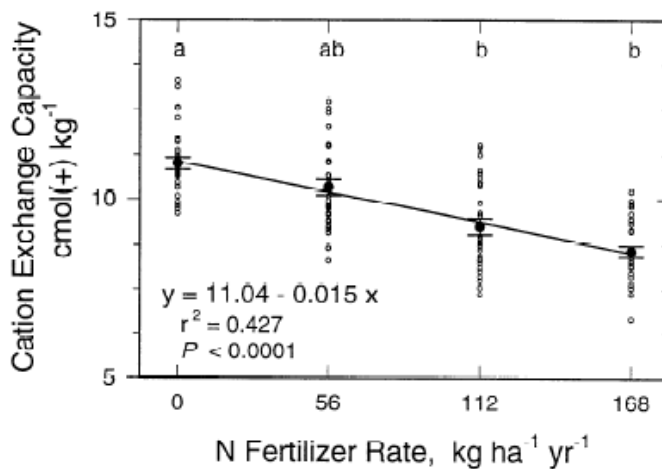


Figure 4. Capacité d'échange cationique effective du sol après 30 ans, en fonction de la dose annuelle de fertilisation azotée. Des lettres minuscules différentes signalent des différences significatives de CEC entre traitements.

The mean CEC reduction in this study was 0.015 cmolc kg⁻¹ per (kg N ha⁻¹ yr⁻¹ x 30 yr), or 5*10⁻⁴ cmolc kg⁻¹ per kg N ha⁻¹ applied over the 30-yr duration of the experiment. The rate of CEC reduction is therefore below practical detection in a single-year field study, but other long-term fertility plots have similar findings.

DOC 3.2 Conséquences de l'acidification des sols

Toxicité aluminique : voir document « Toxicité aluminique »



Figure 5. Effet de la toxicité aluminique sur trèfle (<https://www.agric.wa.gov.au/soil-acidity/effects-soil-acidity>)

DOC 3.3 Conséquences de l'acidification des sols

Emissions de GES :

Réactions de dissolution du carbonate de calcium en milieu acide:

- 1) $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- 2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Texte et figure extraits de Raza, Sajjad, et al. "Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands." *Global change biology* 26.6 (2020): 3738-3751.

Total SIC stock at a 0–40 cm depth was 2.16 Pg C (16.3 Mg/ha) in croplands in China in 1980 and varied widely across provinces from 0.03 to 315 Tg C (0.01–70 Mg/ha; Figure 4). Provinces with minimum SIC reserves (<5 Tg C) were mainly located in the south of China (Fujian, Guangdong, Guangxi, Hainan, Jiangxi, Shanghai, Yunnan, and Zhejiang). The highest SIC stocks (>100 Tg C) were found in the north of China (Gansu, Inner Mongolia, Hebei, Henan, Shaanxi, Shanxi, and Xinjiang) including the Sichuan province.

The total cropland area of China was 132.5 million ha in 1980, of which 80.2 million ha (61%) had measurable CaCO_3 content in the soils (Figure 4; Table S2). The provinces where CaCO_3 -containing soils covered over 80% of the total cropland area included Beijing, Gansu, Hebei, Inner Mongolia, Ningxia, Qinghai, Shanghai, Shanxi, Tianjin, and Xinjiang. Provinces in which CaCO_3 -containing soils comprised less than 20% of the total cropland area included Fujian, Guangxi, Hainan, Yunnan, and Zhejiang.

SIC stocks increased exponentially with pH (Figure 5). The highest SIC stocks were common in soils with pH of 8–8.5 or above and decreased sharply at a soil pH threshold of less than 7.5. SIC stocks were absent in soils with pH below 6.5.

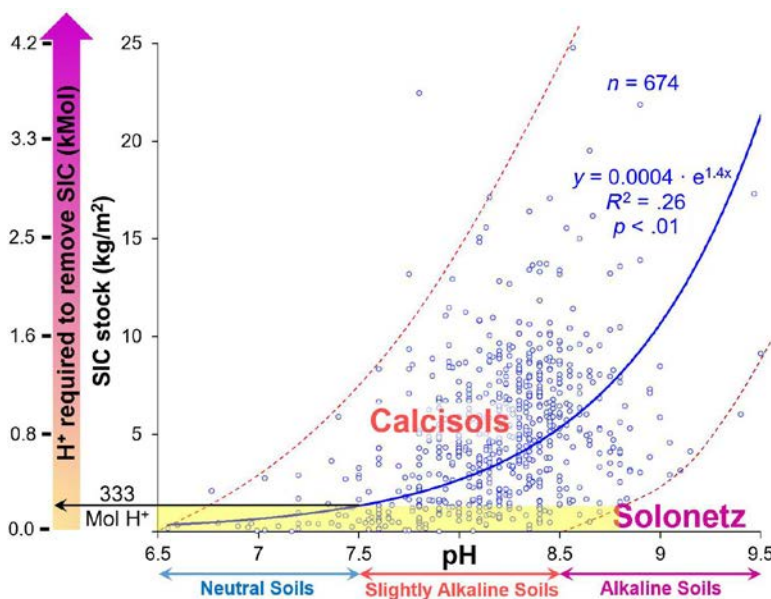


Figure 6. Relationship between soil pH (in H_2O ; x-axis) and soil inorganic carbon (SIC, y-axis) stock in the upper 0–40 cm soil layer. The figure was prepared from the data obtained from the second national soil survey in 1980 (NSSO, 1994). The continuous blue line is the exponential regression curve. The soils with a pH lower than 6.5 do not contain any CaCO_3 . The dashed red lines show the upper and bottom limits of CaCO_3 contents in the soils (envelope testing approach). The vertical arrow on the left shows the amount of H^+ ions (kMol) required to completely remove the respective SIC stock (kg/m^2). The soils in the yellow shaded area have on average <2 $\text{kg SIC}/\text{m}^2$. The addition of 333 mol H^+ will completely remove CaCO_3 from these soils. These are the soils that will lose CaCO_3 in the next 150 years if $15 \text{ g N m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ ($=150 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$) is nitrified every year. The two soil types Calcisols and Solonetz dominate these pH ranges but not exclusive of other soils

DOC 3.4 Conséquences de l'acidification des sols

Effets de l'acidification sur la stabilité structurale du sol : dans le document proposé, l'objectif est d'identifier le lien entre pH du sol et stabilité structurale. Les données prises en compte reposent sur le dispositif des 42 parcelles de Versailles, un essai de long terme mis en place en 1929, dont l'objectif est d'étudier les effets des engrais sur les propriétés du sol en l'absence de plantes. Le sol développé sur loess a une texture limono argilo sableuse (triangle GEPPA, 1963, voir Richer de Forges et al., 2008) et est classé comme un « néoluvisol » (Afes 2008).

Texte et figure extrait de Julien, J. L., and D. Tessier. "Rôles du pH, de la CEC effective et des cations échangeables sur la stabilité structurale et l'affinité pour l'eau du sol." *Étude et Gestion des Sols* 28 (2021): 159-179. Pour aller plus loin voir les chapitres 5.2.2 et 5.2.3

Le développement de plus en plus marqué des croûtes de battance avec la baisse du pH (*figure 3*) serait donc à relier à la diminution de la vitesse d'humectation dont la valeur suit mieux l'ordre de dégradation des parcelles de la *figure 3*, tout au moins en dessous d'un pH de 7,1, le pH du superphosphate : superphosphate (vitesse d'humectation_{2mn} = 4,49), témoin (3,91), (NH₄)₂HPO₄ (3,38) et KCl (3,25). Cela dit, il est tout à fait possible que, dans les différents mécanismes mis en jeu et détaillés par ces auteurs, interviennent la stabilité structurale, liée à la CECE, et la capacité de rétention en eau, liée à la CECE et à (K⁺ + Na⁺). Nos résultats semblent montrer que la formation des croûtes de battance peut être affectée avant le seuil d'un Sodium Adsorption Ratio égal à 10, dès une valeur proche de « 1 ». ⁸

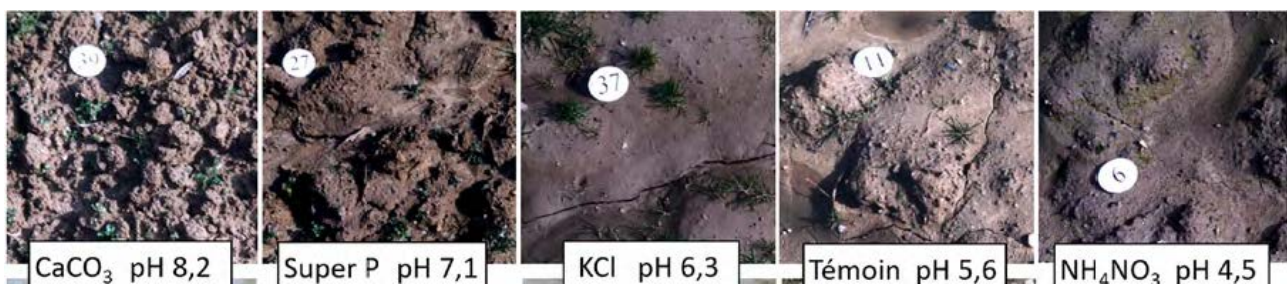


Figure 7. Versailles, état de surface de quelques traitements de l'essai des 42 parcelles à la fin de l'hiver

Texte extrait de Julien et al. 2023

Julien et Tessier (2021) ...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). 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.

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). 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). Hénin résume bien Russel en notant « l'influence de la capacité d'échange de cations sur la cohésion » (Hénin, 1938). Tous les trois sont en fait d'accord : l'augmentation de la CEC effective et du Ca²⁺ améliore la stabilité des agrégats.

Ngouana-Wakou a modélisé les liaisons argile-eau-cation-eau-argile des surfaces basales des argiles (Ngouana-Wakou, 2014). La force de ces liaisons varie de 50 à 100 kJ.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 kJ.mol⁻¹.

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.

Références

Barak, P., Jobe, B. O., Krueger, A. R., Peterson, L. A., & Laird, D. A. (1997). Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. *Plant and soil*, 197(1), 61-69.

Bolan, N. S., Hedley, M. J., & White, R. E. (1991). Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures. *Plant and soil*, 134(1), 53-63.

Bouthier, A., and P. Castillon. "La toxicité aluminique: risque majeur lié à l'acidité dans les sols agricoles." *L'acidification des sols: origine, approche, enjeux et maîtrise. Colloque AFES-INRA, Versailles, 4 et 5 avril 2001* (2001).

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

Raza, Sajjad, et al. "Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands." *Global change biology* 26.6 (2020): 3738-3751.