

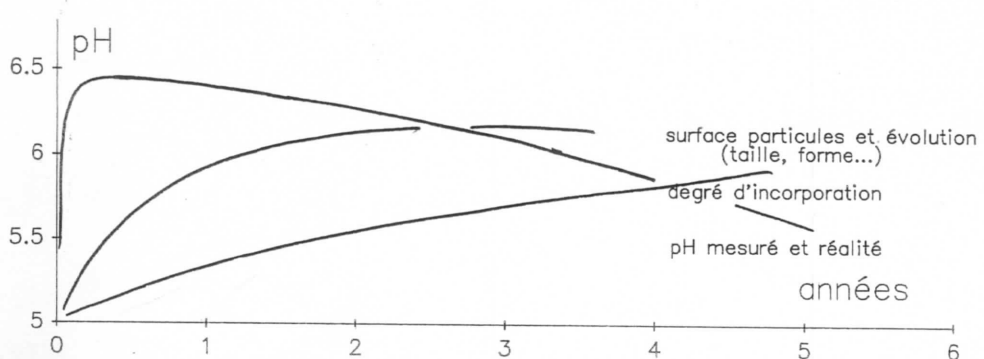
*maîtrise du pH des sols
acides cultivés, par les
amendements calcaires*

thèse présentée en 1981

et

annexe informatique sur disquette

Ph. BUSSIERES - 1990

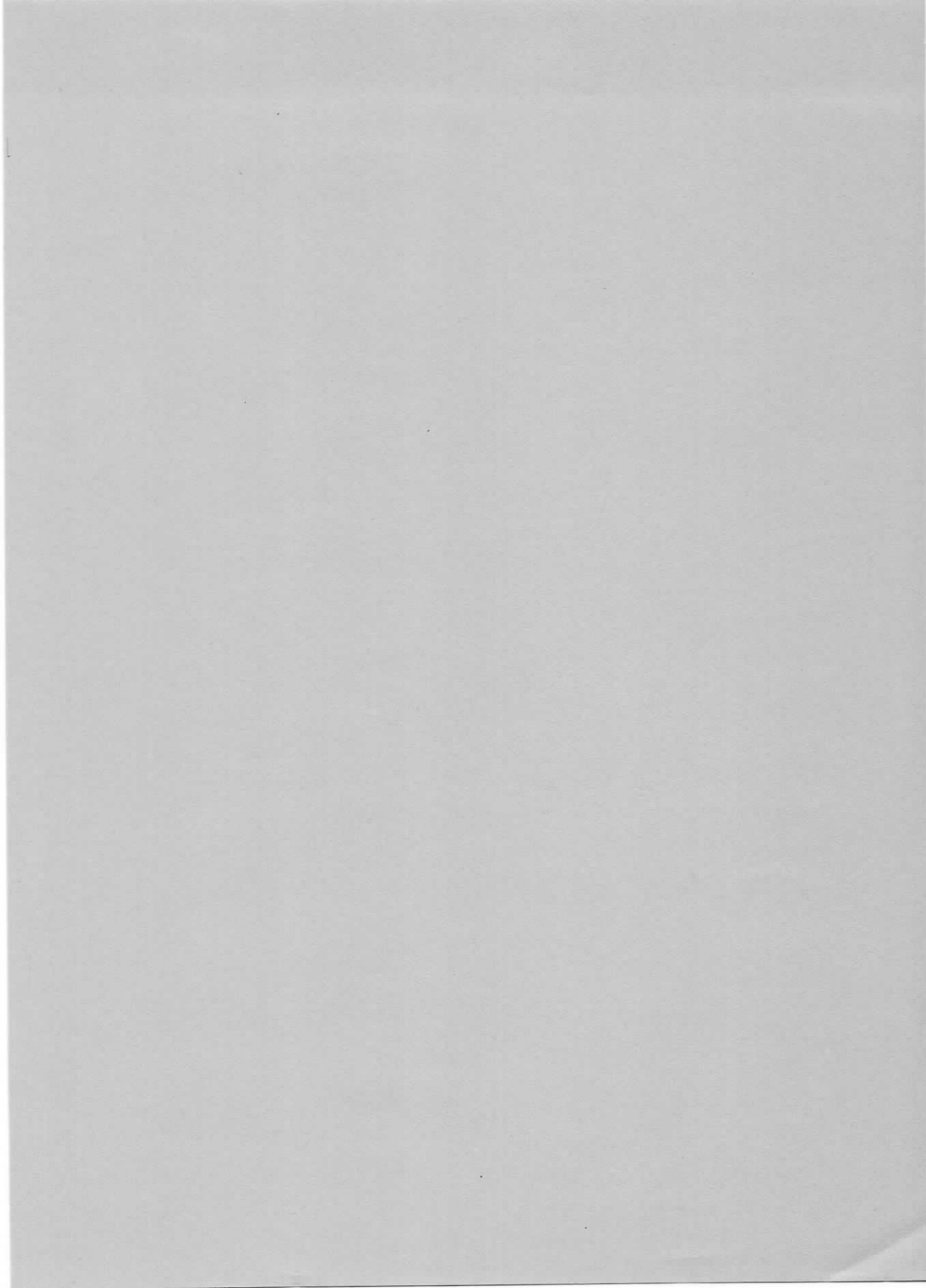


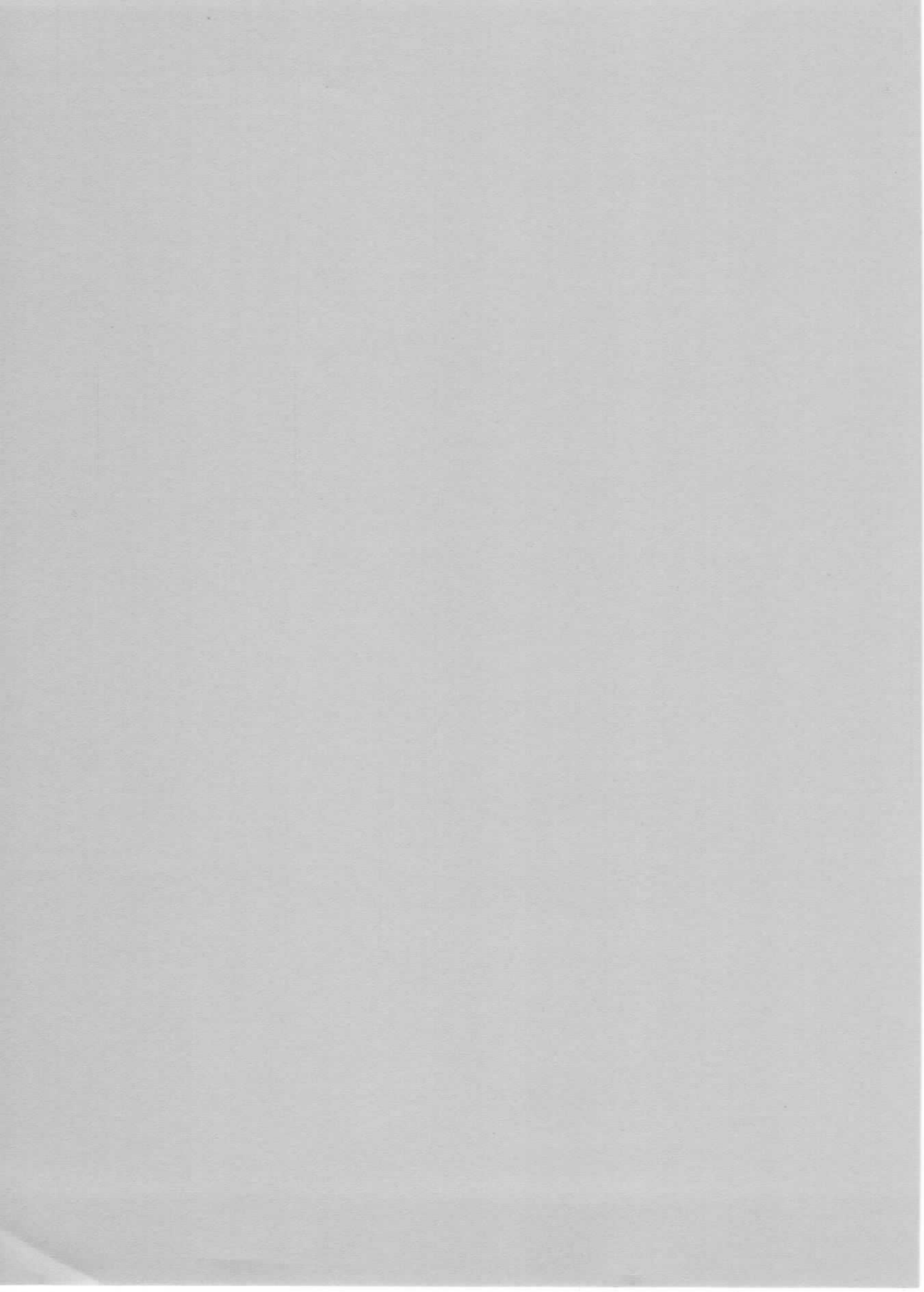
AVERTISSEMENT

Ce document est pour l'essentiel celui d'une thèse: "Maîtrise du pH des sols acides, par les amendements calcaires".

Il comporte, en outre, une annexe constituée d'un logiciel informatique "pHsolac" traduisant une partie importante de la teneur de cette thèse. Ce logiciel doit permettre, avec les réserves qu'il indique, une utilisation aisée du modèle qu'elle établit de variation du pH après apport d'amendement. Il est fourni sur disquette 5 1/4 de 360koct. et fonctionne sur ordinateur PC sous contrôle de MSDOS.

Avril 1990.





THESE

PRESENTEE

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Philippe BUSSIERES

**maitrise du pH des sols acides cultivés,
par les amendements calcaires.**

SOUTENUE, LE 19 OCTOBRE 1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

**MM. L. ANDRE
F. BOURGEAT
G. CALLOT
M. COPPENET
A. GIROU**

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur MONTEL

PRESIDENT

M. le Professeur NOUGARO

VICE-PRESIDENTS

M. CONSTANT	Professeur
M. ENJALBERT	Professeur
M. MARTY	Professeur
M. ANDRE	Maître-Assistant

Directeur de l'E.N.S.A.T.	M. le Professeur RAYNAUD
Directeur de l'E.N.S.C.T.	M. le Professeur LATTES
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	M. l'Ingénieur Principal de l'Armement CRESTIN
Directeur de l'I.G.C.	M. le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

Melle BERDUCOU
M. BIREBENT
M. DIEHL
M. HAMANT

PROFESSEURS

M. ALBERTINI	Cytologie et pathologie végétales
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BELLET	Mécanique - Hydraulique
M. BONEL	Chimie appliquée
M. BOURGEAT	Pédologie
M. BRUEL	Informatique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. BUIS	Biologie Quantitative
M. CALMON	Chimie agricole
M. CANDAU	Zootchnie
M. CONSTANT	Chimie minérale
M. COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. COUDERC	Génie Chimique
M. DABOSI	Métallurgie et réfractaires
M. DAT	Mécanique - Hydraulique
M. ECOCHARD	Agronomie
M. ENJALBERT	Génie Chimique
M. FABRE	Mécanique - Hydraulique
M. FALLOT	Biotechnologie végétale appliquée
M. FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GASET	Chimie industrielle
M. GIBERT	Génie Chimique
M. GILOT	Génie Chimique
M. GOURDENNE	Chimie - Physique
M. GRUAT	Mécanique - Hydraulique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique

- 2 -

M. KALCK	Chimie minérale
M. LABAT	Ichtyologie appliquée
M. LAGUERIE	Génie Chimique
M. LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LENZI	Chimie industrielle
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MASBERNAT	Mécanique - Hydraulique
M. MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MATHIEU	Chimie analytique
M. MONTEL	Chimie inorganique
M. MORA	Génie chimique
M. MORARD	Physiologie végétale appliquée
M. MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MURATET	Génie Chimique
M. NOAILLES	Mathématiques
M. NOUGARO	Mécanique - Hydraulique
M. PECH	Sciences Agronomiques
M. PLANCHON	Sciences Agronomiques
M. TERRON	Zoologie
M. THIRRIOT	Mécanique - Hydraulique
M. TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TRUCHANTON	Mécanique - Hydraulique
M. VOIGT	Chimie minérale.

(mis à jour le 18 décembre 1980)

"Pline, dans son Histoire Naturelle écrite vers la fin du premier siècle de notre ère, rapporte que l'usage de la chaux en agriculture a été inventé par les Bretons et les Gaulois : <<elle était, dit-il, la graisse de leurs terres et elle les avait enrichis>>".

LENGLEN, 1946

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué, d'une part, à l'Institut National de la Recherche Agronomique et, d'autre part, à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

C'est d'abord sous la direction de Monsieur M. COPPENET, Directeur de la Station d'Agronomie de l'INRA à Quimper, que j'ai effectué les premiers travaux. Je remercie vivement Monsieur M. COPPENET de ses nombreux conseils. Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes de la Station de Quimper qui y ont contribué.

Je suis aussi reconnaissant à Monsieur R. GRAS, Station d'Agronomie d'ANTIBES, qui a eu alors l'occasion de m'initier aux notions d'Analyse de Système et de me guider dans l'utilisation des méthodes statistiques.

Puis, pour mieux étudier certains aspects physico-chimiques fondamentaux des calcaires dans ce travail, Monsieur A. GIROU m'a alors accueilli dans son laboratoire du Département de Chimie de l'INSA. Je le remercie très sincèrement de son accueil chaleureux et de ce qu'il m'a appris.

Je remercie Monsieur H. ROQUES, Directeur du Département de Chimie de l'INSA et Monsieur L. GACHON, chef du Département d'Agronomie à l'INRA, pour leurs conseils et pour avoir permis la réalisation de ce travail.

Que Monsieur L. ANDRE, - Professeur de Science du Sol à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse -, et Monsieur G. CALLOT, - Station de Science du Sol de l'INRA à Montpellier -, trouvent toute ma reconnaissance d'avoir au cours de plusieurs entretiens, apporté leurs critiques, leurs conseils et leurs encouragements.

Enfin, je remercie Monsieur BOURGEAT, Professeur de Pédologie à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse d'avoir accepté de présider ce jury.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION.....	1
OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	2
DEMARCHE SUIVIE.....	3
PREMIERE PARTIE : ANALYSE ET MODELISATION DE LA VARIATION DU pH, APRES APPORT D'AMENDEMENTS CALCAIRES, DANS DES SOLS ACIDES CULTIVES.	
<u>CHAPITRE 1</u> : DEFINITION DU pH D'UN SOL ACIDE CULTIVE.....	7
<u>CHAPITRE 2</u> : ANALYSE DE LA VARIATION DU pH APRES APPORT D'AMENDEMENTS CAL- CAIRES DANS DES SOLS ACIDES CULTIVES.....	9
<u>CHAPITRE 3</u> : MODELISATION DE LA CINETIQUE DU pH APRES APPORT D'AMENDEMENT CAL- CAIRE REPARTI UNIFORMEMENT DANS UN SOL ACIDE CULTIVE.....	23
DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DE PARTICULES D'AMENDEMENTS CAL- CAIRES EN PHASE AQUEUSE CARBONIQUE.	
<u>CHAPITRE 1</u> : ETUDE DE LA DISSOLUTION DE PAR- TICULES CALCAIRES EN PHASE AQUEU- SE CARBONIQUE.....	35
<u>CHAPITRE 2</u> : ETUDE DE LA DISSOLUTION D'ECHAN- TILLONS D'AMENDEMENTS DANS LE TEST DE LA SOLUBILITE CARBONIQUE..	85

TROISIEME PARTIE : CONFRONTATION DU MODELE PROPOSE
A DES AUGMENTATIONS DU pH OBSER-
VEES APRES APPORT DE PARTICULES
CALCAIRES REPARTIES UNIFORMEMENT
DANS UN SOL.

<u>CHAPITRE 1</u> : EXPERIENCE EN POT.....	103
<u>CHAPITRE 2</u> : EXPERIENCE EN CASE LYSIMETRIQUE..	110
QUATRIEME PARTIE : CONFRONTATION DU MODELE PROPOSE AUX AUGMENTATIONS DU pH OBSERVEES DANS DES SOLS ACIDES CULTIVES....	125
CINQUIEME PARTIE : CONCLUSIONS POUR LA PRATIQUE DES APPORTS D'AMENDEMENTS CAL- CAIRES EN SOLS ACIDES.....	147
CONCLUSION GENERALE.....	157

INTRODUCTION

Dans les sols acides, qui représentent environ la moitié des sols français, les performances de la majorité des plantes cultivées sont fortement améliorées par l'emploi des amendements calcaires.

Ces sols se caractérisent par leur acidité, mais aussi, le plus souvent, par des quantités d'aluminium et, parfois, de manganèse échangeables toxiques pour beaucoup d'espèces et de variétés végétales. Par contre, plusieurs éléments utiles y sont en faible quantité ou, quand ils sont présents, sont sous forme peu assimilables (Ca, Mg, P). Ceci s'explique assez bien par la nature de la roche-mère, les facteurs climatiques et, parfois, la végétation (COPPENET, 1957 ; JUSTE, 1965).

Des augmentations du taux de calcium échangeable et du pH diminuent les quantités et proportions de l'aluminium et du manganèse échangeables qui précipitent ; les éléments utiles deviennent plus disponibles. Il en résulte, en définitive, que les rendements et compositions minérales des cultures sont améliorés.

Cependant, au delà d'une certaine valeur du pH, le manganèse, le zinc, le bore, nécessaires en faible quantité, en devenant moins solubles sont insuffisamment assimilables et des carences graves apparaissent chez les végétaux. En outre, certains parasites, comme le Piétin échaudage des céréales, se développent préférentiellement (COPPENET, 1957) ; la vitesse de modification du pH est probablement déterminante.

Les sols acides de Bretagne, en particulier, qui reposent sur granites ou schistes et sont riches en matière organique (4 à 8 %), souvent peu profonds et de texture limono-sableuse, ont un pH inférieur à 5 lorsqu'ils n'ont pas été amendés ^{en} calcaire depuis longtemps. L'ensemble des mécanismes précédents liés à leur acidité intervient sur la production des cultures. La mesure du pH standard du sol, particulièrement facile à effectuer, est alors un paramètre important de l'état du milieu : les travaux menés sur ces sols ont montré que le pH optimal, obtenu à l'aide d'amendements calcaires, est compris entre 6,0 et 6,5, compte tenu des systèmes de culture qui y sont actuellement pratiqués (COPPENET, 1957).

OBJECTIFS DE L'ETUDE

Les amendements riches en carbonate de calcium permettent d'augmenter simultanément le calcium échangeable et le pH du sol. Cependant, leur effet optimal n'est observé que s'ils amènent le pH dans un intervalle étroit et l'y maintiennent. Il importe donc de les utiliser convenablement, d'autant plus que des apports excessifs ne peuvent pas être rapidement corrigés.

On distingue, en général, deux types d'apports : d'une part, les apports de "redressement" qui ont pour but d'augmenter rapidement le pH du sol jusqu'à la valeur désirée, d'autre part, les apports d'"entretien" dont le rôle est de maintenir le pH du sol à cette même valeur.

La réalisation de ces deux types d'apports nécessite de tenir compte à la fois de la vitesse d'évolution des amendements et de celle du milieu.

Or, si de nombreux travaux ont été effectués sur les amendements calcaires, ils n'en permettent pas toujours une maîtrise suffisante, surtout quand il s'agit d'opérer à l'aide d'amendements nouveaux. Peut-être, cela tient-il au fait que lorsqu'ils ont été effectués en plein champ, ils ont été surtout orientés vers l'obtention de références ; tandis que ceux effectués au laboratoire ont été surtout limités à la dissolution de particules calcaires, sans avoir relié leurs résultats au pH du sol et sans avoir été suffisamment confrontés au plein champ.

Pour progresser, nos objectifs seront alors pour l'essentiel :

- essayer d'établir un modèle de la variation du pH après apport d'amendement calcaire,
- examiner dans quelle mesure il rend compte des variations de pH mesurées en plein champ.

Ceci pourrait nous permettre ultérieurement de mieux juger des possibilités et modalités d'utilisation de nouveaux amendements étudiés à la demande du Centre National pour l'Exploitation des Océans.

DEMARCHE SUIVIE

Pour essayer, ainsi, de rendre compte de l'évolution du pH de sols acides cultivés (fig. 1) ayant reçus des amendements calcaires, nous procéderons, dans une première partie, à l'analyse du système que constituent de tels sols, orienté par le souci de dégager les facteurs prépondérants. Nous établirons alors un modèle M (fig. 1) de cette évolution du pH, prenant en compte, parmi ces principaux facteurs, les plus aisés à considérer.

Puis nous examinerons, de façon expérimentale, d'une part, le bien fondé de certaines relations prises en compte par le modèle M, dans des dispositifs plus simples que le sol cultivé (fig. 1 ; dispositif L) et d'autre part, le degré de validité de M dans des dispositifs où n'interviennent pas les facteurs importants qu'il néglige (fig. 1 ; dispositif S).

Dans une quatrième partie, nous comparerons les augmentations du pH indiquées par le modèle simple M aux augmentations mesurées dans des sols acides cultivés.

Nous dégagerons, enfin, quelques conclusions relatives à l'emploi des amendements calcaires.

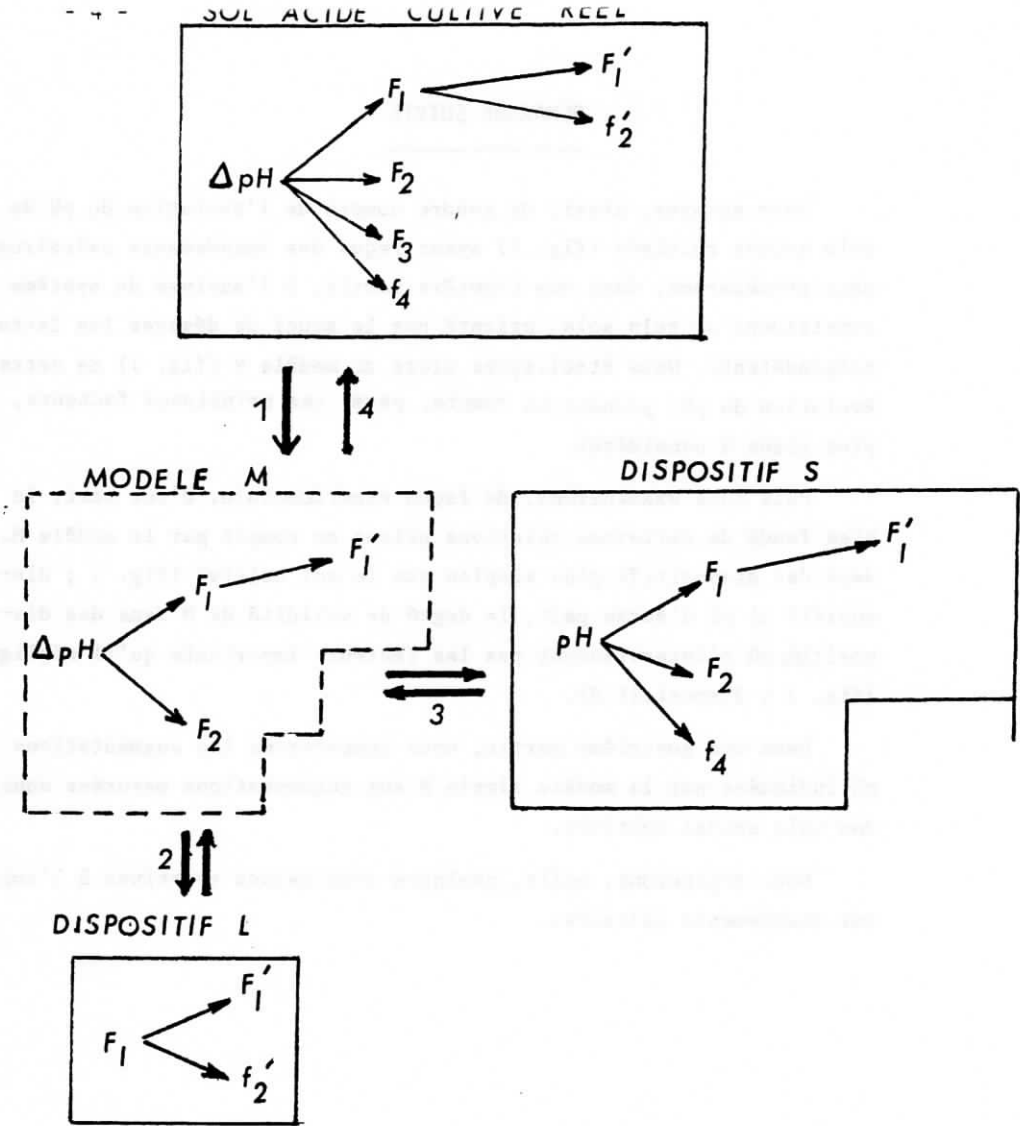


FIGURE 1 - Schématisation de la démarche d'étude.

ΔpH variation de pH

$F_1 \dots F_1'$ facteurs supposés importants

$f_1 \dots f_1'$ facteurs supposés peu importants

1... ordre des chemins suivi

\longrightarrow transfert d'information

\rightarrow "dépend de"

PREMIERE PARTIE

ANALYSE ET MODELISATION
DE LA VARIATION DU pH,
APRES APPORT D'AMENDEMENTS CALCAIRES,
DANS DES SOLS ACIDES CULTIVES.

CHAPITRE 1.

DEFINITION DU pH D'UN SOL ACIDE CULTIVE

La définition opératoire de la mesure du pH, utilisée dans l'étude des réponses des cultures à ce paramètre, résulte de deux types d'intervention :

- les techniques analytiques mises en oeuvre sur les échantillons de sol,
- l'échantillonnage du sol étudié.

1 - LES TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES.

Le pH d'un échantillon de sol est le résultat de la mesure faite à l'aide d'électrodes classiques de verre plongeant dans la suspension obtenue en mélangeant, dans un bécher, la partie fine d'un sol (inférieure à 2 mm) séché préalablement à l'air, à de l'eau déminéralisée, dans un rapport égal à $\frac{1}{2,5}$. La mesure est effectuée après deux heures de mise en contact et d'agitation intermittante.

De l'utilisation de ces techniques, on peut déduire que :

- la signification chimique du pH ainsi obtenu est imprécise en raison de l'hétérogénéité du milieu,
- la valeur mesurée après deux heures, temps considéré comme permettant d'avoisiner l'équilibre, n'est pas le pH dans le sol en place, dont la valeur est sans doute variable dans le temps (CALLOT et al, 1978) ; elle est entâchée d'arbitraire de par les conditions opératoires choisies.

2 - L'ECHANTILLONNAGE DU SOL.

L'échantillon de sol sur lequel est effectuée la mesure est issu du mélange de plusieurs prélèvements élémentaires : si ceux-ci sont différents, il peut exister des phénomènes d'échange, donc une variation de la composition ionique de la solution. Le pH ainsi mesuré ne sera donc pas représentatif de chaque échantillon.

Le pH du sol, mesure standardisée conventionnelle, ne reflète qu'en partie l'activité des protons de la phase liquide du sol en place. Ceci nous contraindra, d'une part, à effectuer certaines démarches empiriques, et, d'autre part, à limiter les comparaisons entre pH du sol et pH mesuré en phase liquide.

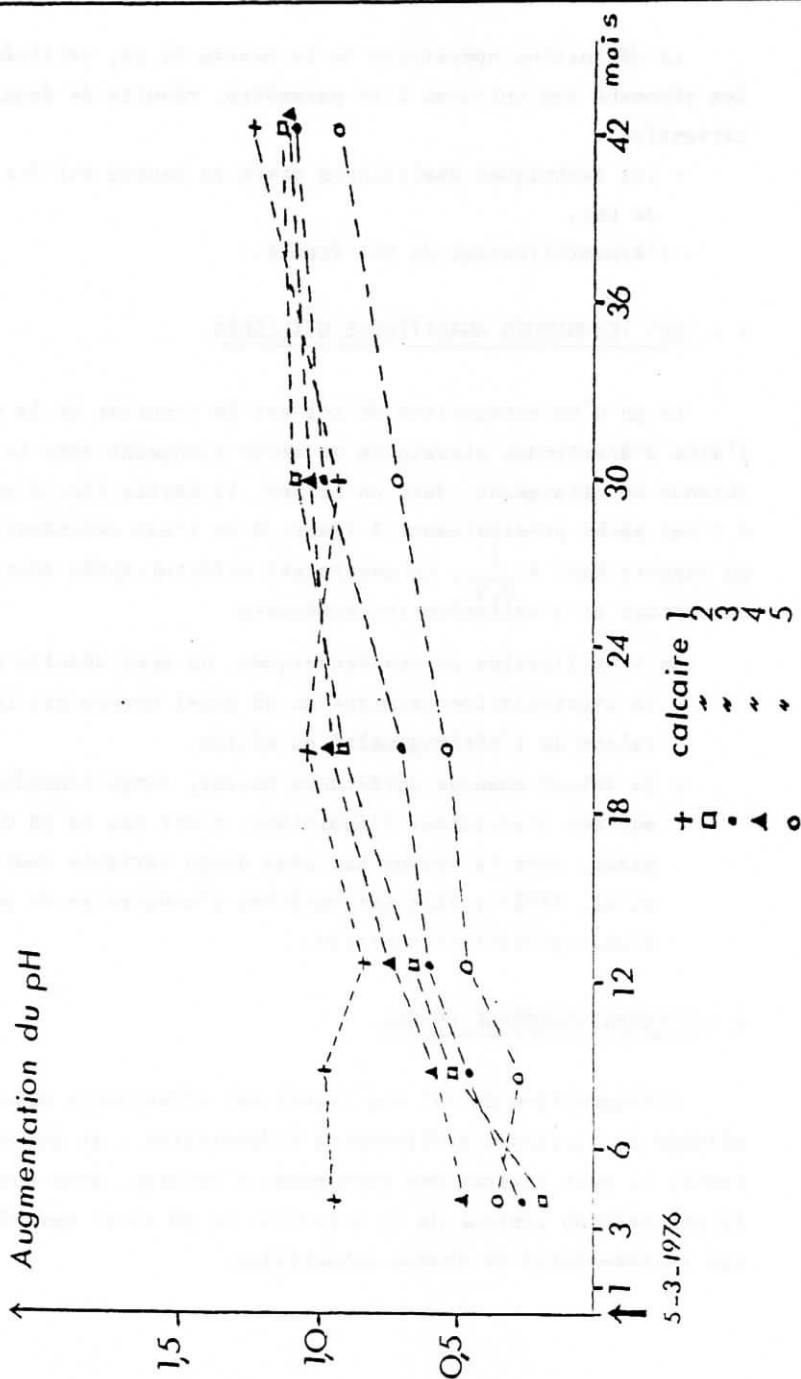


Fig. 2 - Augmentation du pH dans un sol acide après apports d'amendements calcaires à la dose de 10 T CaCO_3/ha .

CHAPITRE 2.

ANALYSE DE LA VARIATION DU pH, APRES APPORT D'AMENDEMENTS CALCAIRES,

DANS DES SOLS ACIDES CULTIVES

1 - ANALYSE GENERALE

Le terme "sol" désignera ici le matériau compris dans le volume déterminé par la profondeur de la couche de terre labourée et par une surface horizontale multiple de la maille des hétérogénéités dues aux interventions techniques des outils des travaux du sol (par exemple, largeur de la charrue). Nous nous limiterons au cas où les caractéristiques du matériau ne présentent pas de gradients horizontaux.

Dans de tels sols acides, après apport d'amendements calcaires différents, dont nous détaillerons ultérieurement les caractéristiques, nous avons observé que les variations du pH au cours du temps sont celles que représente la figure 2.

Ces sols comportent plusieurs types d'éléments :

- une phase solide constituée :
 - . de particules calcaires
 - . d'éléments notés ici sol, complexe argilo-humique et minéraux grossiers.
 - . de fragments de matières organiques libres
- une phase liquide,
- une phase gazeuse,
- une phase organique vivante (racines, microorganismes),

qui sont imbriqués entre eux de façon hétérogène à divers degrés:

- . les particules calcaires sont réparties plus ou moins entre les bandes de labour, selon les conditions de celui-ci et des façons culturales qui l'ont précédé ; elles peuvent d'ailleurs être au contact direct des résidus organiques laissés par la culture précédente, sur lesquels les amendements ont été apportés avant le labour.

- . les éléments sol sont agencés en laissant des porosités de taille et de forme variables plus ou moins accessibles aux solutions et aux gaz qui y circulent (vitesse d'infiltration du liquide à travers l'ensemble presque toujours très inférieure à 10 cm/heure).

Dans un échantillon de tels sols, une variation du pH après un petit intervalle de temps devrait dépendre de plusieurs facteurs de la façon dont l'indique la fig. 3,

et que nous allons mieux examiner en ce qui concerne la vitesse de dissolution des particules calcaires.

2 - ANALYSE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DES PARTICULES CALCAIRES.

On peut, en effet, raisonnablement supposer que le transfert du calcium des particules calcaires vers les éléments du sol s'effectue par une dissolution dans la phase liquide.

Examinons quelles sont les connaissances relatives à la dissolution de particules calcaires en phase aqueuse.

2₁ - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA DISSOLUTION DE PARTICULES CALCAIRES EN PHASE AQUEUSE.

2₁₋₁ - Les mécanismes en jeu.

L'ensemble des réactions qui interviennent dans le système $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ a été représenté par ROQUES (1969), selon la figure 4. Dans cet ensemble, les différents types de réactions sont les suivantes :

- les réactions de transfert entre phases gazeuse et liquide,
- les réactions chimiques au sein de la phase liquide (réarrangements ioniques).
- la réaction de dissolution proprement dite qui comporte :
 - . des réactions de surface
 - . des réactions de diffusion à l'interface solide-liquide.

Les réactions de surface mettent en jeu :

- le départ des ions Ca^{++} et CO_3^{--} du réseau cristallin,
- le déplacement de ces ions sur la surface solide,
- les réactions dans un film adsorbé à la surface du solide (solvatation et réarrangements ioniques),

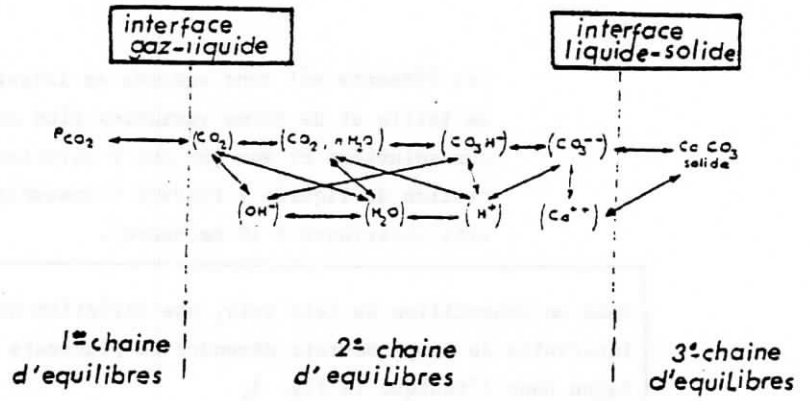


Fig. 4 - Réactions dans le système $CaCO_3-H_2O-CO_2$ (selon ROQUES H., 1969).

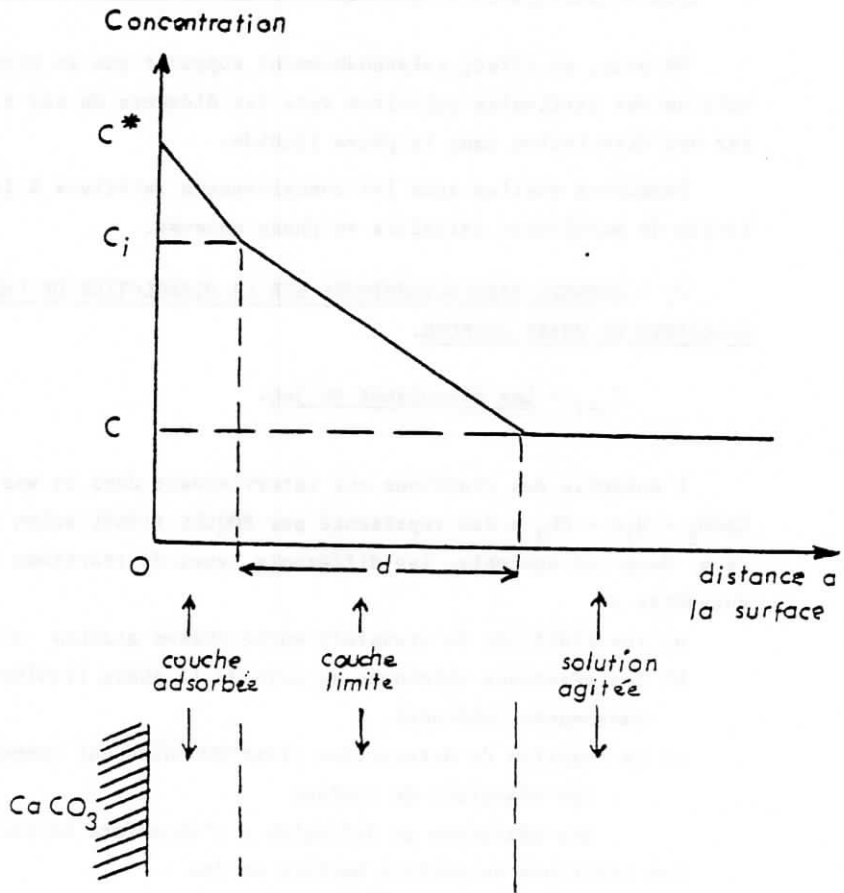


Fig. 5 - Profil de concentration près de la surface calcaire.

- le transport dans ce film adsorbé (figure 5).

Les réactions de diffusion se produisent dans une couche de liquide située entre le film adsorbé et la phase aqueuse homogène en mouvement (figure 5). L'épaisseur de cette couche, en partie immobile, dépend de l'hydrodynamique de la phase aqueuse. La localisation exacte des réactions entre les espèces chimiques est mal connue : on envisage, en général, les deux cas que représente la figure 6.

Le plus souvent, les réactions de transfert entre phases gazeuse et liquide, ainsi que les réactions chimiques au sein de la phase liquide sont beaucoup plus rapides que la réaction de dissolution proprement dite. Ce sont alors les réactions de surface (ou "la réaction de surface") ou les réactions de diffusion (ou "la réaction de diffusion"), qui contrôlent la vitesse d'évolution du système.

2₁₋₂ - Les modèles utilisés pour rendre compte de la vitesse de dissolution.

a) Cas où la vitesse de dissolution est contrôlée par la vitesse de diffusion à l'interface solide-liquide.

L'équation utilisée correspond à la loi de FICK :

$$\frac{dm}{V dt} = D \frac{S}{V} \frac{C_i - C}{d} = k_t \frac{S}{V} (C_i - C)$$

où :

m = masse de soluté

V = volume de la solution

D = coefficient de diffusion $L^2 T^{-1}$

S = surface de la couche de liquide

C_i = concentration à la surface de la couche adsorbée

C = concentration au sein de la solution

d = épaisseur de la couche diffuse

k_t est appelé "facteur de facilité"

Le plus souvent C_i est assimilé à la valeur de la solubilité à l'équilibre C_{eq} .

b) Cas où la vitesse de dissolution est contrôlée par la vitesse de la réaction de surface.

L'équation utilisée est similaire à celles des vitesses de réaction en cinétique homogène :

$$\frac{dm}{V dt} = k_r \frac{S}{V} (C_{eq} - C)^n$$

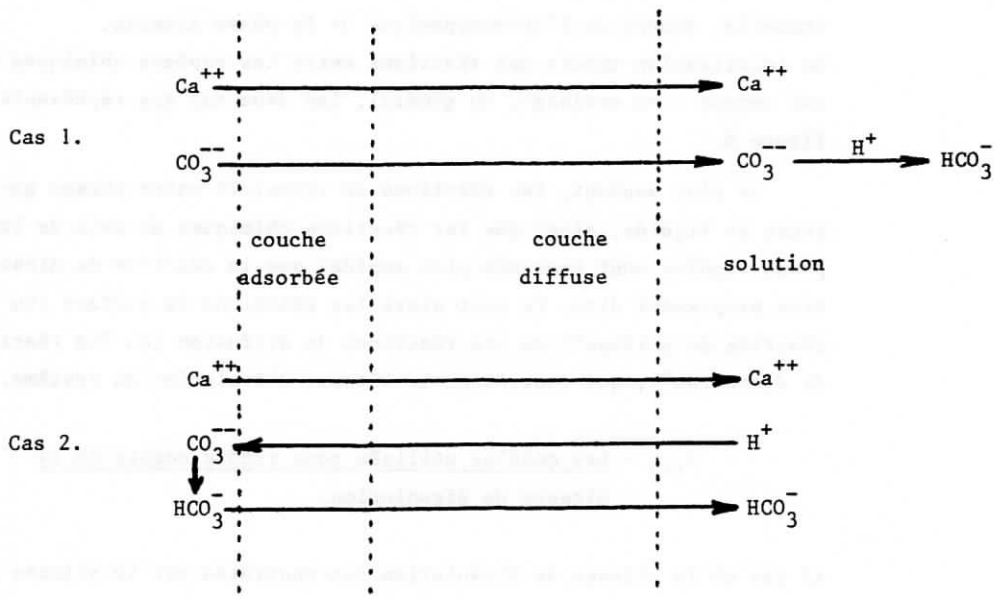


Figure 6 - Schémas supposés de la réaction de dissolution.

où :

k_r a une dimension qui est fonction de n
 $C_{eq} - C$ est appelé "facteur de potentialité"

Cependant, cette équation est empirique et l'exposant n ne peut pas être assimilé à un ordre de réaction comme en cinétique homogène.

DELMAS (1979) a proposé, pour un matériau constitué de j groupements ioniques, une équation un peu différente :

$$\frac{dm}{V dt} = k_s \frac{S}{V} (C_{eq_1} - C) (C_{eq_2} - C) \dots (C_{eq_j} - C)$$

2₁₋₃ - Les résultats obtenus

Les différentes expériences de dissolution du $CaCO_3$ ont conclu à un contrôle de la vitesse de dissolution :

- par la diffusion :
 - . à $pH < 5$ et faible vitesse d'écoulement de la phase liquide (PLUMMER et al, 1978),
 - . à faible vitesse d'écoulement (ESCLAMADON, 1980).
 - par la réaction de surface :
 - . à $pH > 5$ et quelle que soit la vitesse d'écoulement (PLUMMER et al, 1978)
 - . à $pH < 5,9$: $n = 2$, et ,
 - . à $pH > 5,9$: $n = 4$ (PLUMMER et WIGLEY, 1976)
 - . à forte vitesse d'écoulement (ESCLAMADON, 1980).
- (in ESCLAMADON, 1980).

2₁₋₄ - Conclusion

Dans une solution aqueuse, la vitesse de dissolution de particules calcaires peut s'écrire en général :

$$\frac{dm}{v dt} = k_r \frac{S}{v} (C_{a_{eq}} - C_a)^n \quad n \gg 1$$

et en particulier, si la diffusion contrôle la vitesse de dissolution :

$$\frac{dm}{v dt} = k_t \frac{S}{V} (C_{a_{eq}} - C_a)$$

2₂ - ANALYSE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DANS LE SOL.

La phase liquide du sol occupe une plus ou moins grande partie des porosités du sol. Le plus souvent, elle est comprise dans les porosités les plus petites (inférieures à quelques microns lorsque le potentiel capillaire est de 3). La surface calcaire au contact de la phase aqueuse sera donc la totalité ou une partie, seulement, de la surface S (fig. 7).

La vitesse de dissolution de cette fraction s pourra être contrôlée :

- soit par des réactions de surface,
- soit par la diffusion près de la surface calcaire.

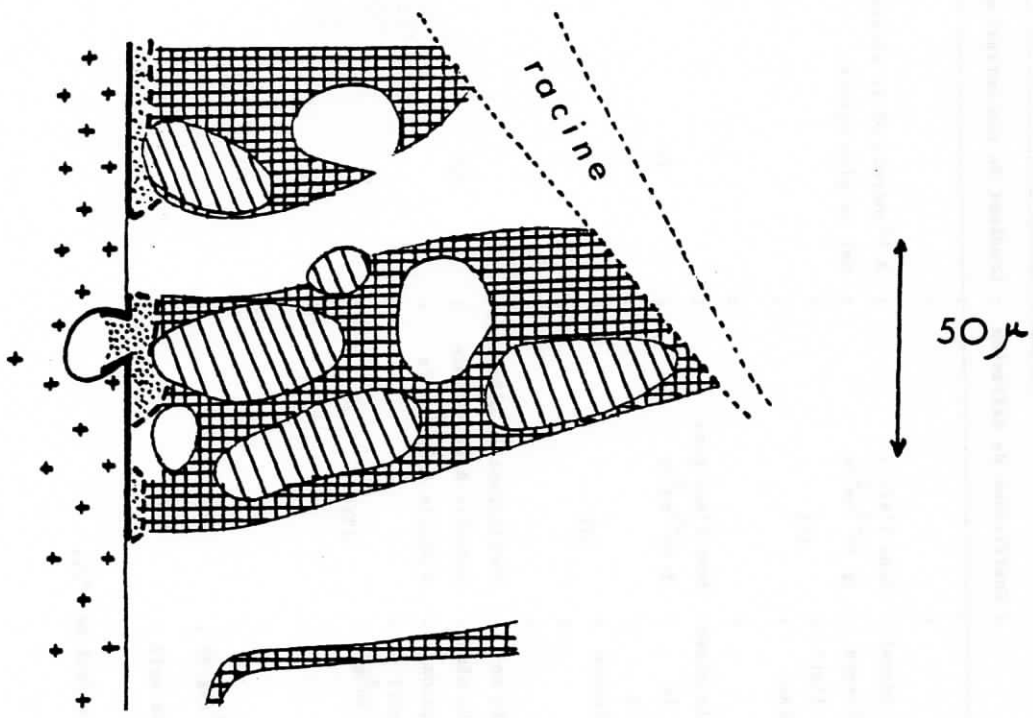
La vitesse d'écoulement près de la surface calcaire va intervenir pour déterminer ce contrôle. Elle sera fonction, notamment, de la taille des porosités existant au contact de la surface calcaire et occupées par la phase liquide : on sait en effet que la conductivité hydraulique dans les sols est expliquée principalement par les porosités les plus grandes. (GUENNELON et DE COCKBORNE, 1975) ; in JAILLARD, 1980).

De ces taille et vitesse d'écoulement va dépendre aussi la réalisation d'une phase liquide homogène comparable à celle des expériences avec lesquelles ont été établies les équations de vitesse en solution aqueuse.

Si cette phase aqueuse y est quasiment homogène, alors les réactions de dissolution vont avoir pour équations celles que nous avons vues précédemment.

Dans le cas contraire, il n'est pas facile de prévoir l'équation de vitesse des réactions de surface puisque celle-ci est empirique. Par contre, en ce qui concerne la réaction de diffusion, le gradient de concentration va dépendre de la diffusion vers le sol. La vitesse de cette dernière sera surtout conditionnée par l'endroit où les facteurs qui la régissent sont les plus faibles (surface d'échange, coefficient de diffusion, facteur de potentialité). Celui-ci pourrait être l'endroit où la phase liquide, directement au contact de la surface calcaire, pénètre dans les porosités du sol. La vitesse de diffusion pourrait alors avoir pour équation :

$$\frac{dm}{dt} = k p S (Ca_{eq} - Ca_{\text{sein du sol}})$$











-  Calcaire
-  Complexe argilo-humique + porosités fines + phase liquide
-  Élément minéral grossier
-  Phase liquide
-  Grande porosité + gaz
-  Surface calcaire S
-  Interface $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (sS)
-  Interface phase liquide côté calcaire et côté sol (pS)

Fig.7 - Schématisation d'une surface calcaire au contact du sol.

où p est le rapport entre la surface des sections des porosités du sol et la surface calcaire.

Ainsi, la vitesse de dissolution devrait être fonction de la surface des particules S et du facteur de potentialité.

3 - ANALYSE DES VARIATIONS DE LA VITESSE DE DISSOLUTION.

Les particules calcaires étant réparties dans toute la couche de sol, la dissolution paraissant se poursuivre plusieurs années, la vitesse de dissolution peut-être variable :

- dans le temps,
- dans l'espace.

3₁ - VARIATIONS DANS LE TEMPS.

Considérons le cas où les particules sont réparties uniformément dans l'espace.

a) - la surface calcaire.

Elle devrait diminuer avec la diminution de taille des particules, en relation avec leur forme. Cependant, elle peut-être modifiée en fonction du type de réaction qui contrôle la dissolution (réactions de surface ou de diffusion).

Au cours du temps, elle pourra, en outre, fréquemment varier en fonction de l'importance de la phase aqueuse.

b) - la facteur de potentialité.

La concentration en calcium devrait s'accroître si le bilan du calcium est positif (régime de redressement), ou bien être constante en régime stationnaire (entretien). Les percolats obtenus sous cases lysimétriques donnent un exemple de ces variations :

	Ca mg/l
cases acides	55
cases cultivées amendées	66

(moyennes de 11 années ; COPPENET, 1969)

En régime d'entretien, la valeur C_{aeq} devrait être constante. En régime de redressement, l'accroissement de l'activité des microorganismes et des racines pourrait augmenter la PCO_2 . Si la vitesse de diffusion du CO_2 est suffisante, la valeur C_{aeq} sera augmentée.

Ainsi, il se peut que le facteur de potentialité varie peu en fonction du degré d'avancement de la dissolution.

A côté de ces variations progressives, vont exister des alternances rapides du volume de la phase aqueuse constamment renouvelée ; elles vont provoquer des dilutions et des concentrations. Bien que celles-ci concernent à la fois le calcium et le CO_2 dissous, comme d'ailleurs les autres ions, des précipitations pourront avoir lieu.

3₂ - VARIATIONS DANS L'ESPACE.

Considérons le cas où les particules sont réparties uniformément dans la couche de sol.

Si le sens dominant de la circulation de la phase liquide est orienté vers la profondeur, deux phénomènes antagonistes vont être observés :

- gradient de concentration en calcium du fait de la percolation de la phase liquide se chargeant en calcium,
- gradient de la PCO_2 (augmentation de la PCO_2 avec la profondeur, DEMOLON, 1932), souvent estimée, environ, à 10^{-2} atm.

dont la résultante pourrait être une faible variation de vitesse.

Si nous considérons le cas de particules réparties de façon hétérogène, il est possible qu'il y ait des zones à différents degrés de saturation. Dans les zones les plus saturées, des précipitations peuvent avoir lieu et, en particulier si les particules calcaires ne sont pas toutes de même taille, sur les plus grosses d'entre elles, au détriment des plus fines (phénomène de mûrissement d'OSWALD ; in CALLOT, 1980). Des mécanismes complexes d'échanges vont avoir lieu entre les différentes zones.

3₃ - CONCLUSION.

La vitesse de dissolution de particules calcaires réparties uniformément dans le sol est susceptible de varier au cours du temps et de dépendre de leur position dans la couche de sol : il est évidemment difficile de prendre en compte toutes les variations des facteurs qui en sont causes.

Parmi ces variations, on peut distinguer :

- des variations progressives,
- des variations rapides et alternatives, liées surtout aux renouvellements de la phase aqueuse par les pluies.

Compte tenu de l'échelle du temps que nous considérons, nous pouvons faire l'hypothèse qu'à ces dernières est liée une vitesse moyenne apparente.

Le tableau suivant schématise alors les paramètres supposés de cette vitesse moyenne, dans les cas où elle est :

- d'une part, égale à celle de l'élimination du calcium (régime d'entretien),
- d'autre part, supérieure à celle-ci (régime de redressement).

Paramètres	Régime	
	entretien	redressement
Surface	$S \rightarrow 0$	$S \rightarrow s \ll 0$
Ca	Constant	\nearrow
Ca _{eq}	Constant	?

Dans les sols de Bretagne, où :

- les alternances hydriques sont peu marquées,
- les remaniements souvent annuels (cultures annuelles avec labour),

on peut faire l'hypothèse que la vitesse de dissolution d'amendements répartis uniformément dans le sol, pourrait s'écrire, en régime d'entretien :

$$\frac{dM}{Vdt} = K \frac{S}{V} \quad (1)$$

si le facteur de potentialité est constant, et intégré dans la constante K.

Cette relation pourrait aussi être valable pour un régime de redressement si le facteur (Ca_{eq} - Ca) varie peu par rapport à la surface d'échange S.

4 - CONCLUSION DE L'ANALYSE.

Il semble qu'une variation du pH devrait dépendre :

- de la variation du taux de saturation en calcium du complexe argilo-humique puisque c'est le cation majoritaire : celle-ci va être notamment fonction de la vitesse de dissolution des particules calcaires,

- de l'incidence de la concentration en calcium du sol sur le pH.

L'analyse qui a été faite de la vitesse de dissolution des particules calcaires montre que :

- si les particules calcaires sont réparties de façon homogène dans le sol, l'expression de la vitesse pourrait être identique à celle utilisée en phase aqueuse; cependant, compte tenu des micro-variations dans l'espace et dans le temps des conditions du milieu, cette vitesse ne peut avoir que la signification d'une vitesse moyenne,
- si les particules sont réparties de façon hétérogène, leur vitesse de dissolution apparente pourrait être diminuée en raison de plus grandes variations locales du facteur de potentialité.

Dans ce dernier cas, la mesure du pH elle même pourrait dépendre aussi de cette hétérogénéité.

Nous allons nous limiter à chercher à établir un modèle de la variation du pH en prenant seulement en compte une vitesse moyenne de dissolution. Encore, allons nous nous restreindre en supposant que la variation de la surface des particules calcaires est seule importante.

CHAPITRE 3

MODELISATION DE LA CINETIQUE DU pH APRES APPORT D'AMENDEMENT CAL-

CAIRE REPARTI UNIFORMEMENT DANS UN SOL ACIDE CULTIVE.

Examinons successivement :

- le bilan du calcium
- la cinétique de dissolution des particules calcaires
- l'incidence du calcium échangeable sur le pH.

1 - LE BILAN DU CALCIUM.

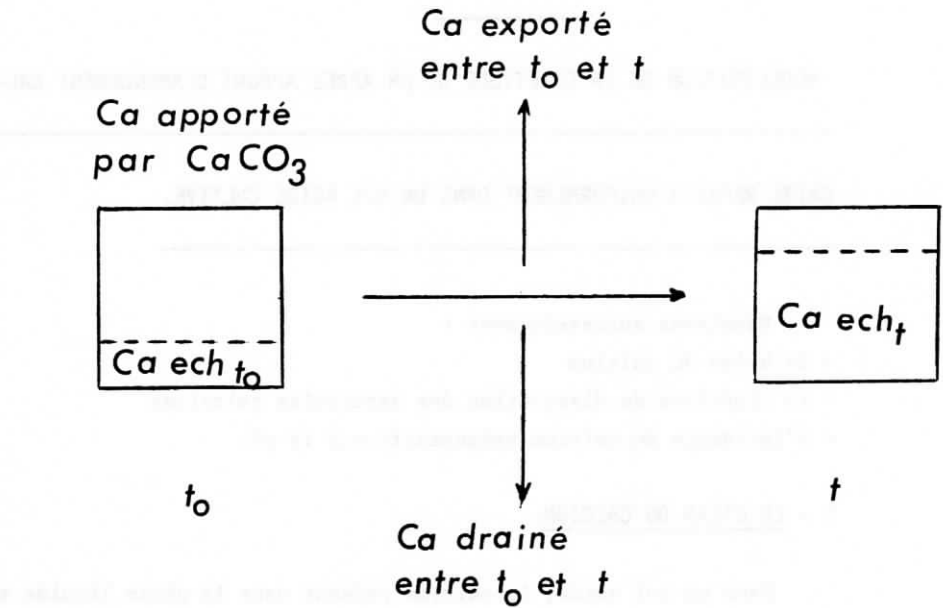
Dans un sol acide, le calcium présent dans la phase liquide et retenu sur le complexe argilo-humique reste sous forme échangeable par l'acétate d'ammonium. Si à t_0 , avant l'apport d'amendement, on mesure une quantité $Ca_{ech\ t_0}$ de calcium échangé par l'acétate d'ammonium, à un temps t on a (fig. 8) :

$$Ca_{ech\ t} = Ca_{ech\ t_0} + Ca_0 - Ca_t - Ca_{dr} - Ca_{exp}$$

où :

- Ca_0 = quantité de calcium apporté sous forme calcaire à t_0
- Ca_t = quantité de calcium restant sous forme calcaire à t
- Ca_{dr} = quantité de calcium drainé entre t_0 et t
- Ca_{exp} = quantité de calcium exporté par les cultures entre t_0 et t

Rapportée à la couche de terre arable (2500 T/ha), la quantité de calcium échangeable d'un sol granitique de Bretagne varie de 1000 kg/ha (terre abandonnée) à 5000 kg/ha (terre cultivée et amendée). En cases lysimétriques cultivées, à QUIMPER, le calcium drainé annuellement est environ de 200 kg/ha. Selon les modalités d'exploitation, les exportations en calcium peuvent varier de 20 à 100 kg/ha. Dans ce bilan, devrait être inclus le calcium contenu sous des formes plus ou moins libres dans certains engrais et dans les fumures organiques en provenance de l'extérieur.



exemple

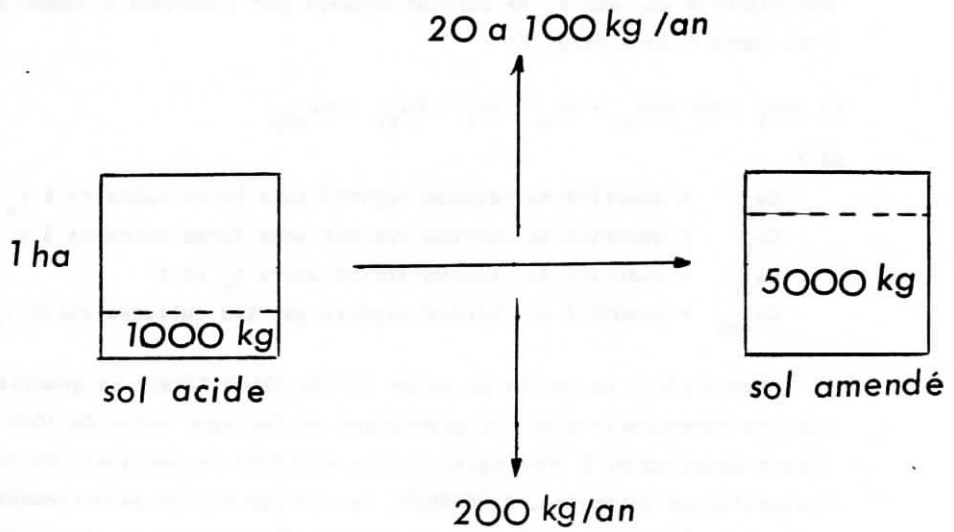


Fig. 8 -

2 - CINETIQUE DE DISSOLUTION DES PARTICULES CALCAIRES.

Si Q_0 et Q sont les quantités de calcaire à t_0 et t , et si M est la quantité de calcium passée en solution entre t et t_0 , on a, compte tenu du rapport des masses atomique et moléculaire de Ca et $CaCO_3$:

$$Q = Q_0 - \frac{100}{40} M$$

d'où :

$$dQ = -\frac{100}{40} dM$$

Si dM suit l'équation (1) -page 21- on a :

$$dQ = -\frac{100}{40} K S . dt = - k S dt$$

où k est une constante positive égale à la quantité de calcaire dissoute par unité de temps et de surface, et dont la dimension est donc celle d'un flux.

La solution de cette équation va dépendre de la forme des particules. Considérons en détail le cas de particules de forme cylindrique parfaite.

Pour n particules identiques en cylindres longs de masse q_0 , de longueur h , de volume v_0 , de rayon r_0 et de surface s au temps t_0 (et q, h, v, r, s , ces mêmes grandeurs à t), on a :

$$s = 2 \pi r h \text{ (on néglige la surface des sections)}$$

$$v = \pi r^2 h ; v_0 = \pi r_0^2 h$$

$$q = v \rho = \frac{Q}{n} ; q_0 = v_0 \rho = \frac{Q_0}{n}$$

(ρ = masse volumique)

soit :

$$dQ = - 2 k n \pi r h dt = - 2 k n (\pi^{1/2} r h^{1/2}) (\pi^{1/2} r_0 h^{1/2}) \frac{1}{r_0} . dt$$

$$dQ = - 2 k n v^{1/2} v_0^{1/2} \cdot \frac{1}{r_0} dt = - 2 k n \frac{q^{1/2}}{\rho^{1/2}} \cdot \frac{q_0^{1/2}}{\rho^{1/2}} \cdot \frac{1}{r_0} dt$$

$$\frac{dQ}{Q^{1/2}} = - 2 k \frac{Q_0^{1/2}}{\rho r_0} dt$$

qui a pour solution, si, quand $t = 0$, $Q = Q_0$:

$$Q = Q_0 \left(1 - \frac{k t}{r_0 \rho} \right)^2$$

De façon similaire, on obtient :

- pour des particules qui ont deux surfaces planes parallèles et grandes par rapport à leur épaisseur initiale h_0 (soit en négligeant les autres surfaces) :

$$Q = Q_0 \left(1 - \frac{2 k t}{h_0 \rho} \right)$$

- pour des particules sphériques de rayon r_0 :

$$Q = Q_0 \left(1 - \frac{k t}{r_0 \rho} \right)^3$$

Ces fonctions n'ont un sens physique ici, que si Q est nul ou positif, inférieur à Q_0 . Cela signifie que $Q = 0$ si t est supérieur à

$$\frac{h_0 \rho}{2 k} \quad \text{ou} \quad \frac{r_0 \rho}{k}$$

La représentation des variations de Q (fig. 9) pour ces différents types de particules montre que :

- l'écart entre les cinétiques de dissolution de particules sphériques ou cylindriques de même rayon initial r_0 serait faible par rapport à l'écart entre cinétiques de particules de rayon r_0 et $2 r_0$ (c et c'' par exemple),

- la cinétique de dissolution des particules plates d'épaisseur $h_0 = r_0$ serait proche, surtout dans les trois premiers quarts de la réaction, de celle de particules cylindriques ou sphériques de rayon r_0 ,

- en début de dissolution, la vitesse de dissolution de particules plates d'épaisseur $2 r_0$ serait inférieure à celle des particules cylindriques ou sphériques de rayon r_0 .

La figure 9 montre aussi les variations de la quantité de calcaire dissous $Q_0 - Q$.

Si l'on considère maintenant un mélange de particules de caractéristiques initiales différentes, la masse de calcaire restant au temps t est la somme des masses restantes de chaque catégorie. Par exemple, dans le cas d'un mélange de particules cylindriques allongées, constituées du même matériau, dont $a_1 \cdot Q_0/100$ ont pour rayon initial r_{01} ,... $a_i \cdot Q_0/100$ ont pour rayon initial r_{0i} ,..., on peut écrire :

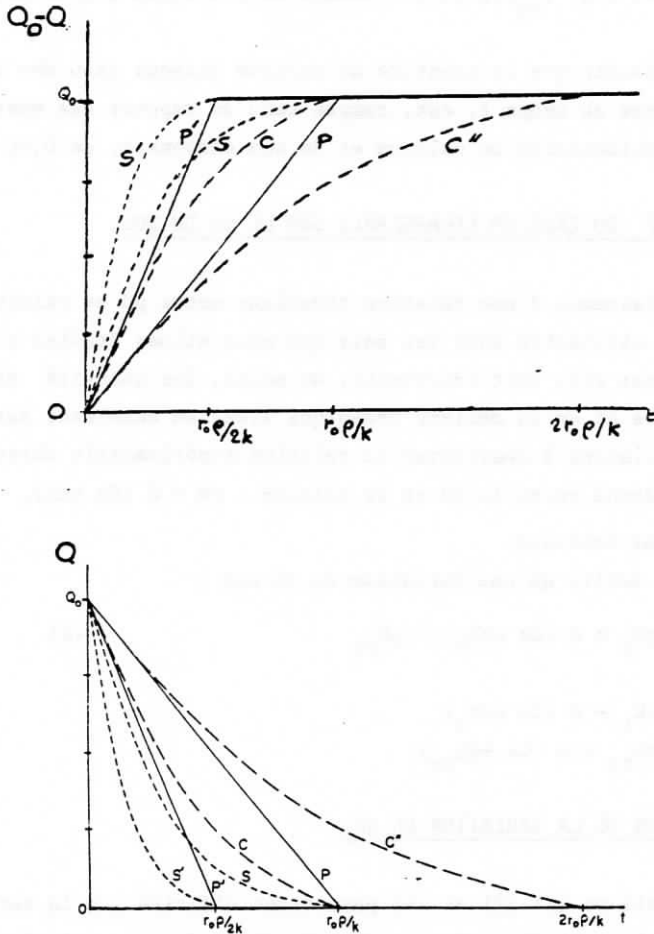


Fig. 9 - Courbes représentatives des variations des quantités de calcaire restante (Q) et dissoute ($Q_0 - Q$) en fonction du temps (t)

- C et C'' : particules cylindriques de rayons initiaux r_0 et $2 r_0$;
- S et S' : particules sphériques de rayons initiaux r_0 et $r_0/2$;
- P et P' : particules plates de hauteurs initiales $2 r_0$ et r_0 .

$$Q = Q_0 \sum_{i=1}^{i=m} \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_{oi} \rho}\right)^2 \quad (3)$$

avec $a_i = 0$ si $t \geq r_{oi} \rho / k$ et $m =$ nombre de fractions granulométriques

Il en résulte que la quantité de calcium dissous issu des particules calcaires au temps t , est, compte tenu du rapport des masses atomique et moléculaire du calcium et de son carbonate, de $0,40 (Q_0 - Q)$.

3 - INCIDENCE DU CALCIUM ECHANGEABLE SUR LE pH DU SOL.

L'établissement d'une relation théorique entre pH et calcium échangeable, utilisable pour les sols que nous allons étudier n'est pas simple, car elle fait intervenir, au moins, les quantité et nature de l'argile et de la matière organique liées en complexe. Aussi, nous allons nous limiter à considérer la relation expérimentale observée pour un sol donné entre le pH et le calcium : $pH = E (Ca \text{ ech})$, où E est une fonction.

Nous pouvons écrire qu'une variation de pH est :

$$\Delta pH_t = E (Ca \text{ ech}_t) - pH_{t_0} \quad (4)$$

puisque :

$$\begin{aligned} pH_t &= E (Ca \text{ ech}_t) \\ \text{et } pH_{t_0} &= E (Ca \text{ ech}_{t_0}) \end{aligned}$$

4 - EXPRESSION DE LA VARIATION DU pH.

Les relations (2) (3) et (4) permettent d'écrire que la variation du pH d'un sol ayant reçu une quantité Q_0 d'amendement calcaire, composé de particules cylindriques, au temps $t = 0$ pourrait être au temps t :

$$\Delta pH = E \left[Ca \text{ éch.}_0 + 0,4 Q_0 - 0,4 Q_0 \sum_{i=1} \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_{oi} \rho}\right)^2 - Ca \text{ drainé} - Ca \text{ exp.} \right] - pH_0.$$

Cette expression constitue le modèle M.

Supposons que la relation observée $pH = E (Ca \text{ éch.})$ est linéaire, le modèle M s'écrit :

$$\Delta pH = 0,4 \beta Q_0 - 0,4 \beta Q_0 \sum_{i=1}^{i=m} \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_{oi} \rho}\right)^2 - \beta Ca \text{ drainé} - \beta Ca \text{ exp.} \quad (5)$$

avec $a_i = 0$, si $t \geq \frac{r_{oi} \rho}{k}$.

5 - CONCLUSION.

Le modèle M repose en grande partie sur l'hypothèse que la surface des particules calcaires devrait être un facteur important. C'est pourquoi nous allons mieux étudier les mécanismes de dissolution des particules des amendements expérimentés.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE
DE LA VITESSE DE DISSOLUTION
DE PARTICULES D'AMENDEMENTS CALCAIRES
EN PHASE AQUEUSE CARBONIQUE.

I N T R O D U C T I O N

Avant de comparer les résultats expérimentaux au modèle M, nous allons maintenant essayer de vérifier le bien-fondé de la partie qui, dans ce modèle, a pour rôle de rendre compte de la dissolution des particules calcaires.

Pour cela, dans un premier chapitre, nous préciserons, en phase aqueuse seule :

- l'importance des paramètres qui jouent sur la cinétique de dissolution,
- en particulier les importances relatives des variations de la surface et du facteur de potentialité,
- la valeur de la vitesse de dissolution dans différentes conditions.

Nous nous limiterons à l'étude de quelques particules calcaires choisies dans des amendements.

Dans un second chapitre, nous étudierons la dissolution des différents échantillons d'amendements, tels que nous les expérimentons ultérieurement dans le sol. Là, nous verrons déjà dans quelle mesure la partie M spécifique à la dissolution rend compte de celle-ci en phase aqueuse isolée.

CHAPITRE 1

ETUDE DE LA DISSOLUTION DE PARTICULES CALCAIRES EN PHASE AQUEUSE CARBONIQUE

1 - OBJECTIFS.

Nous avons réalisé des expériences faisant varier les principaux facteurs qui agissent sur la vitesse de dissolution :

- la vitesse d'écoulement de la phase liquide,
- le facteur de potentialité.

Des particules en bâtonnet et des particules plates issues des amendements calcaires que nous introduirons dans le sol ont été utilisées.

2 - PRODUITS UTILISES.

2-1 - LIQUIDES.

La solution agressive est de l'eau déminéralisée en contact avec une phase gazeuse dont la pression partielle en CO_2 a varié de 1 à $3 \cdot 10^{-4}$ atm.

2-2 - SOLIDES.

A partir d'échantillons de sédiment calcaire, d'origine marine récemment découvert par le CNEXO, nous avons isolé deux types de particules naturelles :

- des Bryozoaires Cellaria, en bâtonnets,
- des valves usées de Mollusques bivalves de forme plate (*).

Les premières ont une granulométrie comprise entre 500 et 630 μ (tamis à mailles carrées). Elles ont été isolées des autres types de particules en profitant du fait qu'elles étaient les dernières à passer au travers du tamis 630 μ .

(*) ANOMIA EPHIPIUM L, et quelques valves de HETERANOMIA SQUAMULA L, et MONIA PATELLIFORMIS L.

Nous tenons à remercier ici Monsieur GENTIL, Station biologique de ROSCOFF - CNRS - qui a déterminé ces échantillons.

Les secondes ont été isolées manuellement et étaient rejetées au tamis de 2,5 mm.

Les particules ont été lavées dans de l'eau déminéralisée pour éliminer les traces de NaCl et d'autres produits provenant de la mer.

Le tableau 2 indique leur composition en calcium et en magnésium. Nous nous sommes limités à ces deux éléments car le CaCO_3 représente presque la totalité du matériau ; cependant le Mg est un élément qui peut être très important sur la dissolution. Les particules en contiennent peu (tableau 2).

L'analyse cristallographique a été faite par rayons x, qui renseignent sur le système cristallin, mais aussi, par les déplacements de raies, sur le pourcentage d'éventuelles substitutions de Ca par Mg (à condition toutefois que la teneur en Mg soit supérieure à 5 %, ce qui n'est pas le cas ici). Les deux types de particules sont essentiellement constituées de calcite (tabl. 3 et fig. 10 et 11).

Leur topographie a été appréhendée :

- à l'aide du microscope électronique à balayage : les photographies (fig. 12,13) montrent des faciès de structures cellulaires dans les particules en bâtonnets, contrairement aux particules plates dont les surfaces paraissent ainsi inférieures.

- par des mesures de surface spécifique par adsorption d'azote (méthode BET). Les surfaces des deux échantillons sont inférieures à $10 \text{ m}^2/\text{g}$, seuil de mesure de l'appareil utilisé.

2-3 - GAZ.

Le mélange gazeux, avec lequel est en contact la solution agressive, est obtenu à partir de bouteilles de CO_2 et d'air comprimés. La PCO_2 du mélange gazeux, qui a varié suivant les essais entre 3.10^{-4} et 1 atmosphère est vérifiée en le faisant barbotter dans une solution tampon (NaHCO_3 10^{-3}M , KCl 10^{-3}N) puis en mesurant le pH de la solution. En effet, nous savons qu'il existe une relation linéaire entre $\log \text{PCO}_2$ et le pH (fig. 14). Pour faire la mesure de la PCO_2 du gaz analysé, nous utilisons une courbe étalon établie à partir de gaz étalonnés du commerce.

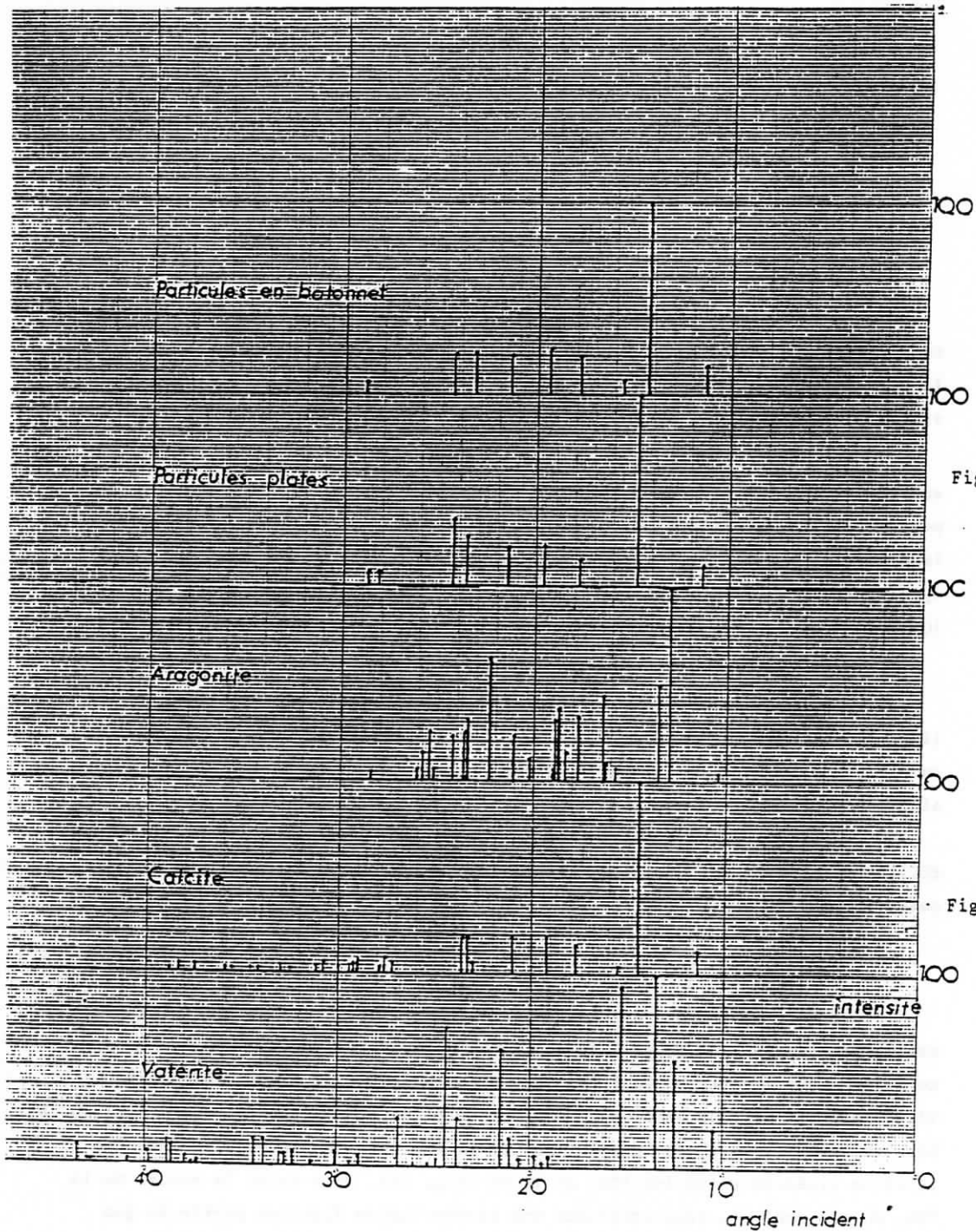


Fig. 10

Fig. 11

Fig. 10 - Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons étudiés.

Fig. 11 - Diagrammes de diffraction de rayons X d'échantillons de référence.

!	:	PARTICULES				!				
!	Calcite	:					!			
!	de référence	:	-----:-----				!			
!	(ASTM)	:	en bâtonnets répétitions	:	plates répétitions	!				
!	:	-----:-----				!				
!	:	1	:	2	:	1	:	2	!	
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	3,8551	:	3,867	:	3,87	:	3,860	:	3,860	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	3,0359	:	3,079	:	3,028	:	3,025	:	3,008	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	2,8440	:	2,832	:	2,797	:	faible	:	faible	!
!	(intensité faible)	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	2,4949	:	2,495	:	2,495	:	2,496	:	2,485	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	2,2848	:	2,310	:	2,310	:	2,289	:	2,280	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	2,0946	:	2,104	:	2,104	:	2,093	:	2,101	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	1,9275	:	1,934	:	1,934	:	1,912	:	1,918	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	1,9127	:	"	:	"	:	"	:	"	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	1,8755	:	1,881	:	1,896	:	1,875	:	1,881	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	1,6259	:	faible	:	faible	:	faible	:	1,634	!
!	(intensité faible):	:	:	:	:	:	:	:	!	
!	1,6042	:	non observé	:	1,603	:	1,600	:	1,608	!
!	:	:	:	:	:	:	:	:	!	

TABLEAU 3 - Analyses des particules par rayons X : valeurs de d pour les pics les plus importants en comparaison d'une calcite de référence.



x 35
0,5 mm

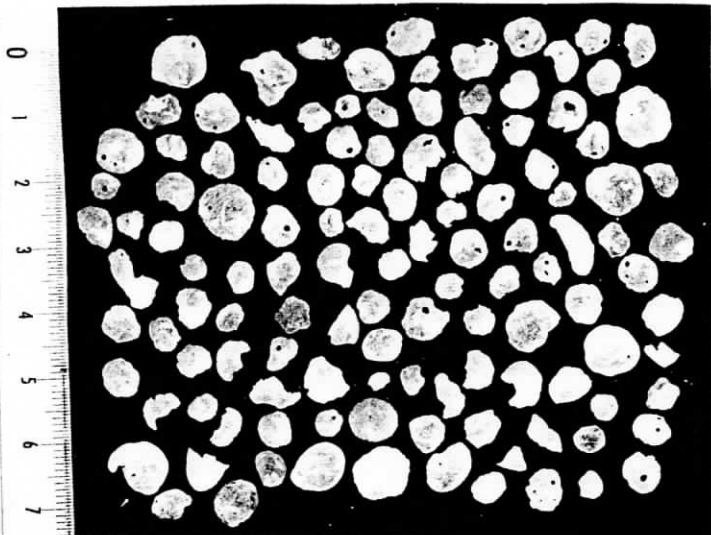


0,5 mm
x 100

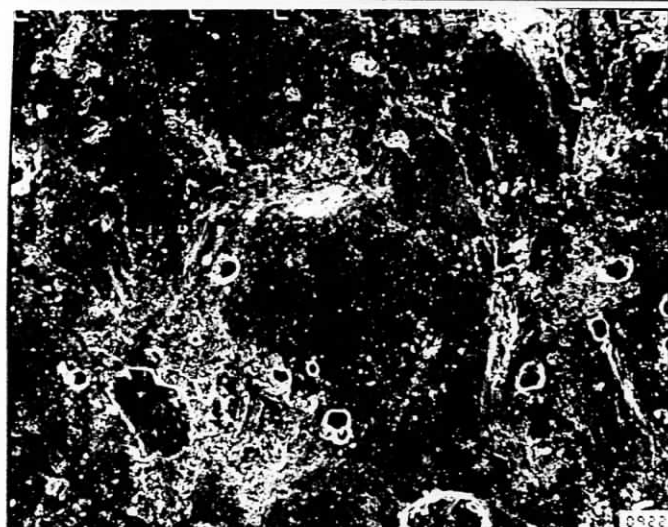


10 μ
x 5000
(CAVITE)

Fig. 12 - Particules de Bryozoaires en bâtonnet avant dissolution.



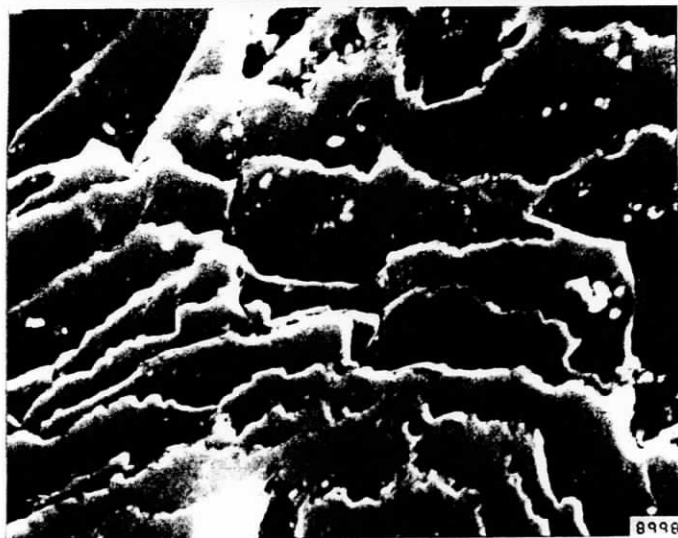
ECHANTILLON
DE 1,6 g
(122 particules)



0,5 mm

FACE CONVEXE

x 150



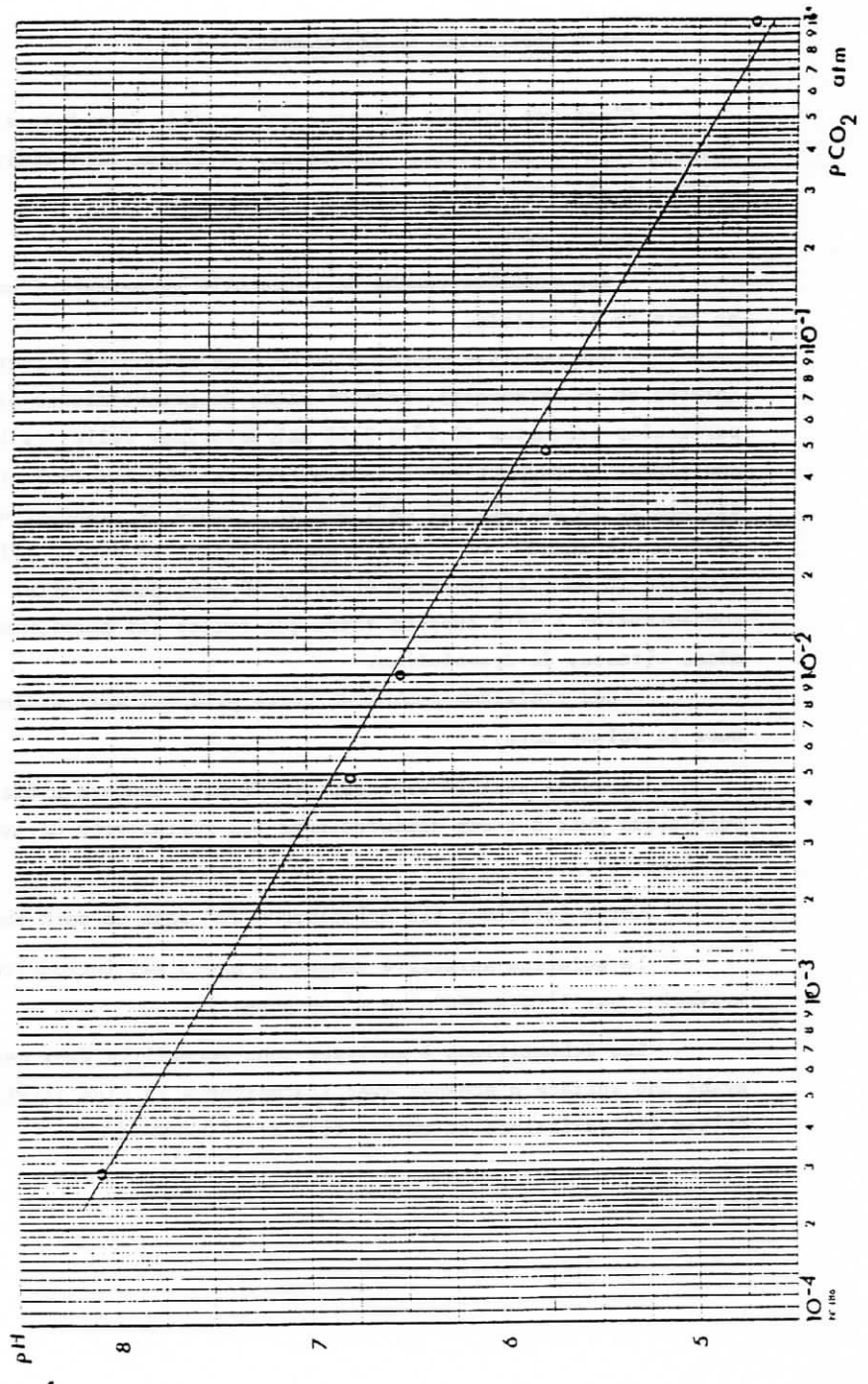
FACE CONCAVE

x 5000

10 μ

Fig. 13 - Particules plates avant dissolution.

Fig. 14 - Relation entre P_{CO_2} du mélange gazeux et pH de la solution
($NaHCO_3$ 10^{-3} M ; KCl 10^{-3} M)



3 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES.

3-1 - DISPOSITIF EN LIT COMPACT

C'est une cellule en verre qui possède deux formes coniques, à l'entrée, inférieure, et à la sortie, supérieure, du fluide pour limiter les écoulements préférentiels (fig. 15).

Elle contient :

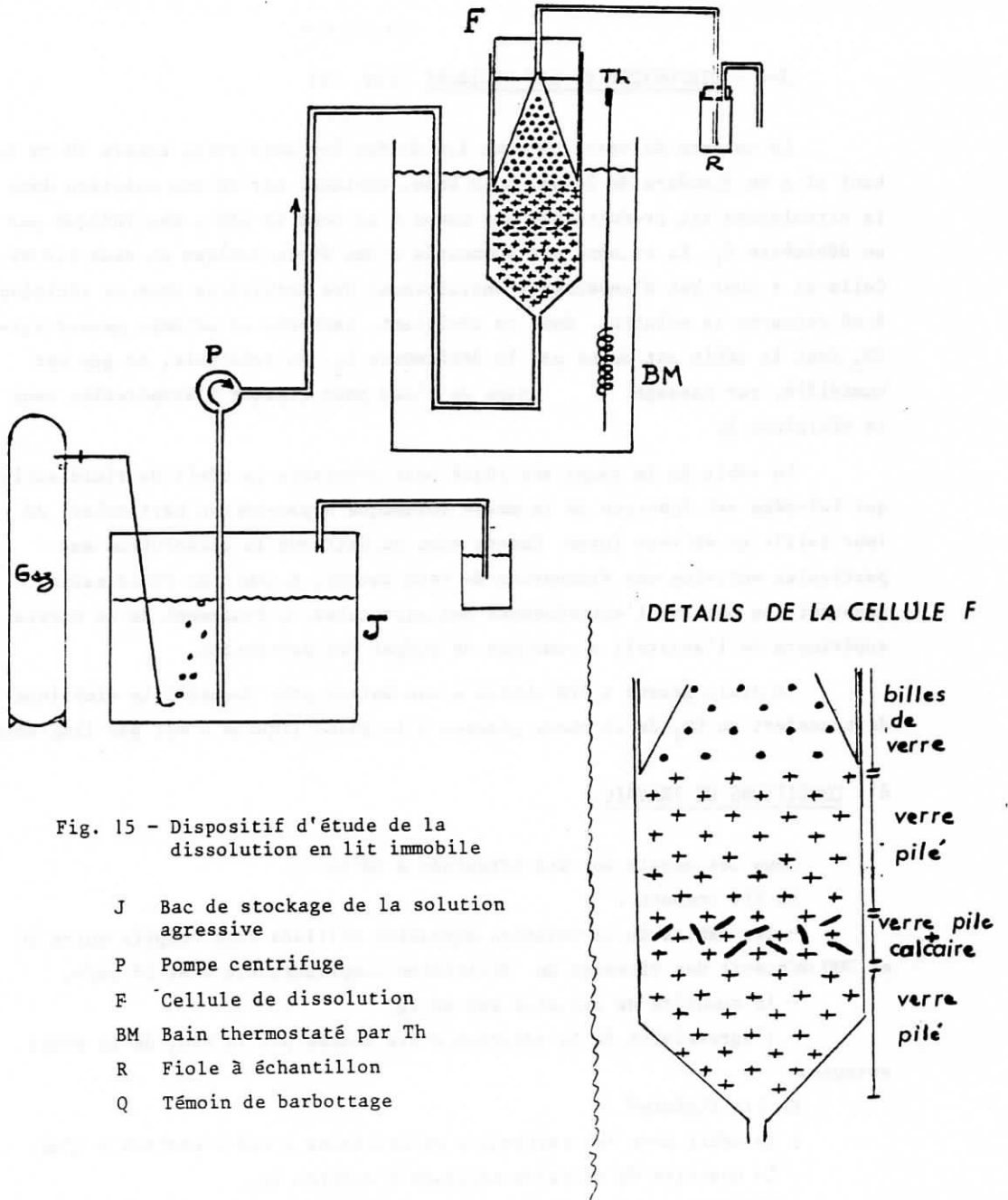
- une première couche de verre pilé permettant d'uniformiser l'écoulement au sein de la cellule,
- une deuxième couche d'un mélange verre pilé - particules calcaires (plates ou en bâtonnets). Le verre pilé, de granulométrie proche de celle des particules calcaires (0,63 à 2,50 mm), maintient celles-ci immobiles et individualisées. Le rapport entre la quantité de calcaire (1g) et la surface de la section de la cellule (27 cm^2) est de l'ordre de grandeur de celui existant dans un sol amendé. On a choisi une épaisseur de couche relativement faible (environ 20 mm ; le diamètre étant de 60 mm), pour limiter les gradients de concentration ; cela suppose ainsi que toutes les particules sont soumises aux mêmes vitesses de dissolution.
- une troisième couche de verre pilé qui sert essentiellement à diminuer le volume mort.

Le verre utilisé pour ces différentes couches a été lavé à l'acide sulfurique puis à l'eau déminéralisée (la résistivité de lavat final a été vérifiée).

Cette cellule a été maintenue à 30° dans un bain thermostaté à $+0,1^\circ\text{C}$.

La solution agressive venant du bac J est introduite dans la cellule de travail F par l'intermédiaire d'une pompe P.

Les échantillons à analyser sont recueillis dans des dispositifs R ayant une surface d'échange avec l'atmosphère la plus faible possible pour éviter des variations de composition de l'échantillon.



3-2 - DISPOSITIF EN LIT FLUIDISE (fig. 16)

La colonne de verre où sont fluidisées les particules mesure 70 cm de haut et a un diamètre de 24 mm. A la base, conique, arrive une solution dont la circulation est produite par une pompe P et dont le débit est indiqué par un débitmètre D_1 . La colonne est surmontée d'une fiole conique de deux litres. Celle-ci a pour but d'empêcher l'entraînement des particules dans le récipient R où retourne la solution. Dans ce récipient, barbotte un mélange gazeux air- CO_2 dont le débit est donné par le débitmètre D_2 . Au préalable, ce gaz est humidifié, par passage dans de l'eau pour limiter l'évaporation dans le récipient R.

Le débit de la pompe est réglé pour atteindre le débit de fluidisation, qui lui-même est fonction de la masse volumique apparente des particules, de leur taille et de leur forme. Compte tenu du fait que la dissolution des particules entraîne une diminution de leur taille, à débit de fluidisation constant, on observe l'entraînement des particules. L'évasement de la partie supérieure de l'appareil a pour but de piéger ces particules.

Le débit gazeux a été choisi à une valeur pour laquelle la cinétique de transfert de CO_2 de la phase gazeuse à la phase liquide n'est pas limitante.

4 - CONDITIONS DE TRAVAIL.

Tous ces essais ont été effectués à 30°C.

En lit compact :

- les débits de la solution agressive utilisés sont compris entre 50 et 700 cc/h, soit des vitesses de filtration comprises entre 2 et 28 cm/h,
- la quantité de calcaire est de 1g,
- l'agressivité de la solution a été donnée par la PCO_2 de la phase gazeuse.

En lit fluidisé :

- le débit avec les particules cylindriques a été d'environ 2 l/mm,
- la quantité de calcaire utilisée d'environ 2g,
- l'agressivité de la solution a été donnée aussi par la PCO_2 de la phase gazeuse.

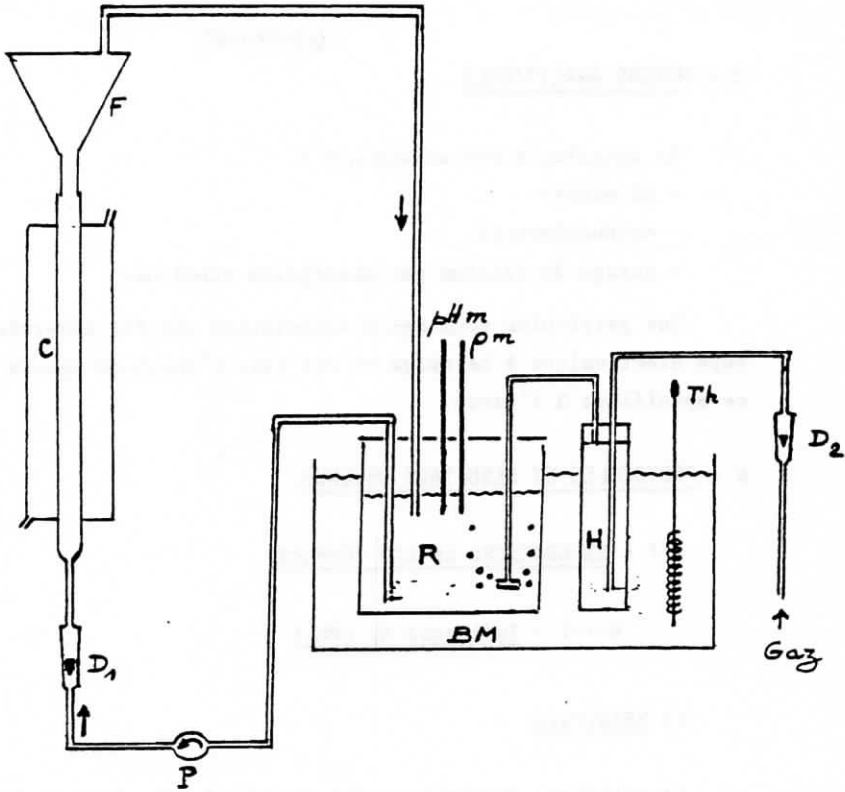


Fig. 16 - Dispositif de dissolution des particules calcaires mises en suspension.

- C Colonne de verre avec réfrigérant
- F Fiole conique
- R Récipient de retour
- BM Bain thermostaté par Th
- H Humidificateur
- P Pompe centrifuge
- D₁ Débitmètre de la phase liquide
- D₂ Débitmètre de la phase gazeuse
- Gaz Mélange air-CO₂
- pHm pH mètre
- om Résistivimètre

5 - MOYENS ANALYTIQUES.

La solution a été suivie par :

- pH métrie
- conductimétrie
- dosage du calcium par absorption atomique.

Les particules soumises à dissolution ont été observées au microscope électronique à balayage et ont fait l'objet de mesure de surface spécifique à l'azote.

6 - PROTOCOLES ET RESULTATS OBTENUS.

6-1 - EXPERIENCES EN LIT COMPACT.

6-1-1 - Influence du débit

a) Résultats.

La solution agressive a été choisie à PCO_2 égale à 2.10^{-2} atm.

Nous avons effectué deux séries de manipulations : l'une à 350cc/h et l'autre à 100cc/heure environ. La durée moyenne de manipulation est de 10 jours dans le cas du débit à 100cc/h et de 5 jours dans le cas du débit de 350cc/h.

De la figure 17, qui indique l'évolution de la concentration en Ca à la sortie du dispositif, on peut déduire que :

- la concentration en Ca reste constante en fonction du temps, sauf dans le cas des bâtonnets à 100cc/h,
- ceci traduit une mise en régime stationnaire rapide (inférieure à 3 h),
- une diminution de la vitesse de dissolution pour les bâtonnets à 100 cc/h. Cette diminution peut correspondre à une diminution de la surface des particules.

Le tableau 4 montre les vitesses de dissolution et les quantités de calcium dissout à la fin de la phase stationnaire.

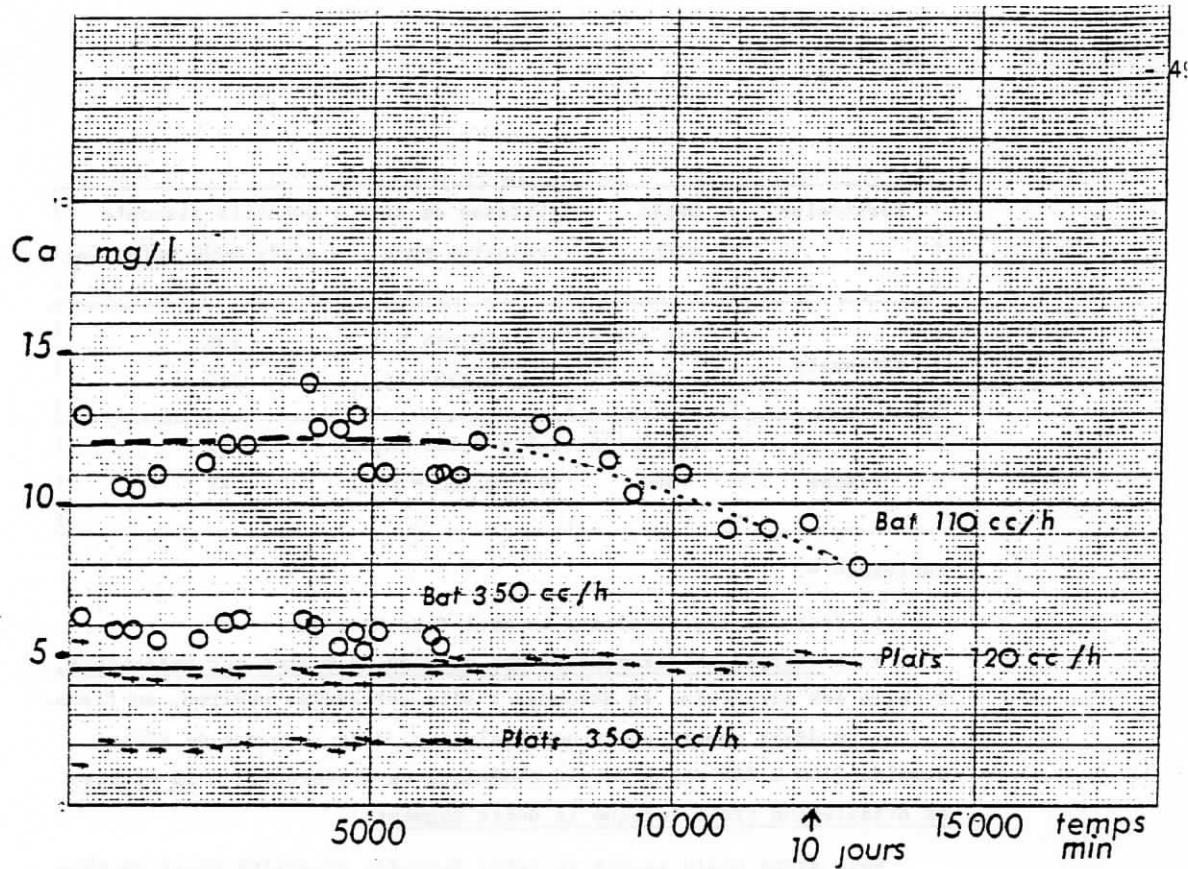


Fig. 17 - Influence du débit sur la concentration de la solution à la sortie du circuit ouvert pour des particules de forme différente.

$P_{CO_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm. ; $t = 30^\circ C$; $Ca_{eq.} = 80$ mg/l

! Particules	: Débit	: Vitesse de dis-	: Quantité dissoute	!
!	: cc/h	: solution mg/h.	: après 6000 mn(mg Ca)	!
!	:	:	:	!
!	: 100 à 110	: $12 \times 0,115 = 1,3$: 136	!
! Bâtonnets	: 350	: $6 \times 0,350 = 2,1$: 210	!
!	:	:	:	!
!	: 120 à 125	: $4,5 \times 0,123 = 0,55$: 55	!
! Plates	: 360	: $2 \times 0,350 = 0,72$: 72	!
!	:	:	:	!

Tableau 4 -

A partir de ces résultats on peut donc dire que :

- la vitesse de dissolution des particules plates est inférieure, à celle des particules en bâtonnet : elle est égale, environ, au tiers.
- le débit semble avoir une influence, dans la gamme de débits étudiés (100 à 350 cc/h) sur la cinétique de dissolution : la vitesse de dissolution croit lorsque le débit augmente.

Nous avons voulu savoir si cette dernière propriété était valable dans une plus large gamme de débits que nous avons choisis entre 70 et 670 cc/h. Pour cela, l'expérience commencée à 350 cc/h a été immédiatement poursuivie. Comme avec les bâtonnets nous avons vu qu'il existe une quantité de calcium dissoute limite au delà de laquelle la surface intervient, le débit a d'abord été augmenté (670 cc/h), la valeur critique étant dépassée (fig. 17), sachant que, pour les débits inférieurs, (fig. 18 et tabl. 5) les modifications de la surface seraient négligeables. La figure 19 représente les résultats obtenus :

- pour n'importe quel débit, la vitesse de dissolution des particules plates est inférieure à celle des bâtonnets,
- pour un débit supérieur à 400 cc/h environ, celui-ci ne modifie plus la vitesse de dissolution de façon importante.

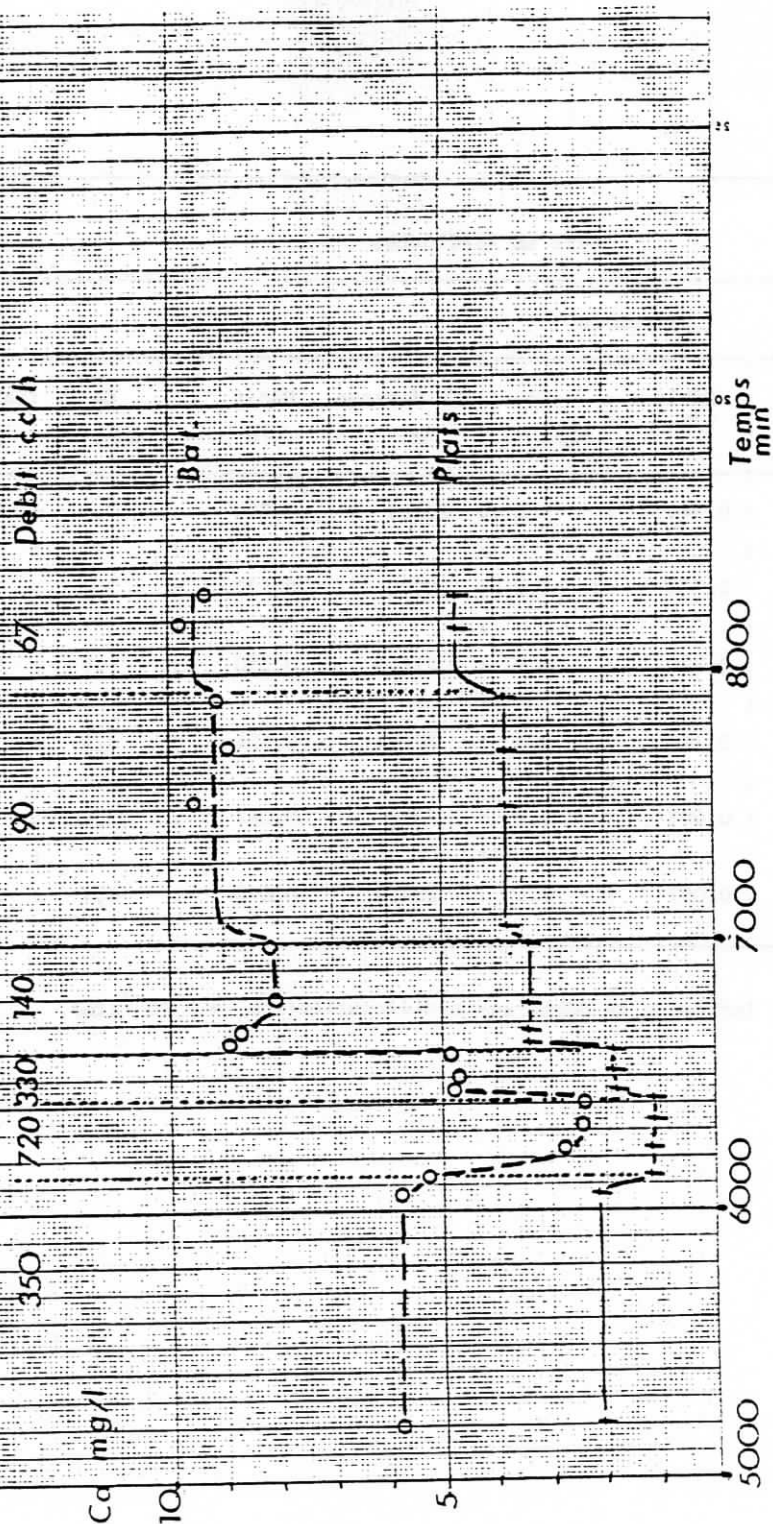


Fig. 18 - Influence du débit de la solution.

TYPE DE PARTICULES							
Bâtonnets				Plats			
Temps mm	Débit l/h	Ca mg/l	Ca dissous mg	Débit l/h	Ca mg/l	Ca dissous mg	
6160	0,340	5,8	202,5	0,350	2,1	75,5	
6365	0,720	2,6	209,0	0,672	1,1	77,9	
6550	0,330	4,9	214,0	0,350	1,9	80,0	
6930	0,144	8,5	221,8	0,151	3,4	83,3	
7870	0,092	9,2	235,1	0,097	3,9	89,2	
8310	0,067	9,5	239,8	0,072	4,9	91,8	

TABLEAU 5 - Influence du débit sur la dissolution ($PCO_2 = 2,10^{-2}$ atm).

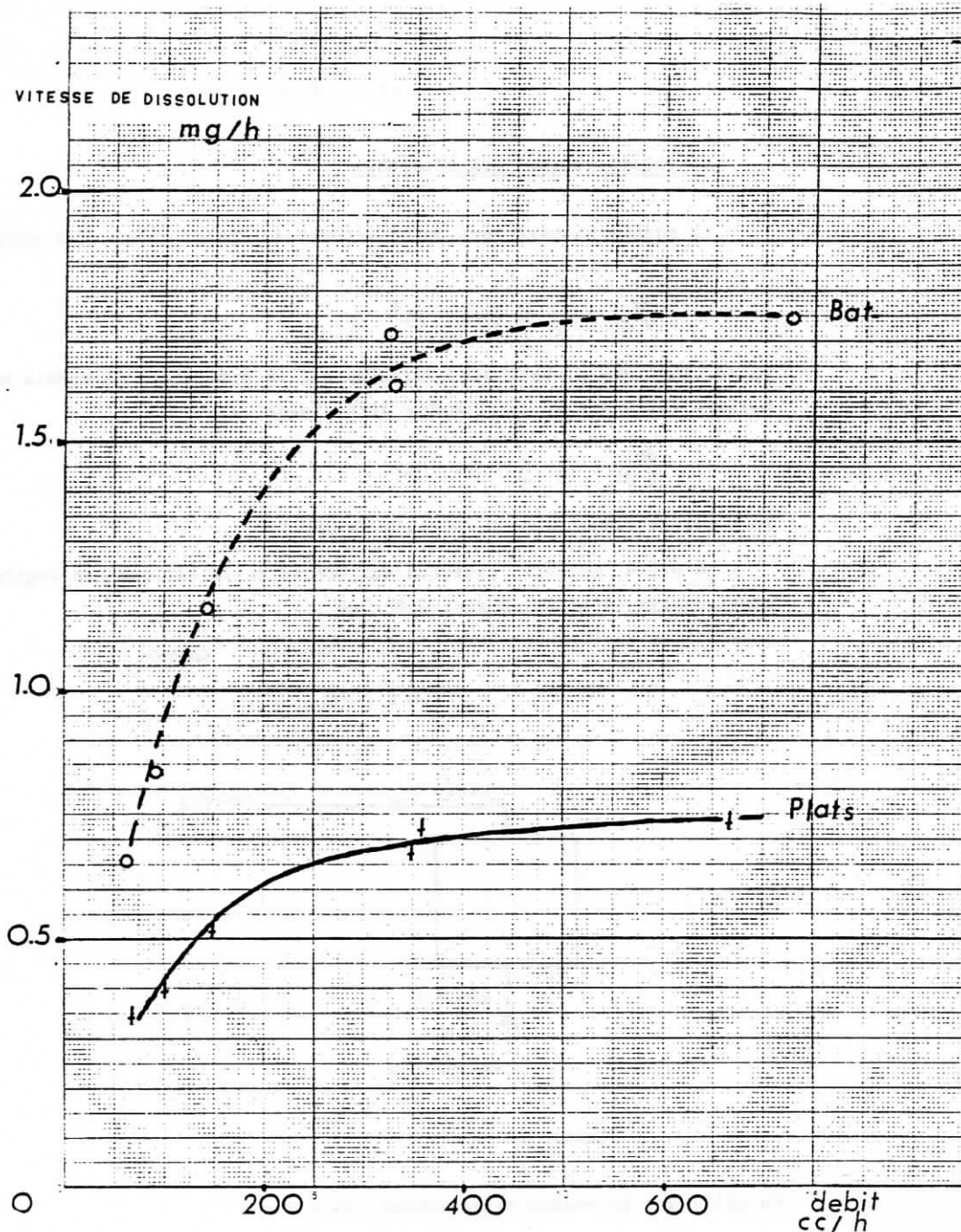


Fig. 19 - Influence du débit sur la vitesse de dissolution

b) Interprétation des résultats

Le modèle mathématique de la vitesse de dissolution, déjà proposé, est :

$$\frac{dm}{V dt} = k_r \frac{S}{V} (C_{eq} - C)^n$$

Si la cinétique globale est contrôlée par la diffusion, le modèle mathématique représentant ce contrôle diffusionnel est :

$$\frac{dm}{V dt} = k_t \frac{S}{V} (C_{eq} - C)$$

Nous allons tracer $k_t S$ en fonction du débit Q .

Un bilan "matière" effectué aux bornes de la cellule, en régime stationnaire, (fig. 20), permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \text{quantité de matière dissoute} &= Q \Delta t (C_{\text{Sortie}} - C_{\text{Entrée}}) \\ &= Q \Delta t (C_{\text{sortie}}) \end{aligned}$$

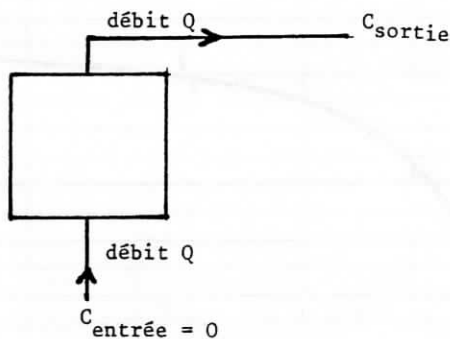


Figure 20 -

En utilisant le modèle diffusionnel, on a :

$$\frac{dm}{V dt} = k_t \frac{S}{V} (C_{eq} - C_{\text{sortie}})$$

d'où :

$$dm = k_t S (C_{eq} - C_{\text{sortie}}) dt$$

En supposant $k_t S$ constant quand le temps varie, on a :

$$m = k_t S (C_{eq} - C_{sortie}) \Delta t$$

d'où :

$$k_t S (C_{eq} - C_{sortie}) = Q \cdot C_{sortie}$$

et

$$k_t S = Q \frac{C_{sortie}}{C_{eq} - C_{sortie}}$$

La figure 21 montre les variations de $k_t S$ en fonction du débit. Pour des débits inférieurs au débit critique, d'environ 400 cc/heure, on admet qu'il y a superposition d'un contrôle par diffusion et d'un contrôle par réaction de surface. Plus le débit sera faible, plus le contrôle diffusionnel sera important.

Le débit critique est du même ordre pour les deux types de particules (fig. 21). Par contre les valeurs de $k_t S$ diffèrent :

$$k_t S (\text{bâton}) > k_t S (\text{plats})$$

ce qui implique :

$$k_t (\text{bâton}) > k_t (\text{plats}) \quad \text{et/ou} \quad S(\text{bâton}) > S(\text{plats})$$

$$\text{Or : } k_t = \frac{D}{d}$$

(D = coefficient de diffusion ;
d = épaisseur de la couche limite)

Puisque :

- D est identique dans les deux cas,
 - que le type d'écoulement autour des particules semble être le même (le changement de contrôle a lieu pour le même débit), ce qui signifie que d à la même valeur pour les deux types de particules,
- il faut supposer que $S_{(\text{bât.})} > S_{(\text{plat})}$

En considérant le rapport des valeurs $k_t S$ on obtient une estimation du rapport des surfaces, égal à 2,3.

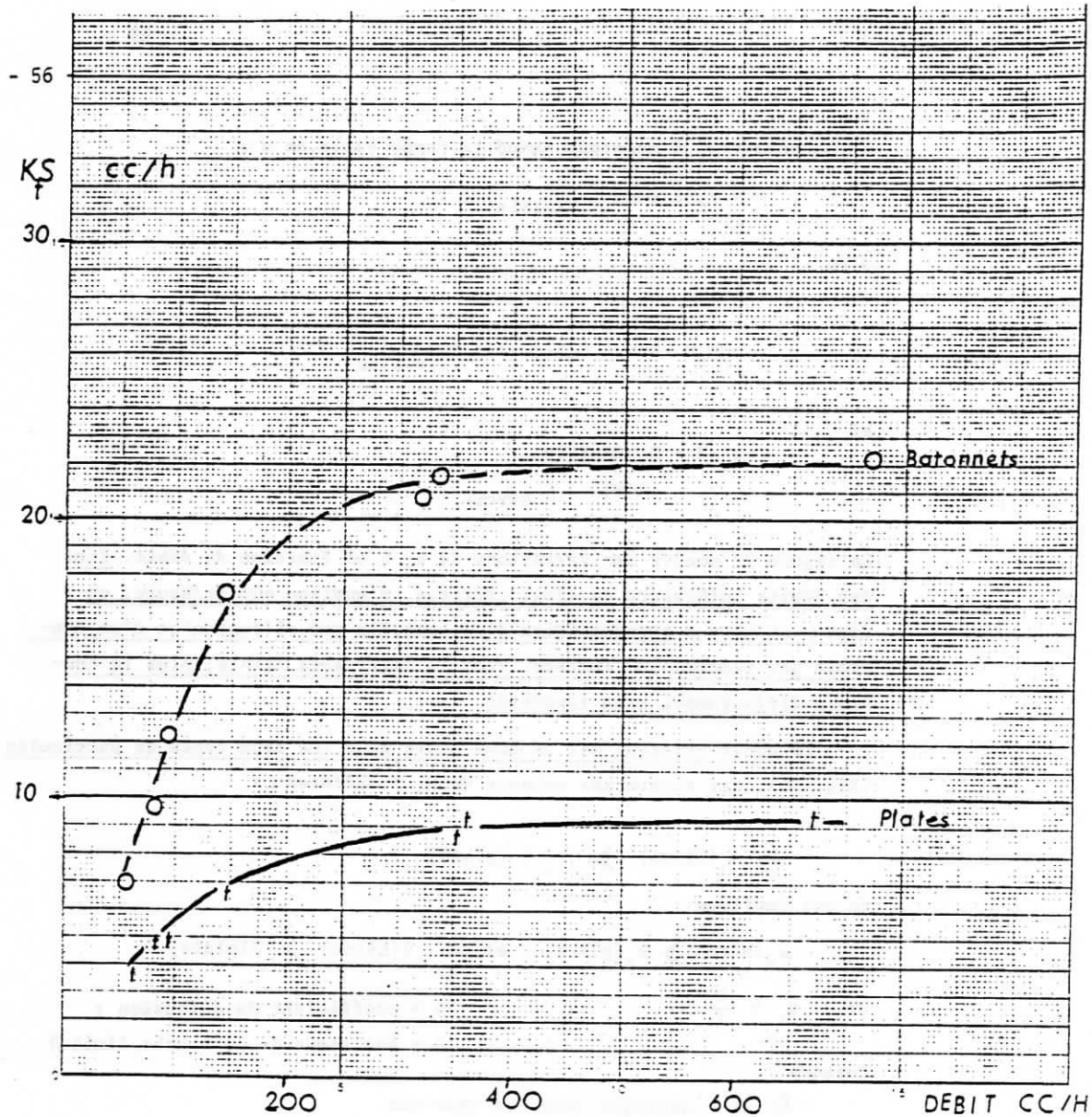


Fig. 21 - Influence du débit sur la valeur de $k_T S$ pour les deux types de particules.

6-1-2 - Influence de l'agressivité de la solution : influence de la PCO_2 .

La PCO_2 de la solution agressive a été de 1 atm. et le débit d'environ 250 cc/h.

La figure 22 montre la concentration en Ca^{++} à la sortie de la cellule en fonction du temps, en comparaison avec les essais précédents à $PCO_2 = 2.10^{-2}$ atm.

La concentration en Ca^{++} atteint également une valeur maximale dès le début de l'essai ; elle diminue ensuite très rapidement dans le cas des bâtonnets, ce qui traduit une diminution importante de la surface des particules.

Les vitesses de dissolution, sous $PCO_2 = 1$ atm., pour les valeurs les plus élevées de la concentration en Ca^{++} sont égales à :

- 10,3 mg/h pour les bâtonnets,
- 4,3 mg/h pour les particules plates.

Ces vitesses sont environ 6 fois celles obtenues sous $PCO_2 = 2.10^{-2}$ atm. (tabl.4).

Ces observations paraissent valables aussi pour un débit inférieur (fig. 23). Dans ces derniers essais, qui ont comparé deux débits sous $PCO_2 = 1$ atm., la circulation de la solution a été momentanément interrompue ; ceci ne semble pas avoir eu d'incidence importante sur la suite de la dissolution.

Ainsi, quelle que soit la PCO_2 utilisée ici, les principaux mécanismes de dissolution semblent peu différents, pour les deux types de particules.

6-1-3 - Influence de la forme macroscopique des particules.

Les quantités cumulées de calcium dissous dans les essais précédents peuvent être représentées en fonction du temps (fig. 24,25).

On constate que la courbe obtenue avec les bâtonnets est similaire à celle attendue en appliquant à des cylindres parfaits l'équation de vitesse supposant constant le facteur de potentialité. En fin de dissolution, toutefois, la vitesse semble plus faible, ce qui peut-être dû à :

- l'hétérogénéité initiale de la taille des particules,
- une diminution réelle plus importante de la surface,

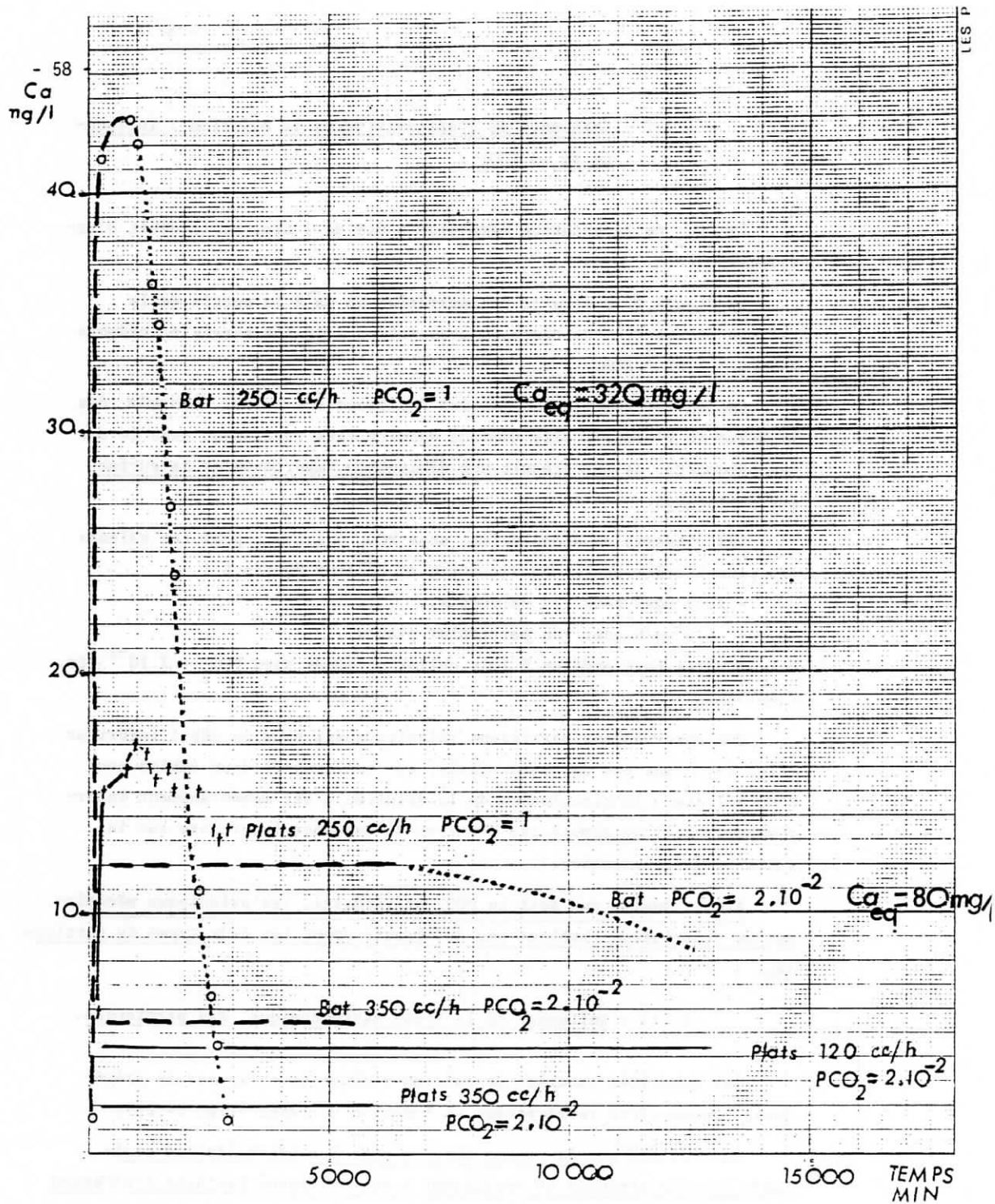


Fig. 22 - Concentration en calcium à la sortie de la cellule en fonction du temps pour différents débits et agressivités de la solution.

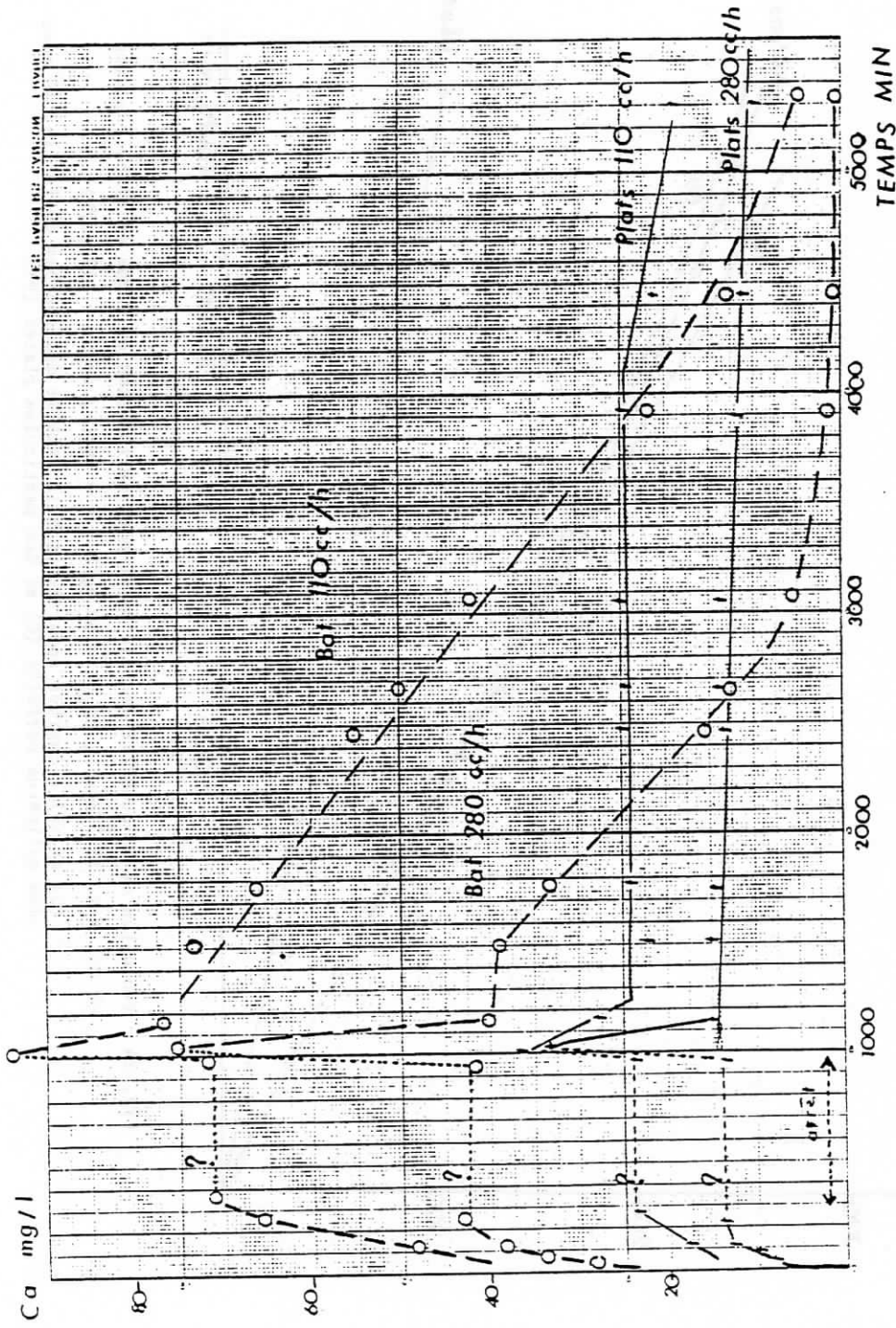


Fig. 23 - Concentration en calcium à la sortie de la cellule en fonction du temps sous P CO₂ = 1 atm. (Ca_{eq} = 320 mg/l) avec interruption momentanée de la solution.

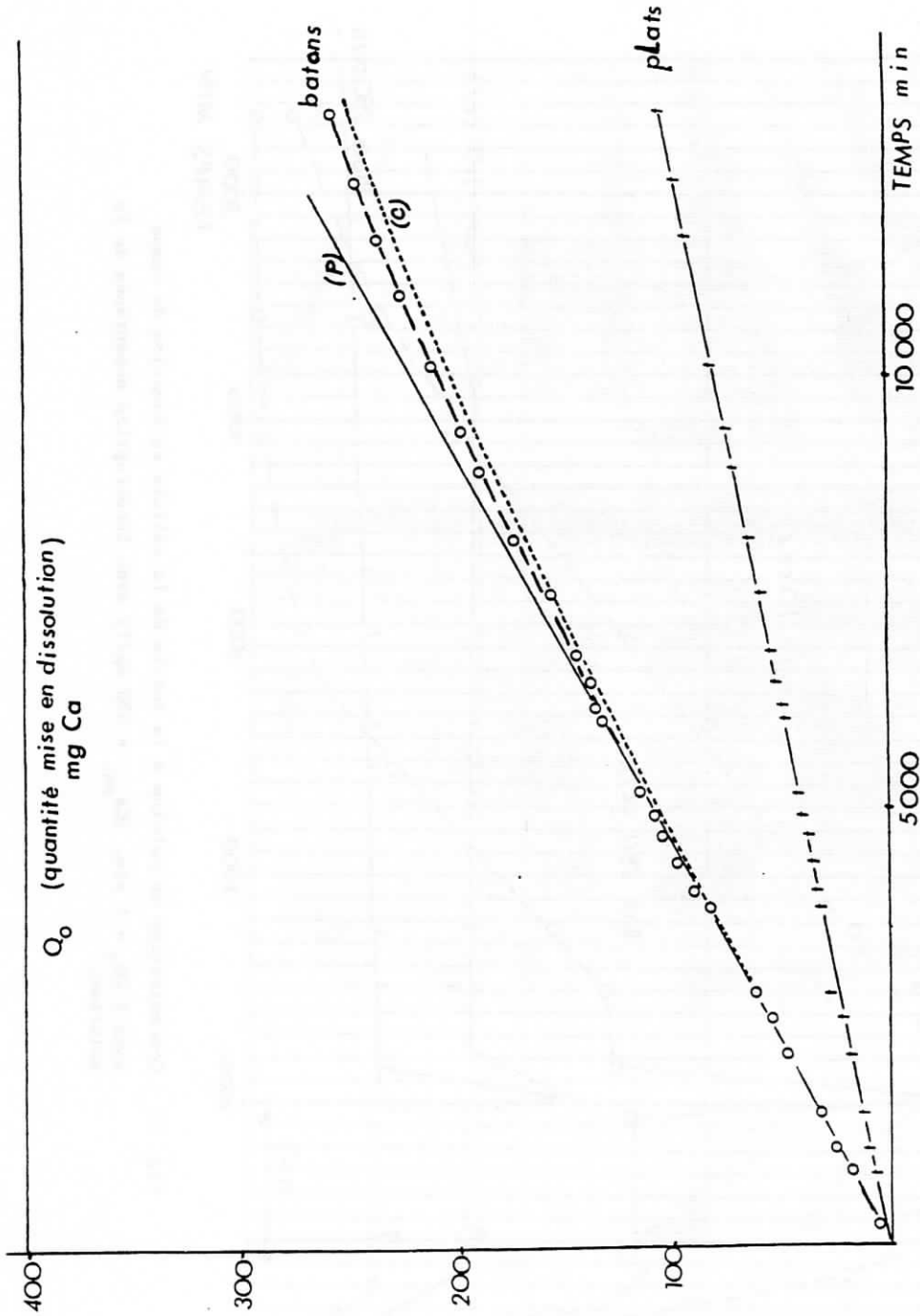


Fig. 24 - Evolution de la quantité de calcium dissous en fonction du temps en circuit ouvert

(P $CO_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ atm. ; $Ca_{eq} = 80$ mg/l ; $t = 30^\circ C$; débit = 110 cc/h)

(C) et (P) : courbes appartenant à la famille des courbes de la fig. 10 pour des cylindres parfaits (C) et des particules plates (P).

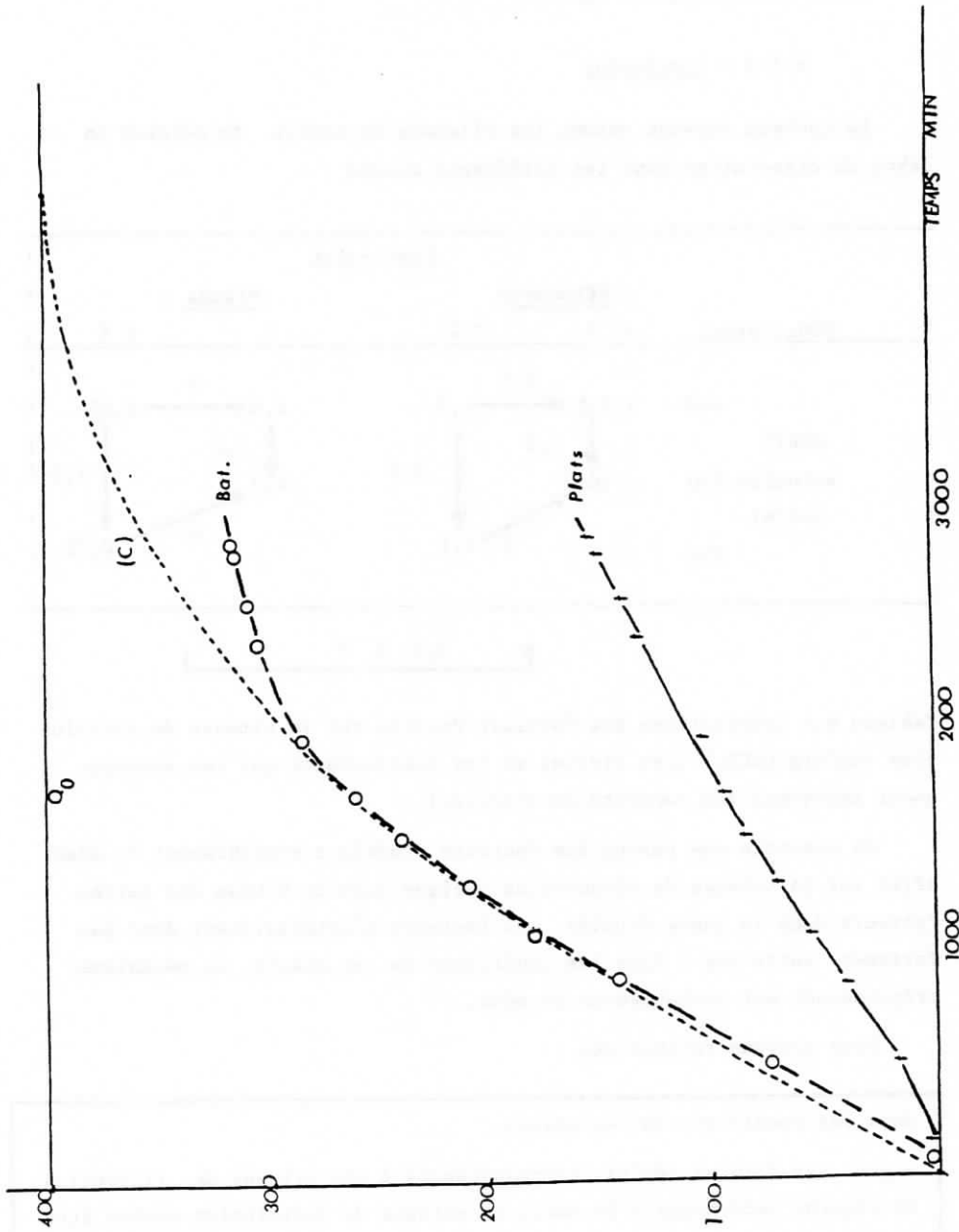


Fig. 25 - Evolution de la quantité de calcium dissous en fonction du temps en circuit ouvert sous $P_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$ et un débit de 250 cc/h.
(C) : courbe appartenant à la famille des courbes de la figure 10 pour des cylindres parfaits.

- l'évolution de la quantité de calcium dissous dépend beaucoup plus de la surface que du facteur de potentialité,
- cette évolution de la surface est similaire à celle qu'auraient des particules de forme parfaite : en particulier, des particules en bâtonnet à structures cellulaires peuvent être assimilées à des cylindres. Néanmoins, en fin de dissolution, une diminution rapide de leur surface pourrait expliquer une diminution rapide observée de la vitesse de dissolution.

6-2 - EXPERIENCES EN LIT FLUIDISE

Compte tenu des résultats obtenus en lit fixe et circuit ouvert, nous sommes placés dans une gamme de débits où le contrôle de la cinétique globale est plus largement un contrôle par la cinétique des réactions de surface.

Cependant, en circuit fermé, le facteur de potentialité diminue au cours du temps ; c'est le cas aussi de la surface d'échange. Essayons d'examiner tout au long de la dissolution quelles réactions contrôlent la cinétique globale.

Les expériences ont été conduites seulement avec les particules en bâtonnet.

6-2-1 - Influence de la PCO_2

Pour que la cinétique limitante ne soit pas celle du transfert du CO_2 à l'interface gaz/liquide, le débit du gaz a été réglé à une valeur élevée : 11/mm (la figure 26 montre la vitesse d'acidification d'une solution $NaHCO_3$ pour ce débit).

La figure 27 présente les variations de la concentration en calcium en fonction du temps pour différentes pCO_2 .

Si la cinétique globale est contrôlée par la réaction de surface, il est possible d'utiliser le modèle mathématique correspondant :

$$\frac{dCa}{dt} = k \frac{S}{V} (Ca_{eq} - Ca)^n \quad (6)$$

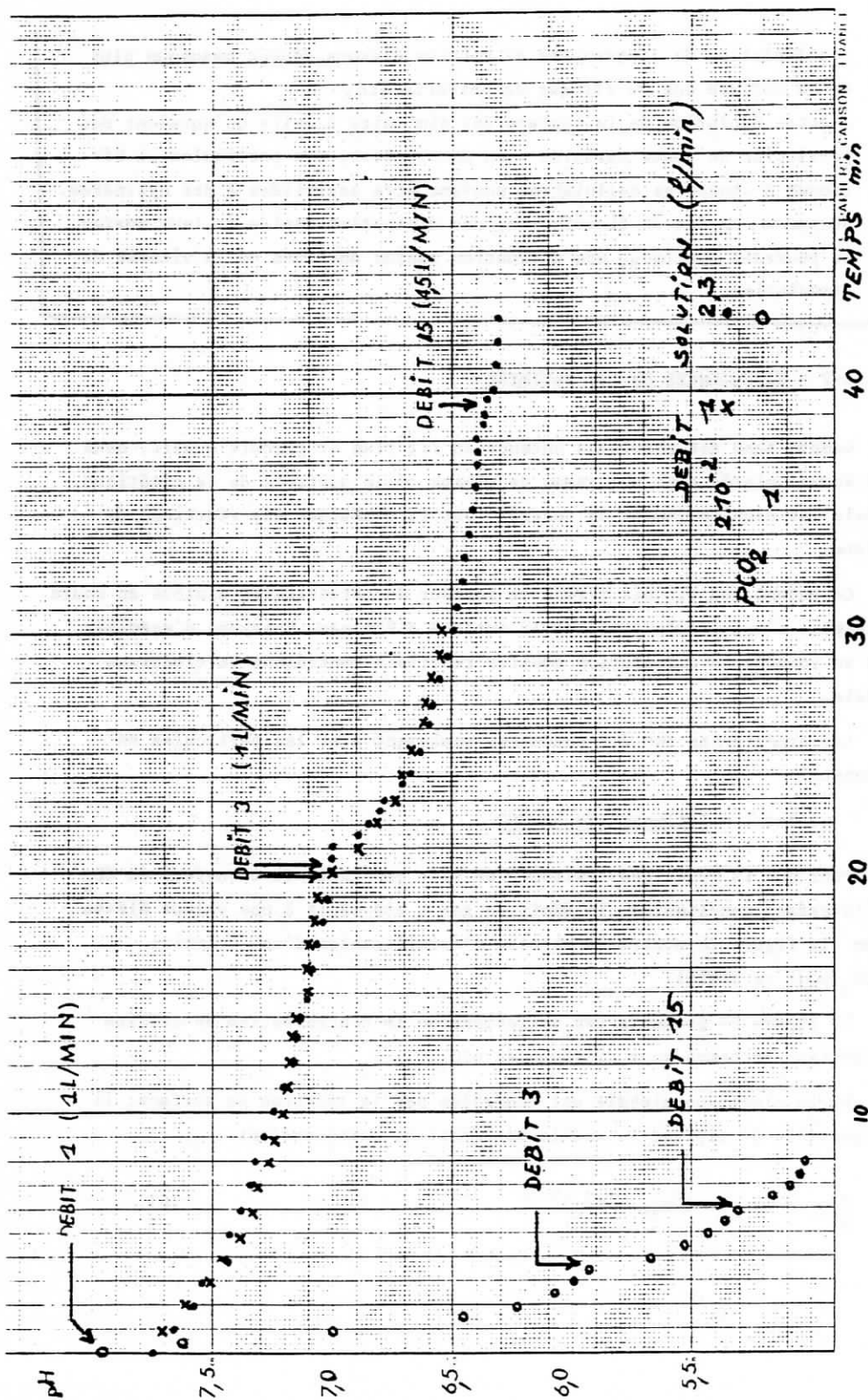
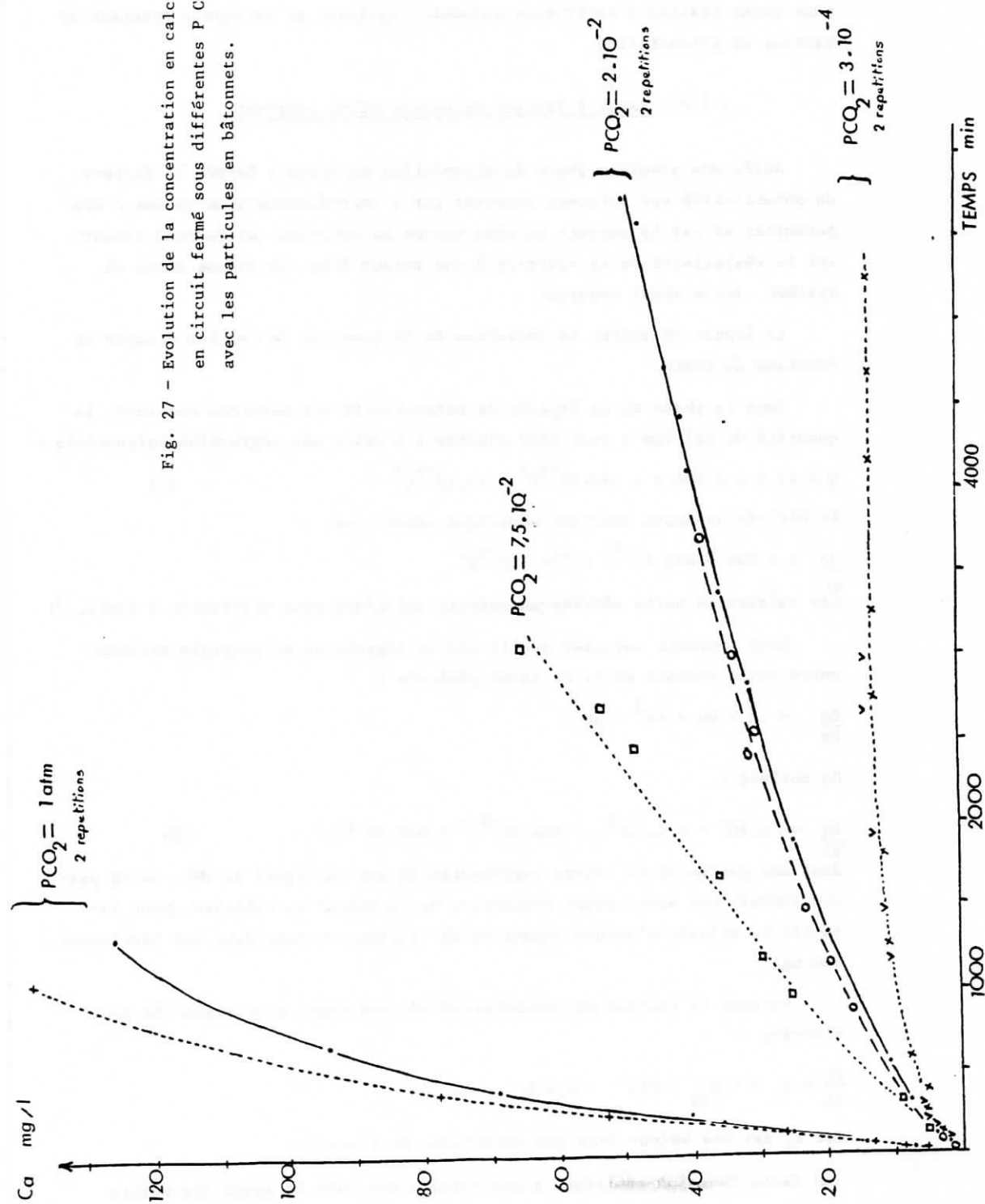


Fig. 26 - Effet du débit du gaz sur la vitesse d'acidification d'une solution NaHCO₃.

Fig. 27 - Evolution de la concentration en calcium en circuit fermé sous différentes P_{CO_2} avec les particules en bâtonnets.



Cependant, dans ces essais, la surface varie. Pour en tenir compte, nous avons réalisé l'expérience suivante, essayant de maintenir constant le facteur de potentialité.

6-2-2 - Essai à facteur de potentialité constant

Après une première phase de dissolution en circuit fermé, le facteur de potentialité est maintenu constant par l'introduction d'un volume d'eau permittée et par le retrait du même volume de solution, de façon à conserver la résistivité de la solution à une valeur fixe. Le volume total du système reste ainsi constant.

La figure 29 montre la variation de la quantité de calcium dissous en fonction du temps.

Dans la phase où le facteur de potentialité est maintenu constant, la quantité de calcium q peut être ajustée à t selon une régression polynomiale :

$$q = 21,3 + 0,804 t - 349.10^{-6}t^2 + 72.10^{-9}t^3 \quad (7)$$

La dérivée de cette fonction empirique selon t est :

$$\frac{dq}{dt} = 0,804 - 698.10^{-6}t + 216.10^{-9}t^2$$

Les valeurs de cette dérivée peuvent être calculées pour différents t (tabl. 7)

Nous pouvons calculer quelle est la régression polynomiale existant entre cette vitesse et q , de forme générale :

$$\frac{dq}{dt} = a + bq + cq^2 + dq^3$$

On obtient :

$$\frac{dq}{dt} = 0,807 - 674.10^{-6}q - 864.10^{-9}q^2 + 900.10^{-12}q^3 \quad (8)$$

dont une partie de la courbe représentative est en figure 30 (**). Cette partie fournit une assez bonne prédiction de la valeur q , évidente, pour laquelle la vitesse s'annule (quantité de calcium contenue dans les particules : 800 mg).

Puisque le facteur de potentialité est constant, l'équation (6) peut s'écrire :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 S (Ca_{eq} - Ca)^n = k_1 k' S$$

(où k_1 est une valeur liée aux conditions de l'essai).

(*) Cette fonction empirique n'est valable que dans la gamme des points expérimentaux.

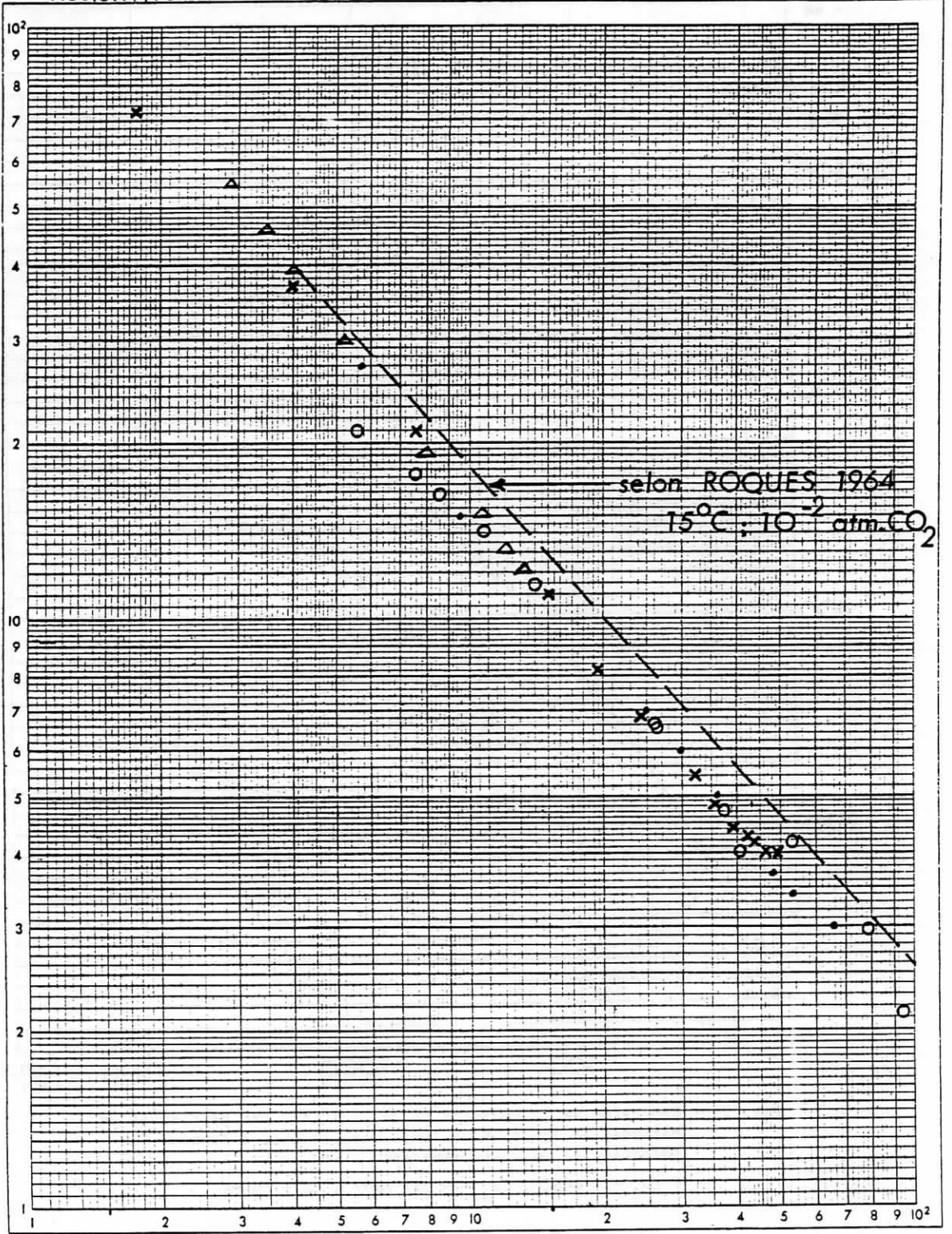


Fig. 28

30°C

\circ 1 atm
 \bullet $7 \cdot 10^{-2}$ Ca mg/l
 \times $2 \cdot 10^{-2}$
 \triangle $3 \cdot 10^{-4}$

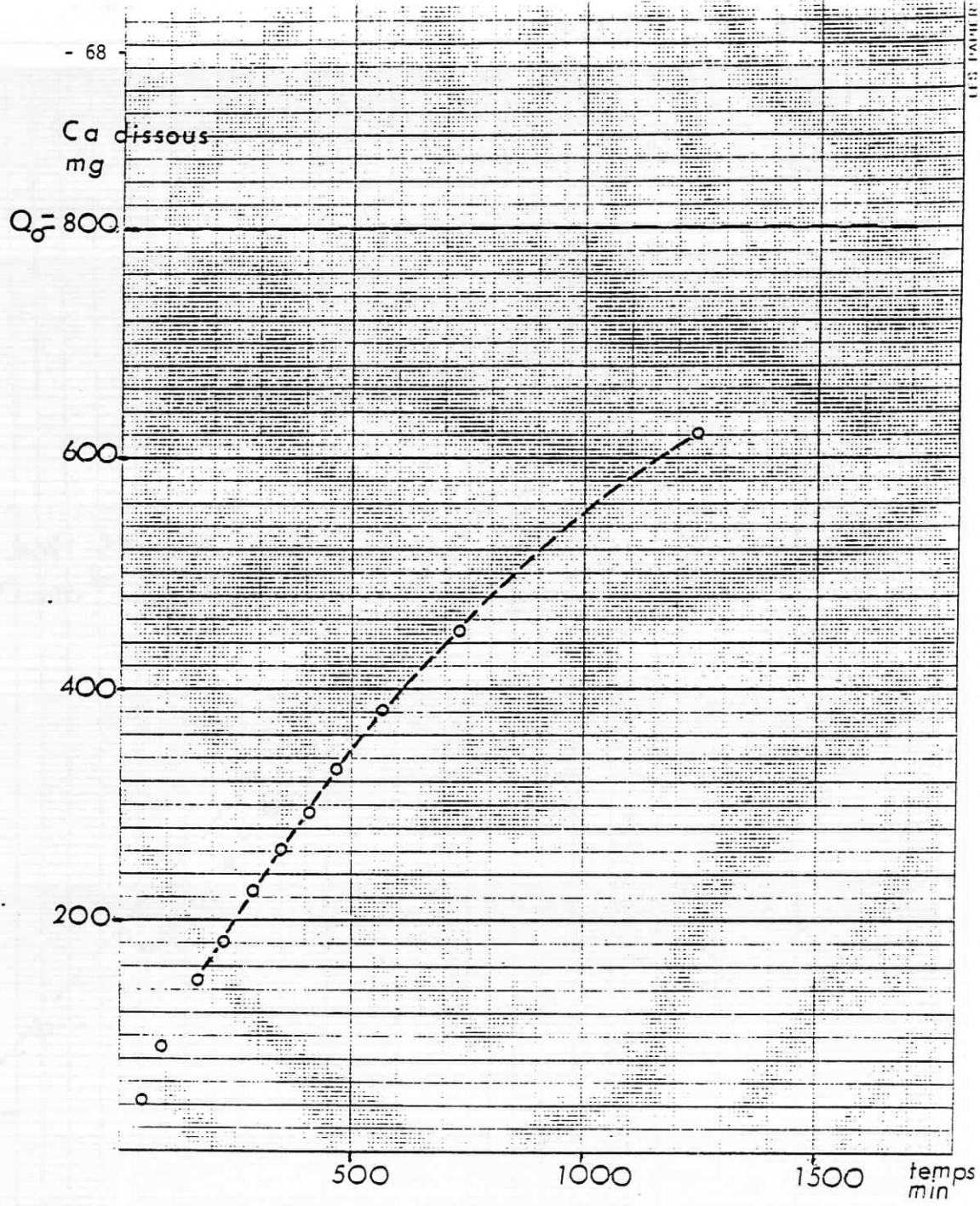


Fig. 29 - Evolution de la quantité de calcium issu des particules en bâtonnet en fonction du temps dans l'essai à facteur de potentialité maintenu constant.

$P_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$; $Ca_{eq.} = 320 \text{ mg/l}$; $Ca = 30 \text{ mg/l}$

!	t	:	q mesuré	:	q ajusté	:	$\frac{dq}{dt}$!
!	(mn)	:	mg	:	mg	:	mg/mn	!
!	-----							!
!	172	:	152,5	:	149,6	:	0,690	!
!	230	:	183,8	:	188,6	:	0,655	!
!	290	:	229,3	:	226,9	:	0,620	!
!	350	:	261,7	:	263,0	:	0,586	!
!	410	:	295,5	:	297,2	:	0,554	!
!	470	:	330,9	:	329,6	:	0,524	!
!	570	:	382,6	:	379,6	:	0,477	!
!	735	:	450,5	:	452,4	:	0,408	!
!	1245	:	621,0	:	620,9	:	0,271	!
!	:	:	:	:	:	:	:	!

TABLEAU 7 - Essai de dissolution où le facteur de potentialité est maintenu constant : vitesse calculée par la régression (7).

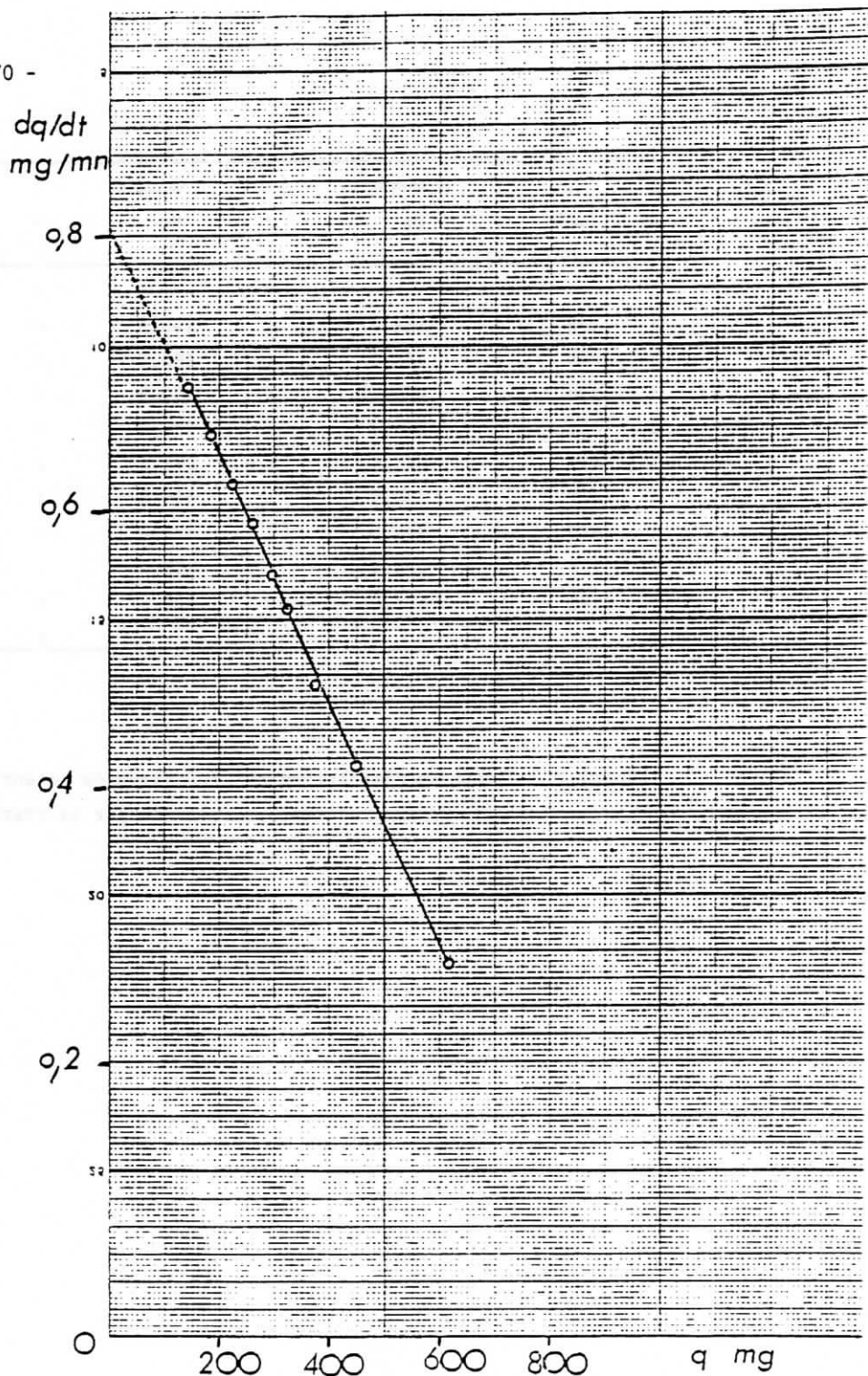


Fig. 30 -

Vitesse de dissolution en fonction de la quantité de calcium dissous dans l'essai à facteur de potentialité maintenu constant.

($P_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$; $Ca = 30 \text{ mg/l}$)

Il vient, en comparant cette expression à (8):

$$S = \frac{1}{k_i k'} (0,807 - 674 \cdot 10^{-6} q - 864 \cdot 10^{-9} q^2 + 900 \cdot 10^{-12} q^3) \quad (9)$$

Nous connaissons donc empiriquement, à un facteur près, la relation existant, dans les conditions de cet essai, entre la surface d'échange et la quantité de calcium issue des particules.

Nous la supposons vérifiée en début de dissolution.

6-2-3 - Estimation du pseudo-ordre de la réaction de dissolution

Celui-ci peut être estimé en considérant l'équation suivante tirée de (6) :

$$\log \frac{dCa/dt}{S} = \log \frac{k}{V} + n \log (Ca_{eq} - Ca)$$

qui peut s'écrire encore puisque S n'est connu qu'au facteur près $k_i k'$

$$\log \frac{dCa/dt}{S k_i k'} = \log \frac{k}{V k_i k'} + n \log (Ca_{eq} - Ca)$$

Pour chacun des essais à PCO_2 donnée, les régressions de la concentration en calcium en fonction du temps sont les suivantes :

PCO_2 atm.	Ca mg/l	t mn
1	$Ca = 1,28 + 19,9 \cdot 10^{-2} t - 42,5 \cdot 10^{-6} t^2 - 26,7 \cdot 10^{-9} t^3$	
$7 \cdot 10^{-2}$	$Ca = 1,44 + 3,51 \cdot 10^{-2} t - 13,9 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,303 \cdot 10^{-9} t^3$	
$2 \cdot 10^{-2}$	$Ca = 0,99 + 1,90 \cdot 10^{-2} t - 3,62 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,307 \cdot 10^{-9} t^3$	
$3 \cdot 10^{-4}$	$Ca = 2,07 + 1,08 \cdot 10^{-2} t - 3,42 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,337 \cdot 10^{-9} t^3$	

Elles permettent de calculer, par dérivation, la vitesse dCa/dt en des points quelconques, tandis que le produit $S k_i k'$ est obtenu par la régression (9).

La figure 31 représente :

$\log \frac{dCa/dt}{S k_i k'}$ en fonction de
 $\log (Ca_{eq} - Ca)$ pour les différents essais.

On constate que les pentes observées sont les suivantes :

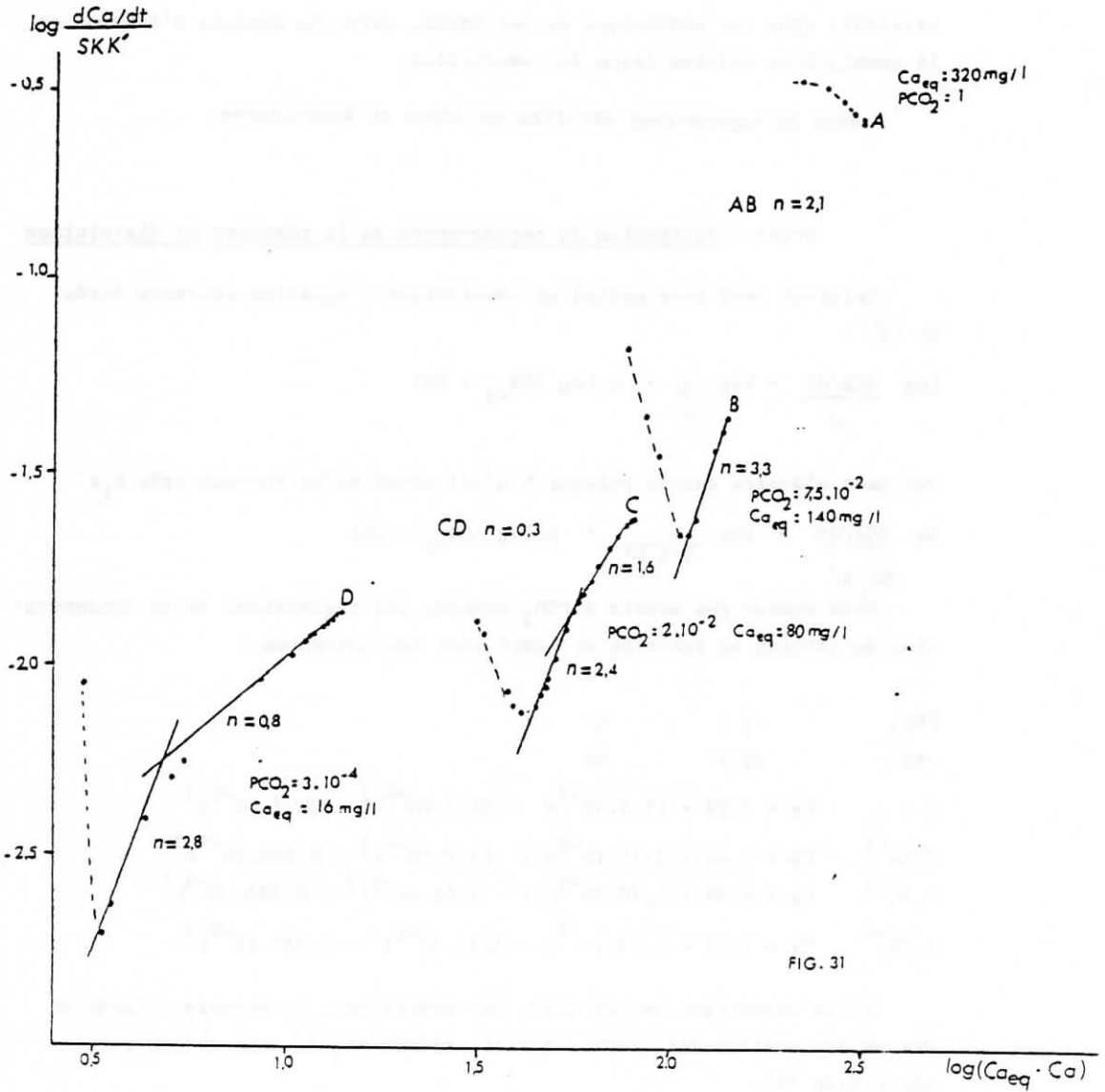


FIG. 31

PCO ₂ (atm.)	Pente
3.10 ⁻⁴	0,83 puis 2,8
2 %	1,6 puis 2,4
7,5 %	3,3
1	impossible à déterminer

Les derniers points obtenus dans chaque essai, qui ne sont pas dans le prolongement des précédents, peuvent être négligés car :

- en fin d'essai, les manipulations sont délicates,
- les ajustements par régression sont plus fortement influencés par les valeurs particulières aux extrémités des courbes.

Si l'on trace la courbe qui passe par les points A B C D correspondant au début de chaque essai, on obtient :

- une première partie entre A et B dont la pente est 2,08,
- une seconde partie entre C et D dont la pente est 0,32.

A partir de ces résultats, on peut conclure :

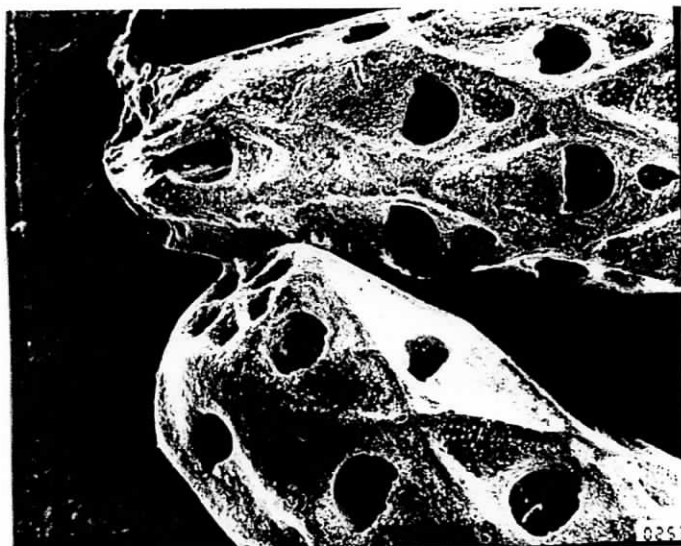
- que le pseudo-ordre de la réaction varie au fur et à mesure que la réaction se poursuit ; ces variations s'atténuent quand le facteur de potentialité au départ est élevé,
- pour des facteurs de potentialité élevés, ce sont les réactions de surface qui contrôlent la cinétique globale,
- pour des facteurs de potentialité faibles au départ, on aurait un contrôle diffusionnel précédant le contrôle par les réactions de surface ; ceci est d'autant plus important que le facteur de potentialité à l'origine est faible.

L'observation des particules après dissolution à la fin des essais, au microscope électronique, semble confirmer ce contrôle par les réactions de surface sous PCO₂ élevée : la dissolution s'effectue jusqu'à l'intérieur des cavités cellulaires (figures 32,33,34,35). La surface spécifique (BET, azote) à la fin des essais est restée inférieure à 10 m²/g (seuil de mesure de l'appareil).

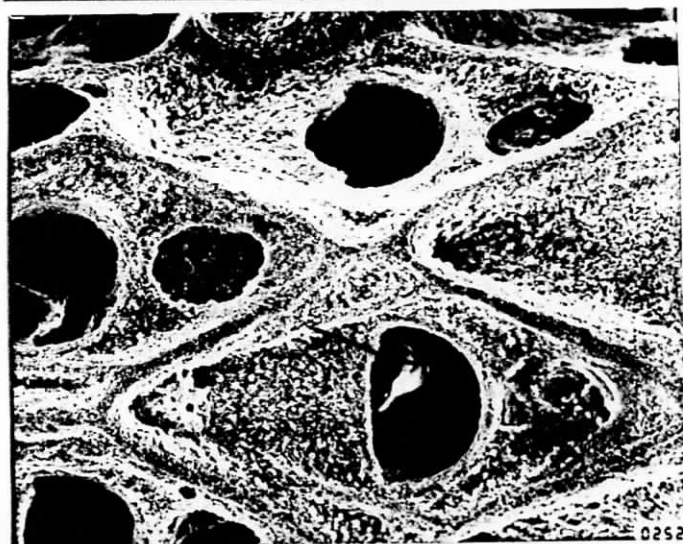
Nous pouvons donc dire qu'à condition que :

- . la vitesse d'écoulement soit suffisante,
- . le facteur de potentialité au départ élevé,

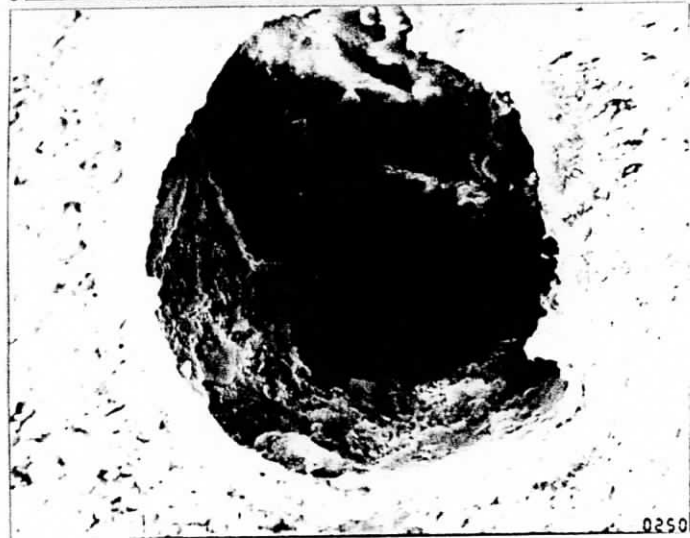
la cinétique de dissolution est contrôlée uniquement par les réactions de surface. Le pseudo-ordre de la réaction obtenue a une valeur moyenne de 2,5.



x 100



x 200

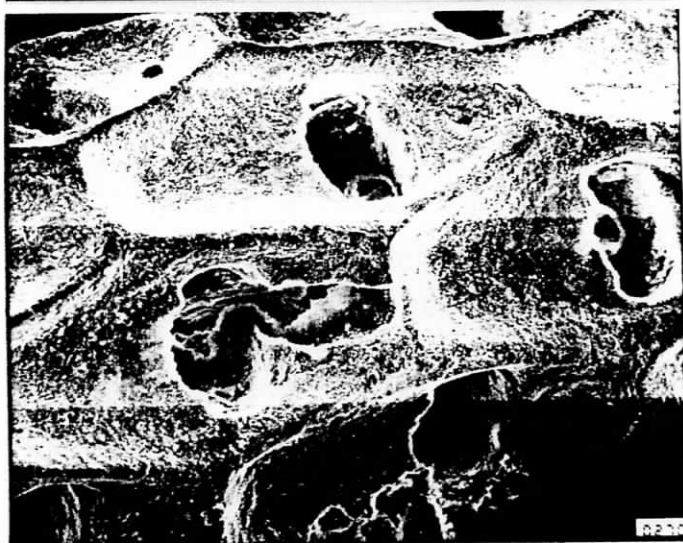


x 750

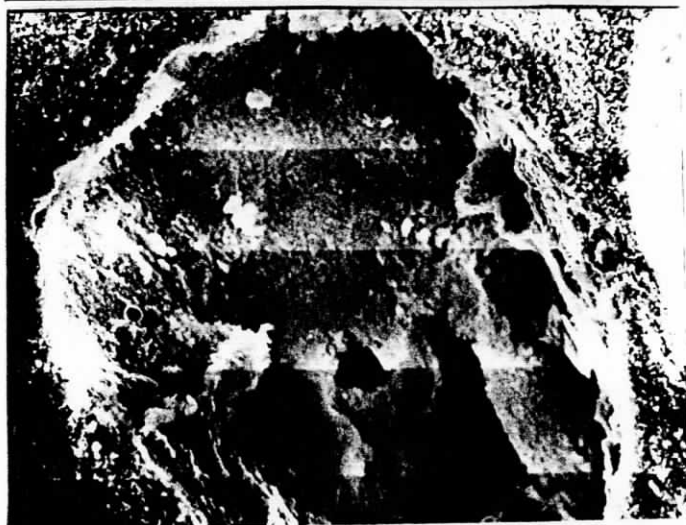
Fig. 32 - Particules en bâtonnet en fin d'expérience sous
 $P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ atm.



× 100

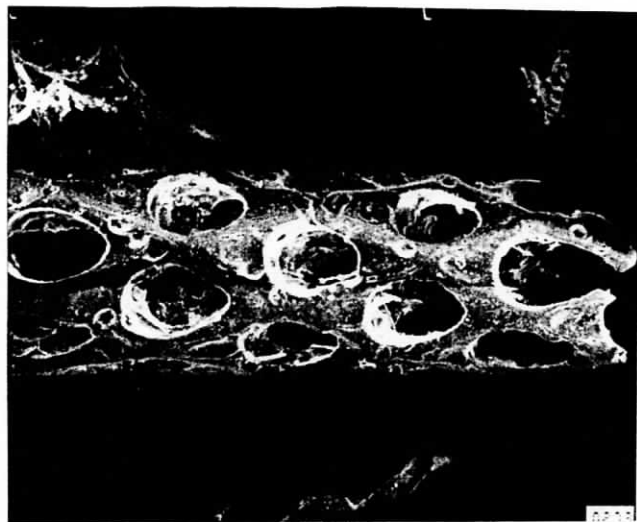


× 200

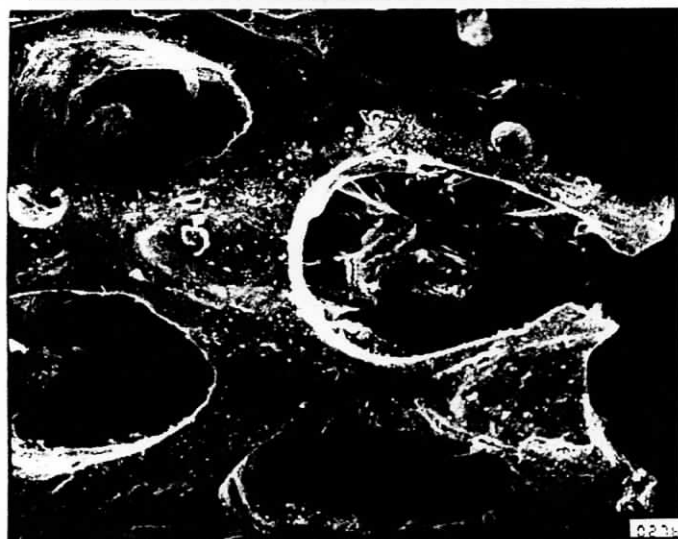


× 750

Fig. 33 - Particules en bâtonnet en fin d'expérience sous
 $P_{CO_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm.



x75

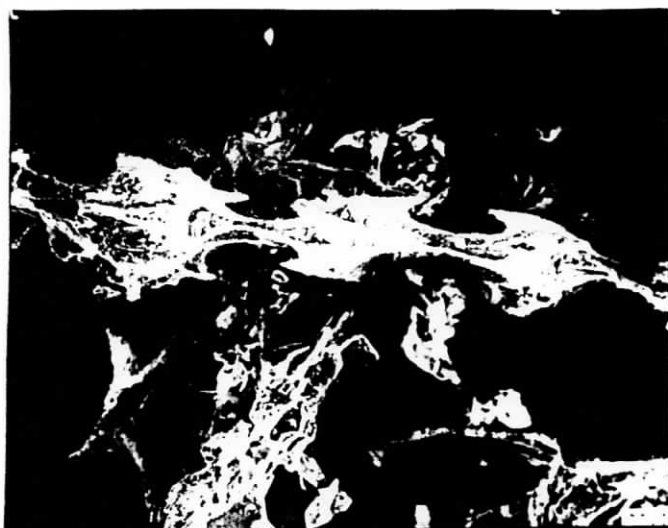


x200

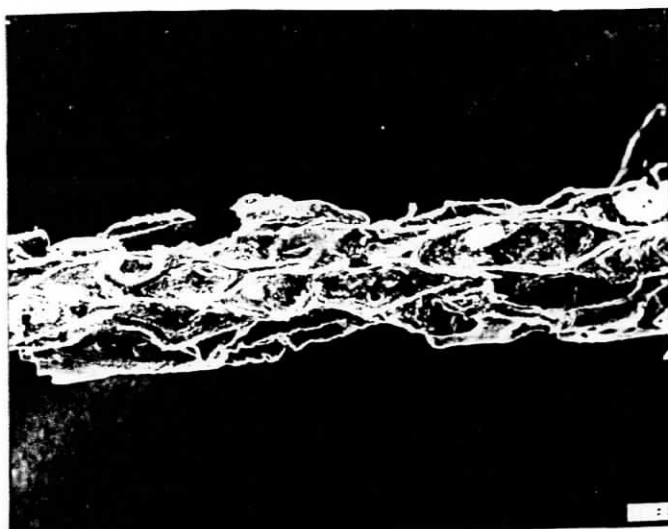


x 150

Fig. 34 - Particules en bâtonnet en fin d'expérience sous
 $P_{CO_2} = 7 \cdot 10^{-2}$ atm.



× 100
0,5 mm



× 100
0,5 mm



× 350
0,1 mm

Fig. 35 - Particules en bâtonnet en fin d'expérience à concentration en calcium constante, sous $P_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$

6-2-4 - Comparaison entre la surface estimée et la surface théorique de cylindres parfaits.

Connaissant la régression $q = f(t)$, d'où l'on déduit celle de dq/dt en fonction de q , on en déduit la régression (9) de S en fonction de q . Le tableau 8 permet de tracer la courbe fig. 36 donnant le rapport entre la surface S estimée et la surface théorique pour des cylindres parfaits en fonction de q .

On constate que ce rapport diminue avec l'avancement de la dissolution : la surface estimée diminue plus vite que la surface cylindrique. Ceci rend compte de la complexité de la surface des cavités cellulaires en contact avec la solution, comme l'on montré les photographies en microscopie. Celles-ci indiquent qu'en fin de dissolution la diminution de la surface s'accélère avec la disparition des cavités cellulaires (fig.35): Puisque ce sont les réactions de surface qui semblent contrôler la dissolution, on comprend que cette diminution semble intervenir plus tôt au cours de la dissolution que dans les essais en lit fixe. Dans ces essais en lit compact, il est donc probable que la diminution observée de la vitesse en fin de dissolution était due à celle de la surface.

Néanmoins, à l'échelle de toute la dissolution, la figure 36 montre que l'évolution de la surface estimée est assez similaire à celle qu'auraient des particules cylindriques parfaites.

6-2-5 - Conclusion

Lorsque le débit de la solution est très élevé, la vitesse de dissolution est contrôlée soit par les réactions de surface, soit par les réactions de diffusion, selon les valeurs du facteur de potentialité en début de dissolution (Ca_{eq}) et au moment considéré ($Ca_{eq} - Ca$).

Lorsque la dissolution est contrôlée par les réactions de surface, l'évolution de la surface estimée des bâtonnets, en fonction de la quantité de calcium dissous, n'est pas très différente de celle de cylindres parfaits, quoiqu'elle lui devienne inférieure avec l'avancement de la dissolution.

Quantité de cal- cium dissoute (q) (mg)	Indice surface estimée SK.K'	Indice surface théorique (*)	Indices surfaces estimée théorique
150	0,689	25,5	0,0270
200	0,645	24,5	0,0263
300	0,551	22,4	0,0246
400	0,457	20,0	0,0229
500	0,367	17,3	0,0212
600	0,286	14,1	0,0203
800		0	

TABLEAU 2 - Comparaison entre la surface estimée et la surface théorique de cylindres parfaits.

(*) Pour des cylindres parfaits, on a les relations suivantes :

$$\text{si à } t : s = 2 \pi r h n \quad q_t = v \rho = \pi r^2 h \rho n \quad (n = \text{nombre de particules})$$

$$\text{à } t_0 : \quad q_{t_0} = \pi r_0^2 h \rho n$$

$$\text{d'où : } r = \frac{q_t^{1/2}}{(\pi h \rho)^{1/2}} \quad \text{et} \quad h = \frac{q_{t_0}}{\pi r_0^2 \rho n}$$

$$\text{et : } s = 2 \pi r n h = 2 \frac{q_{t_0}^{1/2}}{r_0 \rho} (q_{t_0} - q)^{1/2}$$

d'où l'indice de surface théorique :

$$(q_{t_0} - q)^{1/2}$$

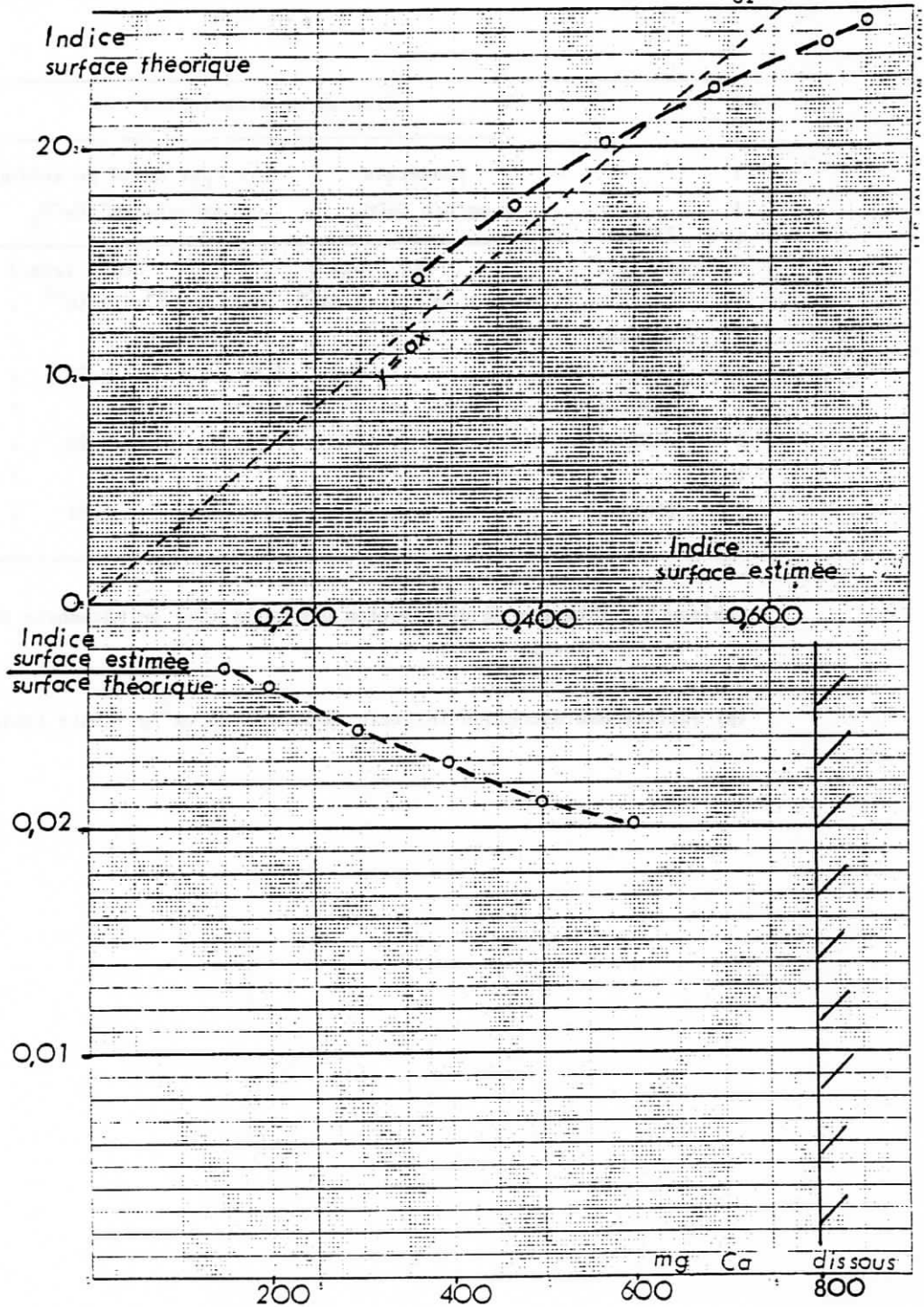


Fig. 36 - Comparaison de la surface estimée et de la surface théorique de cylindres.

		Vitesse de dissolution					

		Pondérale			par unité de surface (*)		
		mg/h/g CaCO ₃			mg/mois/mm ² CaCO ₃		
Essais		-----					
en lit :		PCO ₂ (atm.)			PCO ₂ (atm.)		
		3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	1	3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	1
- compact		-	,	:	:	:	:
. 100 cc/h		-	1,3	8,8	-	0,36	2,4
. 250 cc/h		-		10,3	-		2,9
. 350 cc/h			2,1	:		0,55	:
				:			:
- fluidisé		1,5	3,0	24	0,42	0,83	6,5
		:	:	:	:	:	:

Tableau 9 - Vitesses de dissolution des particules en bâtonnets en début d'essai.

(*) Surface macroscopique initiale estimée à 26 cm²/g - Voir tableau 2.

7 - CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA DISSOLUTION DE PARTICULES EN PHASE AQUEUSE.

Les résultats obtenus confirment ceux de J. ESCLAMADON (vitesse contrôlée par la diffusion quand le débit est faible) et par PLUMMER et WIGLEY (réactions de surface à pseudo-ordre compris entre 2 et 4).

Dans les conditions des essais effectués, l'évolution de la surface estimée des particules, en fonction de la quantité de calcium qui se dissout, est, dans l'ensemble, peu différente de celle de particules de forme parfaite. C'est le cas de bâtonnets qui peuvent être assimilés à des cylindres. Cependant, ces particules, à structures cellulaires, qui se dissolvent plus vite que des particules plates moins poreuses, ont, en fin de dissolution, une vitesse inférieure à celle de cylindres équivalents.

Lorsque la dissolution s'effectue sous l'influence d'une solution agressive renouvelée, la concentration de particules calcaires étant équivalente à celle d'un sol amendé, la vitesse de dissolution varie principalement en fonction de l'évolution de la surface.

En circuit fermé, la vitesse varie, en outre, en fonction du facteur de potentialité.

Le tableau 9 résume les vitesses de dissolution obtenues dans les différentes conditions d'expériences, à leur début.

CHAPITRE 2.

ETUDE DE LA DISSOLUTION DES ECHANTILLONS D'AMENDEMENTS DANS LE TEST DE LA

"SOLUBILITE CARBONIQUE".

1 - OBJECTIFS.

Les amendements calcaires que nous expérimenterons dans le sol sont des mélanges de particules de caractéristiques variées et moins bien définies que celles des deux types de particules précédemment choisies. Aussi, nous allons d'abord étudier leur dissolution et la validité, en phase aqueuse, quand le facteur de potentialité varie peu, de la partie du modèle M dont le rôle est de prendre en compte la dissolution des particules calcaires.

Comme nous disposons d'un grand nombre d'échantillons, nous avons cherché à utiliser un dispositif adapté.

Pour cela, et compte tenu du fait qu'il fait l'objet de la norme AFNOR 44 - 500 relative aux amendements calcaires, nous avons utilisé le test de la "solubilité carbonique". En outre, LENGLEN et DURIER (1930) ont observé une bonne concordance entre les résultats qu'il indique et la vitesse de neutralisation de l'acidité des sols.

2 - CONDITIONS DU TEST DE LA SOLUBILITE CARBONIQUE.

Le test est effectué avec une prise équivalente à 200 mg de calcaire (Q_0) introduite dans un flacon d'un litre contenant 500 ml d'eau saturée en gaz carbonique à 14°C. Pendant 2 h, le flacon ^{est} agité à 35-40 tours par minute à une température de $20^{\circ} \pm 1^{\circ}C$. Le bicarbonate formé est dosé par de l'acide sulfurique (virage à pH = 4,4) ; la teneur en CO_2 de la solution est vérifiée dans un essai à blanc (1,6 g/l). La solubilité carbonique, pourcentage de calcaire dissous après 2h, est alors :

$$SC = \frac{Q_0 - Q_2}{Q_0} \times 100 \quad (10)$$

où : Q_0 et Q_2 sont respectivement la quantité de calcaire initiale et la quantité de calcaire restant après 2 heures.

Tableau 10

GROUPES	FORME CRISTALLINE DU SQUELETTE CALCAI
- Bryozoaires en bâtonnets Cellaria fistulosa - Cellaria sinuosa	: Calcitique aragonitique (dépend du milieu)
- Bryozoaires à formes encroûtantes	: "
- Mollusques	: Variable selon les espèces, souvent calcitique.
- Echinodermes	: Calcitique 2 à 4 % Mg
- Gastéropodes	: Souvent aragonitique
- Tube de Serpules	: Calcite et aragonite
- Arthropodes : plaques de balanes	: Calcitique, moins de 0,3 % Mg
- Foraminifères	: ?
- Spongiaires : spicules	: ?

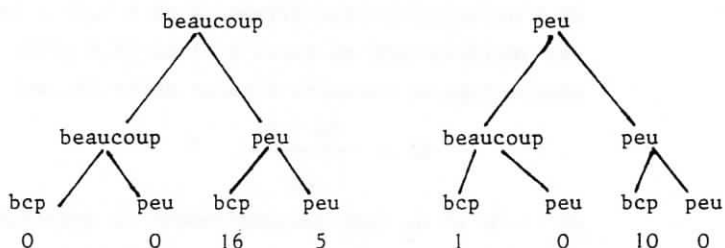
Les observations des différents échantillons prospectés conduisent à la classification suivante, assez subjective, car reposant sur l'observation visuelle :

. Bryozoaires en bâtonnets

. Bryozoaires forme encroûtante

. Coquilles plates

Nombre d'échantillons :



Remarque : SC n'est pas une concentration limite de solubilité.

3 - CARACTERISTIQUES ET SOLUBILITE CARBONIQUE DES AMENDEMENTS ETUDIES.

Les échantillons calcaires, au nombre de 32, sont des sédiments biodétritiques calcaires accumulés sur les fonds marins au large de la Bretagne. Les particules sont, pour la plus grande partie, des débris de Bryozoaires Cellaria, en bâtonnet, de Bryozoaires Crisiidae, à forme encroûtante, des coquilles de Mollusques et des plaques de Balanes (tabl. 10). La partie non calcaire est siliceuse.

Seule a été considérée la fraction de ces échantillons inférieure à 5 mm. Vingt-six échantillons ont une teneur en calcaire comprise entre 80 et 90 p 100 (tabl.11). La proportion de $MgCO_3$ dans les carbonates varie de 2 à 5 p 100. Ces échantillons contenant plusieurs groupes d'espèces, il est probable qu'en moyenne, la forme cristalline est peu variable (tabl.10). La granulométrie est, elle, très variable (tabl.11). On a distingué les fractions 5-1 mm ; 1-0,5 ; 0,5-0,315 ; 0,315-0,160 mm, de rayon moyen respectif 1,5 ; 0,375 ; 0,204 ; et 0,119 mm. Il n'y a quasiment pas de particules inférieures à 0,160 mm. Nous avons observé que les particules en bâtonnet passaient à travers les tamis de mailles carrées un peu supérieures à leur diamètre. D'après quelques échantillons, dont ceux les moins riches en calcaire, la teneur en calcaire est plus faible dans les fractions les plus fines.

Une densité apparente conventionnelle des trente deux échantillons remaniés au laboratoire a été mesurée.

Nous avons, pour cela, placé un volume apparent approximatif de 80 à 90 ml d'échantillon dans la partie supérieure d'un appareil à mesurer le poids spécifique de grains de céréales (fig.37). La partie supérieure a été remplacée par un entonnoir de 10 cm de diamètre, sans douille, l'orifice inférieur étant situé au niveau supérieur d'une éprouvette de 100 ml. Après la chute du calcaire, cette densité apparente, qui varie selon nos échantillons du simple au double, se déduit du volume et du poids. La corrélation entre les résultats de deux répétitions est de 0,99.

La solubilité carbonique des échantillons entiers (exprimée en pourcentage du calcaire des échantillons) varie de 5 à 18 (le coefficient de corrélation entre les résultats de deux répétitions est égal à 0,91 ; au seuil 0,001 $r = 0,55$).

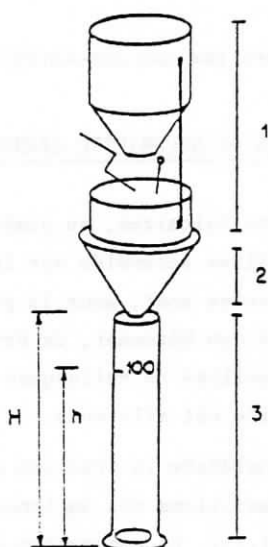


Fig. 37 - Dispositif de mesure de la densité apparente conventionnelle des échantillons calcaires remaniés.

- 1 - Partie supérieure d'un appareil de mesure du poids spécifique de grains de céréales "NILEMA-LITRE" (Tripette et Renaud, Paris).
- 2 - Entonnoir de grand diamètre égal à 100 mm et dont l'ouverture inférieure a un diamètre égal à 17 mm, la douille ayant été supprimée. La hauteur du tronc du cône est égale à 80 mm.
- 3 - Epruvette pyrex de 100 ml (H = 260 mm ; h = 188 mm).

Tableau 11

Caractéristiques des échantillons calcaires (< 5 mm)

No Echantillon	p. 100 calcaire	Granulométrie (p. 100) Fractions (mm)				MgCO ₃ × 100 carbonates ⁽¹⁾	Densité apparente conventionnelle	Solubilité carbonique		
		0,160-0,315	0,315-0,500	0,500-1,000	1,000-5,000			rep. 1	rep. 2	moy.
Armen	147 ... 85	5,4	24,1	52,8	17,8	4,15	1,10	15	13	14,0
	150 ... 39	9,0	30,9	47,9	12,7	3,92	1,00	14	16	15,0
	151 ... 37	4,5	24,1	52,7	18,8	4,25	1,12	11	11	11,0
	152 ... 84	3,6	21,5	37,0	17,5	4,15	1,20	9	9	8,5
	156 ... 89	3,4	25,5	53,3	15,7	3,68	1,03	12	11	11,5
	157 ... 38	2,9	19,9	51,0	26,3	3,72	1,06	11	11	11,0
	160 ... 92	0,0	0,2	16,0	83,6	2,63	0,92	6	4	3,0
	161 ... 92	0,0	5,1	29,7	65,6	2,81	0,80	10	9	9,5
Faur	105 ... 89	1,7	19,6	56,5	22,4	3,99	0,87	12	11	11,5
	109 ... 39	19,0	37,0	37,5	6,3	4,62	0,75	18	19	18,5
	110 ... 38	1,5	16,8	61,0	20,5	4,13	0,85	13	11	12,0
	111 ... 36	4,7	25,6	46,7	22,8	4,30	0,83	16	14	15,0
	113 ... 90	2,8	18,1	47,5	31,8	4,11	0,74	16	15	15,5
	118 ... 35	0,4	14,9	58,5	16,4	4,18	0,91	13	11	12,0
	122 ... 37	3,5	17,5	47,2	30,8	4,01	0,96	11	9	10,0
	128 ... 90	0,6	10,0	40,5	48,5	5,11	0,58	16	13	14,5
Gorgegou	8 ... 80	12,9	11,0	10,7	60,4	3,65	1,16	14	9	11,5
	9 ... 38	34,2	17,4	26,1	22,4	3,60	0,98	16	15	15,5
	19 ... 32	22,9	38,6	28,1	10,3	3,56	0,99	17	16	16,5
	210 ... 70	2,9	14,4	56,9	25,8	3,69	1,26	11	11	11,0
	212 ... 72	5,0	27,4	37,0	30,6	2,19	1,18	12	8	10,0
	214 ... 84	16,2	20,0	23,7	39,9	2,95	0,99	12	14	13,0
	216 ... 66	44,6	45,2	9,7	0,3	3,66	1,14	18	18	18,0
	219 ... 38	0,0	0,0	2,1	97,8	1,91	0,99	5	3	4,0
Quessant	180 ... 84	0,2	8,1	52,5	39,2	3,33	0,87	12	11	11,5
	181 ... 31	0,4	17,4	64,6	18,1	3,71	0,91	11	11	11,0
	186 ... 85	0,0	0,0	16,1	83,5	3,66	0,97	6	5	5,5
	187 ... 36	0,0	5,0	20,1	74,7	3,32	0,94	6	7	6,5
	192 ... 93	0,0	9,4	67,1	23,4	3,82	0,72	12	14	13,0
	194 ... 39	0,0	2,0	21,3	76,5	3,33	0,98	5	6	5,0
	195 ... 90	0,0	0,6	27,7	72,5	4,04	0,80	6	7	6,5
	196 ... 36	0,0	8,8	63,0	28,0	3,74	0,98	8	9	8,5

¹⁾ Les teneurs en carbonates sont obtenues par le calcimètre Bernard et exprimées en CaCO₃.

4 - INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DES PARTICULES.

La solubilité carbonique des échantillons étudiés étant égale au maximum à 18, le facteur de potentialité varie peu au cours du test. Nous pouvons alors utiliser l'expression mathématique de la vitesse de dissolution qui néglige les variations du facteur de potentialité :

$$dQ = -k S dt$$

qui donne selon (3) -page 28- pour des particules cylindriques :

$$Q = Q_0 \sum \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_{oi} \rho} \right)^2$$

Compte tenu de l'expression (10) on a :

$$SC = 100 - \sum \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_{oi} \rho} \right)^2 \quad (11)$$

avec $a_i = 0$ si $r_{oi} \leq kt / \rho$ où $t = 2$ heures

Nous avons indiqué (BUSSIÈRES, 1979) que les particules des échantillons étudiés pouvaient théoriquement s'assimiler à des cylindres dans le cadre de ce modèle.

Un ajustement linéaire entre les mesures de solubilité carbonique des échantillons et l'expression précédente montre que celle-ci explique 72 % de la variance de la solubilité carbonique mesurée (fig.38). Ainsi, dans des conditions de faible variation du facteur de potentialité, la partie du modèle M -page 28- visant à rendre compte de la dissolution des particules calcaires est vérifiée. Il en résulte que la surface des particules explique une partie importante de la vitesse de dissolution.

Cependant, il existe une partie non négligeable de la variance qui n'est pas expliquée par l'expression (11) (dispersion des points dans le nuage de régression, fig. 38), tandis que cette expression ne prend pas en compte les différences de forme réelle et de porosités existant entre particules et échantillons (les effets d'une porosité sont deux sortes, fig. 39).

Pour approcher ces différences, on peut identifier l'expression (11) à la valeur mesurée de la solubilité carbonique de chaque échantillon et en déduire le rapport k/ρ . Celui-ci a pour dimension $L.T^{-1}$ et correspond à une vitesse de déplacement de la surface calcaire en dissolution.

Si l'on examine les variations de K/ρ en fonction des caractéristiques des échantillons, on constate (BUSSIÈRES 1979) que ce rapport est en

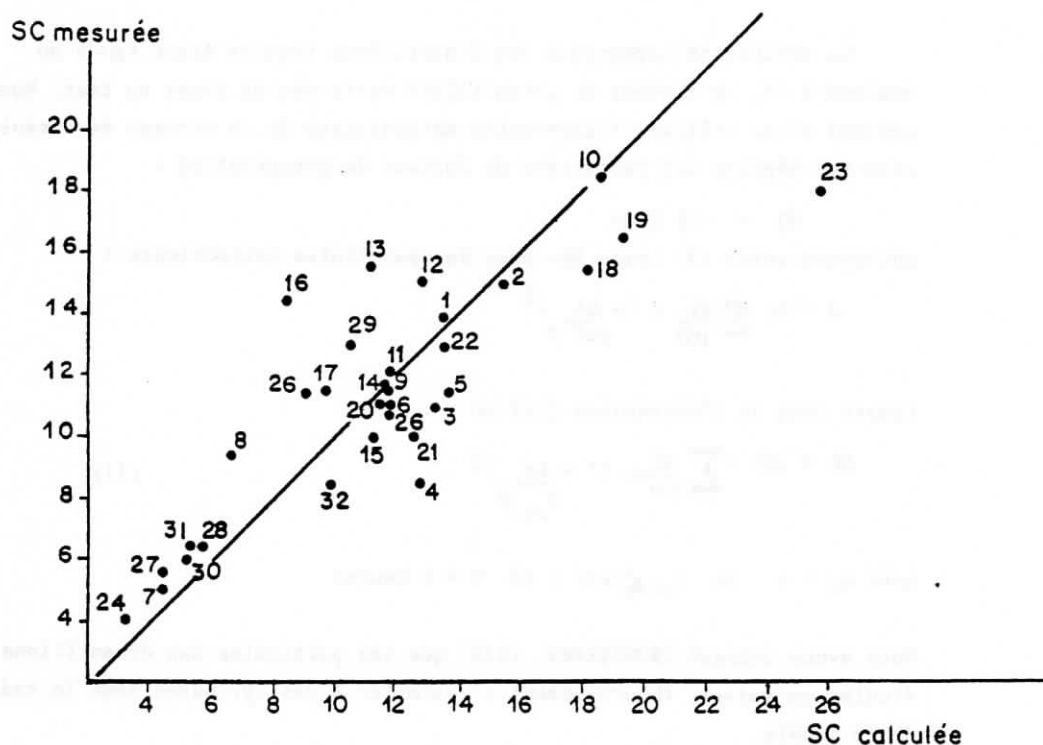


Fig. 38 - Régression entre solubilité carbonique calculée selon l'équation (11) et la solubilité carbonique mesurée des trente deux échantillons (les numéros correspondent aux numéros d'échantillons dans l'ordre dans lequel ils figurent au tableau 11)

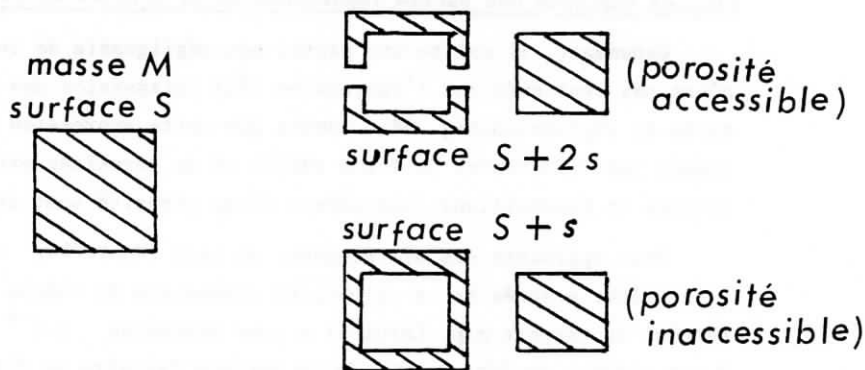


Fig. 39 - Effets externe et interne de la porosité sur la surface au contact du liquide.

régression, très significativement, avec :

- la densité apparente conventionnelle (da) des échantillons,
- le pourcentage d'éléments inférieurs à 0,5 mm (x p 100).

$$K/p = - 7,4 da - 3,6 \sqrt{\frac{x p 100}{100}} + 17,1$$

qui prennent indirectement en compte la forme réelle des particules (fig.40). Ceci, en confirmant l'importance de la surface des particules sur leur vitesse de dissolution, permet de prendre en compte les caractéristiques des particules variées composant les échantillons.

5 - REACTIONS CONTROLANT LA VITESSE DE DISSOLUTION.

La solubilité carbonique d'un même échantillon a été mesurée sur différentes quantités. Cette méthode permet d'accroître la variation du facteur de potentialité en gardant une même variation relative de la surface calcaire.

5-1 - RESULTATS OBTENUS

La figure 41 montre que la solubilité carbonique diminue quand la dose de calcaire augmente.

5-2 - DISCUSSION

Ce résultat suggère que la réaction est de la forme :

$$\frac{dCa}{dt} = k S (Ca_{eq} - Ca)^n$$

d'où en supposant K S constant dans le temps :

$$(Ca_{eq} - Ca)^{n-1} = \frac{Ca_{eq}^{n-1}}{K St Ca_{eq}^{n-1} + 1} \quad \text{si } n > 1$$

ou :

$$\log (Ca_{eq} - Ca) = K St \quad \text{si } n = 1$$

En considérant le résultat obtenu pour la dose 1, par exemple, (Ca = 14,56 mg/l ; tabl.12) le produit K S₁ t peut être calculé pour différentes valeurs de n :

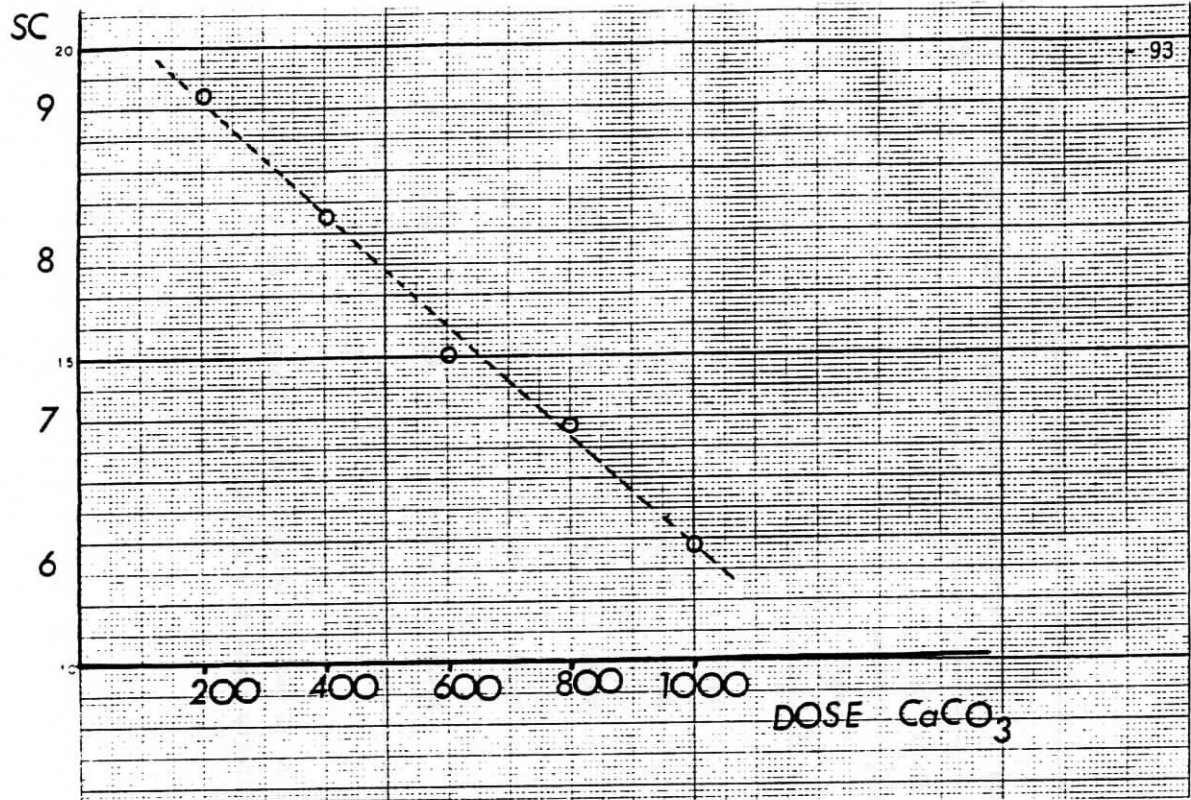


Fig. 41 - Effet de la dose de prise d'essai sur la solution carbonique (SC)

Dose apportée dans 500 cc (mg)	Valeurs mesurées		Valeurs "calculées" de Ca, pour :	
	S C	CaCO ₃ dis- sous (mg/l)	n = 1	n = 2
200	9,10	36,4	14,56	-
400	8,30	66,4	26,56	27,86
600	7,40	88,8	37,52	41,73
800	6,95	111,2	44,48	54,38
1 000	6,15	123,0	49,20	66,47

TABIEAU 12 - Concentrations en Ca et CaCO₃ dissous dans le test de la solubilité carbonique (SC) comparées à celles attendues, quand la prise d'essai varie, pour différents types de réaction.

n = 1	$K S_1 t = 1118. 10^{-3}$
n = 2	$K S_1 t = 149. 10^{-6}$
n = 4	$K S_1 t = 1,53.10^{-9}$

(Ca eq = 320 mg/l puisque $PCO_2 = 1$ atm. : valeur sensiblement constante au cours de la réaction, compte tenu des quantités mises en jeu).

Les concentrations en calcium attendues pour les autres doses, et pour différentes valeurs de n, peuvent alors être calculées en multipliant les valeurs de $k S_1 t$ précédemment obtenues par l'importance de la prise d'essai, puisque la surface de l'échantillon lui est directement proportionnelle.

On constate (tabl.12) que ces concentrations sont supérieures aux valeurs déduites des mesures si $n = 2$, tandis qu'elles s'en rapprochent pour $n = 4$. La vitesse paraît donc contrôlée par des réactions de surface et le pseudo-ordre est supérieur à 4.

Ceci s'accorde avec les résultats obtenus à PCO_2 élevée en lit fluidisé. D'ailleurs, la vitesse moyenne de dissolution dans le test de la solubilité carbonique d'un échantillon de bâtonnets, peu différent de celui utilisé dans les essais en lit fluidisé, - dont la solubilité carbonique est de 16,- est égale à 32 mg Ca/h/g de $CaCO_3$, valeur proche de celle obtenue sous $PCO_2 = 1$ atm (1).

5-3 - CONCLUSION.

Une partie des variations du rapport K/ρ entre les échantillons étudiés est due à la variation du facteur de potentialité au cours de la dissolution. Cependant, dans le cas de nos échantillons, dont la solubilité carbonique est faible, celui-ci a peu varié (de 320 à 300 mg/l environ) au cours de la réaction (2).

(1) La différence peut s'expliquer par la différence de température.

(2) Remarque : Cette étude indique qu'il paraît possible de mesurer la solubilité carbonique d'échantillons très hétérogènes ou composés de particules de grande taille avec des prises d'essai supérieures à 200 mg en vue d'une meilleure représentativité : la connaissance de points de la courbe de la figure 41 autorisant une estimation pour 200 mg.

6 - CONCLUSIONS.

En phase aqueuse carbonique, lorsque le facteur de potentialité varie peu, la validité de la partie du modèle M qui a pour rôle de rendre compte de la dissolution des particules calcaires est vérifiée avec les amendements qui sont expérimentés dans le sol.

Dans le test de la solubilité carbonique, la vitesse de dissolution semble être contrôlée par les réactions de surface - c'est à dire se produisant à la surface même du matériau - ce qui s'accorde avec les résultats obtenus précédemment à PCO_2 élevée et écoulement rapide.

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

Les études faites sur la dissolution de particules calcaires naturelles, dont certaines à structures cellulaires, des amendements que nous expérimentons dans le sol, indiquent que :

- l'évolution de la surface des particules est similaire à celles qu'auraient des particules se dissolvant selon leur forme parfaite, quel que soit le type de réaction qui contrôle la dissolution ; cependant, en fin de dissolution, il semble que la surface diminue plus rapidement ;

- en circuit ouvert, au moins dans les conditions expérimentées, la variation de la surface explique presque en totalité celle de la vitesse ;

- en circuit fermé, celle-ci varie, en outre, en fonction du facteur de potentialité ;

Nous avons observé en phase aqueuse, dans des conditions où le facteur de potentialité varie peu, que la partie du modèle M qui concerne la dissolution des particules dans le sol, rend compte de la dissolution des amendements.

Le projet d'utiliser le modèle M dans le sol est ainsi justifié, si celui-ci se comporte comme un circuit ouvert ou si le facteur de potentialité varie peu.

TROISIEME PARTIE

CONFRONTATION DU MODELE PROPOSE A
DES AUGMENTATIONS DU pH OBSERVEES
APRES APPORT DE PARTICULES CALCAIRES
REPARTIES UNIFORMEMENT
DANS UN SOL.

Puisque nous avons pu vérifier quelques hypothèses de base du modèle M retenu, comme la relation existant entre la surface de particules calcaires et leur forme, et disposant de différentes informations, nous allons confronter au modèle M les résultats de deux groupes d'expériences faisant intervenir le sol :

- d'une part, des expériences conduites en pots, dans lesquels ont été incorporés les échantillons déjà étudiés dans le test de solubilité carbonique,

- d'autre part, une expérience en case lysimétrique:

CHAPITRE 1.

EXPERIENCES EN POTS

1 - DESCRIPTIONS DES EXPERIENCES.

Trente deux échantillons calcaires, déjà décrits dans leur étude dans le test de solubilité carbonique, et trois calcaires broyés (tabl.13) ont été mélangés intimement à une terre acide dans des pots:

L'expérience a été conduite à l'extérieur et les solutions percolant sous les pots ont été recueillies.

Des prélèvements de terre ont été périodiquement effectués pour mesurer le pH.

L'équivalent de 40 g de CaCO_3 de chacun des trente-deux échantillons calcaires a été mélangé le 28/1/1976 à 10,3 kg de terre sèche contenant 85 p. 100 de terre fine, en provenance d'une lande acide, aux caractéristiques initiales suivantes :

carbone	2,1 p.100	meq/100 g terre fine :
perte au feu(550°C).....	5,4 p.100	capacité totale d'échange (Metson).. 1
argile ($< 2\mu$).....	18 p.100	calcium échangeable..... 1,1
limons (2 à 50μ).....	39 p.100	magnésium échangeable..... 0,3
sable (50μ à 2 mm).....	43 p.100	potassium échangeable..... 0,3
humidité équivalente.....	25 P.100	sodium échangeable..... 0,1
P_2O_5 citrique	25 ppm	aluminium échangeable (Jackson).... 3
		pH (terre/eau = 0,4)..... 4,8

La dose incorporée, 9,13 meq Ca/100 g de terre fine séchée à 105°C, correspond à 5 400 kg CaO pour 2 500 t de terre brute sèche à 1'ha. Elle est un peu inférieure à la quantité susceptible de saturer la capacité d'échange.

Quinze jours environ avant chaque prélèvement de terre, les pots sont mis à l'abri des pluies. Entre avril et la mi-septembre 1976, ils ont été arrosés avec de l'eau permutée et sont ainsi restés le plus souvent à une humidité pondérale comprise entre 17 et 25 p. 100 de terre humide.

Nous avons procédé à des prélèvements de terre après 1,2,3,4,6,8,10 et 13 mois. Hormis les deux premiers prélèvements effectués avec une petite sonde

!	:	:	:	!
!	:	0-200 μ	0-500 μ	0-4 mm
!	-----	-----	-----	!
!	:	:	:	!
!	CaCO ₃ %	92,6	97,5	95,1
!	:	:	:	!
!	MgO %	:	0,24	0,25
!	:	:	:	!
!	Perte au feu %	:	41,7	42,3
!	:	:	:	!
!	Insoluble chlorhydrique %	:	0,05	0,05
!	:	:	:	!
!	Solubilité carbonique mesurée.....	71 (1)	53-45	27-22
!	:	:	:	!
!	Solubilité carbonique calculée.....	79	46	32
!	:	:	:	!
!	:	:	:	!
!	GRANULOMETRIE (fractions %) :	:	:	!
!	:	:	:	!
!	0- 20 μ	50	25	20
!	:	:	:	!
!	20- 40 μ	20	5	2
!	:	:	:	!
!	40- 100 μ	24	17	13
!	:	:	:	!
!	100- 200 μ	6	19	6
!	:	:	:	!
!	200- 500 μ	:	34	17
!	:	:	:	!
!	500-1 000 μ	:	:	16
!	:	:	:	!
!	1 000-2 500 μ	:	:	21
!	:	:	:	!
!	2 500-5 000 μ	:	:	5
!	:	:	:	!

(1) Une seule mesure a été effectuée sur ce calcaire.

TABLEAU 13 - Caractéristiques des calcaires expérimentés.

les pots ont été vidés puis remplis, après mélange de la terre et prélèvement.

Sur ceux-ci ont été mesurés : le pH (terre/eau = 0,4 ; agitation ; une heure d'attente ; agitation avant et pendant la mesure), et dans certains cas, les Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ et Na^+ échangeables extraits par une solution d'acétate d'ammonium molaire (2h d'agitation).

Deux pots témoins non amendés ont été conduits dans les mêmes conditions ainsi que des pots ayant reçu des calcaires de carrière, à différentes finesses (80 p. 100 inférieurs à 80μ ou à 315μ ou à 1 mm) à la même dose de 9,13 meq Ca/100 g de terre fine et à la dose moitié de 4,57.

Nous disposons par ailleurs de résultats d'essais, en pots, menés antérieurement depuis 1974, dans des conditions assez identiques (même terre). Ils ont reçu certains des échantillons calcaires expérimentés aux doses de 9,13 et 4,57 meq. Ca/100 g. Des observations portant sur le pH et le calcium échangeable ont également été effectuées à différentes dates.

2 - RESULTATS.

a) Liaison entre pH et calcium échangeable

On sait que le résultat de la mesure du calcium échangeable d'échantillon comportant des particules calcaires est sujet à caution, car celles-ci peuvent se dissoudre dans la solution d'acétate d'ammonium au cours de la mesure. Nous avons pensé qu'un phénomène du même ordre pouvait intervenir sur le résultat du pH. L'importance de ces artefacts est montrée par les expériences suivantes qui ont consisté à apporter les particules calcaires à la terre acide, juste avant la mise en suspension pour effectuer la mesure (tableau 14). On constate que la mesure du calcium échangeable est fortement "faussée" par la présence des particules des amendements étudiés, tandis que la mesure du pH ne l'est qu'avec le calcaire le plus fin.

Pour éviter ces artefacts, nous avons considéré la liaison entre le pH et le calcium échangeable dans les pots datant de 1974 et dans les pots n'ayant pas reçu les trois calcaires terrestres, soit 29 et 10 mois après les apports des particules calcaires. Nous faisons alors l'hypothèse que les particules calcaires sont entièrement dissoutes à la date d'observation, ce que nous vérifierons à posteriori.

	pH		Ca éch. meq./100g
	Répétitions		
	1	2	
Terre témoin	4,65	4,70	1,07
Terre témoin + 9,13 meq. Ca			
Par 100 g sous forme de calcaire:			
1 - 1,25 mm	4,60	4,65	5,11
0,5 - 0,630 mm	4,70	4,72	6,45
0,2 - 0,315 mm	4,50	4,80	7,90
Calcaire terrestre 0 - 200 μ	6,15		9,50

TABLEAU 14 - Influence de particules calcaires sur le pH et le calcium échangeable.

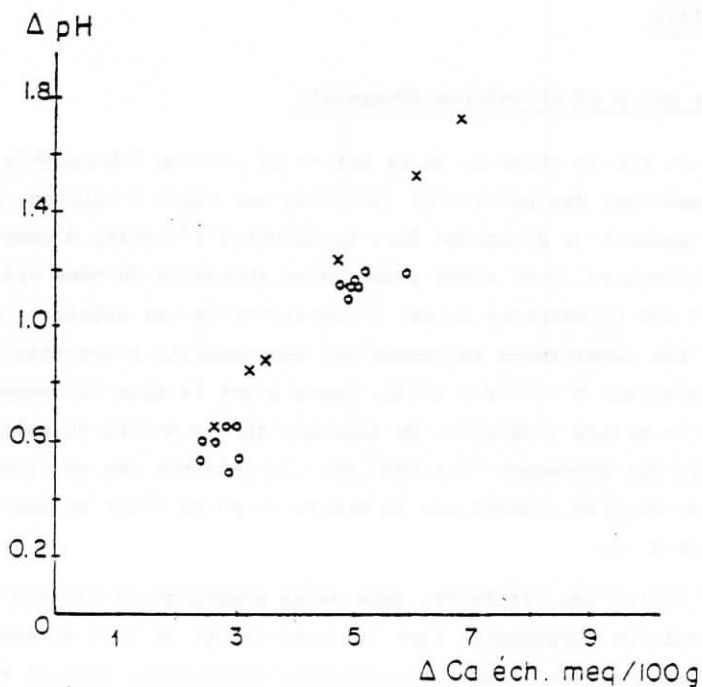


Fig. 42 - Augmentations du pH et du calcium échangeable après apports de calcaires :

o pots 1974

x pots 1976 ayant reçu des calcaires terrestres.

La liaison observée est approximativement linéaire (fig.42) ; la coefficient angulaire β est égal à 0,244 unité pH/meq. Ca/100 g de terre (en imposant à la régression de passer par le point (0 ; 0)).

b) Comparaison des augmentations observées du pH à celles attendues par le modèle M.

Pour chacune des périodes d'observation $t-t_0$, les augmentations du pH des différents traitements sont :

$$\Delta pH = pH - (pH + \beta \text{ Ca drainé})_{\text{témoin}}$$

En se référant ainsi à un traitement témoin, on élimine vraisemblablement les variations "saisonnnières" du pH. Les données du tableau 16 ne montrent pas, en effet, de forte liaison entre l'amplitude de ces variations et le pH moyen de la terre. En tenant compte du drainage en calcium du témoin, on corrige sa diminution propre du pH.

On peut alors en déduire les valeurs observées :

$$(\Delta pH + \beta \text{ Ca drainé})_{\text{obs}} = (pH + \beta \text{ Ca drainé})_{\text{obs}} - (pH + \beta \text{ Ca drainé})_{\text{témoin}}$$

Ces valeurs observées vont être comparées aux valeurs calculées selon (5).

!	:	:	:	!
!	Périodes	β Ca drainé	β Ca drainé	$\Delta pH + \beta$ Ca drainé
!	:	traitements	témoins	né traitements
!	:	:	:	!
!	0-1 mois.....	0,000	0,000	0,31
!	0-2 mois.....	0,016	0,007	0,58
!	0-3 mois.....	0,020	0,009	0,74
!	0-4 mois.....	0,020	0,009	0,71
!	0-6 mois.....	0,020	0,009	0,84
!	0-8 mois.....	0,047	0,019	1,04
!	0-10 mois.....	0,157	0,064	1,25
!	0-13 mois.....	0,190	0,078	1,52
!	:	:	:	!

Tableau 15 - Valeurs moyennes de β Ca drainé et de $\Delta pH + \beta$ Ca drainé observées à la fin de différentes périodes, pour l'ensemble des traitements et pour les traitements témoins.

Parcelles	1	2	3	4	5	6
pH moyen.....	5,20	6,08	6,45	5,88	5,95	6,80
c.v (p.100)..	5,17	4,37	4,28	3,68	2,50	2,56
Nombres de mesures.....	54	65	65	55	54	54

Tableau 16 - Valeur moyenne et coefficient de variation du pH d'échantillons de terre prélevés à différentes dates dans les mêmes parcelles.

Les parcelles 1,2,et 3 ont été observées entre 1960 et 1966 (rapports internes, station d'agronomie de QUIMER). Les parcelles 4,5 et 6 l'ont été en 1977.

La relation (5) s'écrit dans le cas de quatre fractions granulométriques et en absence d'exportation de calcium par les cultures :

$$\Delta pH + \beta Ca \text{ dr.} = \frac{0,4 \beta Q_0}{100} \left[100 - a_1 - a_2 - a_3 - a_4 + \frac{2 kt}{\rho} \left(\frac{a_1}{r_{o1}} + \frac{a_2}{r_{o2}} + \frac{a_3}{r_{o3}} + \frac{a_4}{r_{o4}} \right) - \frac{k^2 t^2}{\rho^2} \left(\frac{a_1}{r_{o1}^2} + \frac{a_2}{r_{o2}^2} + \frac{a_3}{r_{o3}^2} + \frac{a_4}{r_{o4}^2} \right) \right]$$

avec $a_i = 0$ si $t \geq \frac{r_{oi}^0}{k}$, a_1, a_2, a_3, a_4 , étant respectivement les pour-

centages, dans la quantité de calcaire apportée, des fractions granulométriques comprises entre 0,160 et 0,315 mm ; 0,315 et 0,5 mm ; 0,5 et 1 ; 1 et 5 mm. Ces dernières ont pour rayon moyen respectif 0,119-0,204-0,375 et 1,5 mm. On a :

$$\beta = 0,24 \text{ unité pH/meq Ca/100g} ; \quad 0,4 Q_0 = 9,13 \text{ meq Ca/100 g} ;$$

$$\rho = 2,7 ; \quad t \text{ est exprimé en mois, et } k \text{ en mg de calcaire par mm}^2 \text{ et par mois.}$$

Si la relation ci-dessus est vraie, on doit au moins constater que, pour des périodes données, la régression :

$$(\Delta pH + \beta Ca \text{ dr.})_{\text{obs}} = b(\Delta pH + \beta Ca \text{ dr.})_{\text{calc.}} + C$$

est telle que b et c ne sont pas significativement différents de l et 0.

Nous donnons à k la valeur moyenne, correspondant, pour une période donnée, au point moyen tel que :

$$\frac{1}{32} \sum_1^{32} (\Delta pH + \beta Ca \text{ dr.})_{\text{obs.}} = \frac{0.4 \beta Q_0}{32 \cdot 100} \cdot \left[32 \cdot 100 - \sum_1^{32} a_i + \right. \\ \left. + \frac{2 kt}{\rho} \sum_1^{32} \frac{a_i}{r_{oi}} - \frac{k^2 t^2}{\rho^2} \sum_1^{32} \frac{a_i}{r_{oi}^2} \right]$$

C'est une équation du second degré en k, dont on retient la racine la plus petite. En effet, la fonction de k, $\Delta pH + \beta Ca$ drainé, n'a de sens ici que dans la région où elle est croissante, si toutefois βCa drainé est inférieur à ΔpH . Or elle passe par un maximum. Elle n'a de sens de plus que si k est inférieur à $\frac{r_{01}^0}{t}$ mais supérieur à $\frac{r_0^0}{t}$, r_0 étant le rayon d'une fraction entièrement dissoute à t.

Pour la première période 0-1 mois, k est calculé dans le cas où la fraction la plus fine, de rayon moyen 0,119 mm, n'est pas encore entièrement dissoute, et dans le cas où elle est dissoute. On rejette cette dernière éventualité puisque la valeur obtenue 0,049 indique que la fraction de rayon 0,119 mm n'est dissoute qu'à :

$$t = \frac{0,119 \cdot 2,7}{0,049} = 6,5 \text{ mois.}$$

En prenant donc en compte cette fraction plus fine, on obtient $k = 0,076$ mg de calcaire/mm²/mois (la deuxième racine est égale à 1,17). La date à laquelle elle devrait être totalement dissoute est $\frac{0,119 \cdot 2,7}{0,076} = 4,2$ mois. Le tableau 17 montre la participation respective de chacune des fractions à la quantité de calcaire dissoute de la somme des échantillons.

Pour chacun des échantillons et pour cette période 0-1 mois, on calcule avec $k = 0,076$, suivant la relation (5) les valeurs ($\Delta pH + \beta Ca$ dr.) calculées. On constate une corrélation positive très hautement significative entre ces valeurs calculées et les valeurs observées ($r = 0,90$, et la probabilité d'observer $|r| > 0,55$ en raison du hasard est inférieure à 0,001), et l'on observe que les variances des valeurs observées et des valeurs calculées ne sont pas significativement différentes (tabl. 18 et fig. 43).

On procède de façon similaire pour les périodes suivantes. On observe que k diminue, portant à 8 mois la date à laquelle la première fraction est totalement dissoute. Pour la période 0-10 mois, seules alors sont prises en compte les trois fractions restantes. A la période 0-13 mois, la valeur calculée avec ces trois fractions indique que la deuxième fraction est dissoute au douzième mois, on néglige donc les deux premières fractions.

On obtient, pour ces différentes périodes, des régressions répondant aux exigences formulées (tabl. 18 et fig. 43).

3 - DISCUSSION.

Les résultats montrent qu'en fin d'expérience, les particules les plus grosses ne sont pas entièrement dissoutes, ce qui est en accord avec les observations visuelles qui ont été faites:

Ils indiquent, à postériori, que les calcaires utilisés pour établir la liaison entre le pH et le calcium échangeable étaient vraisemblablement dissous lors des mesures.

Dans l'ensemble, le modèle rend compte des augmentations de pH observées entre les échantillons (environ 80 % de leur variance).

Cependant, la valeur de k varie en cours d'expérience, et, en fin d'expérience, les plus fortes valeurs obtenues du pH sont inférieures aux valeurs attendues d'après le modèle, tandis qu'elles sont supérieures dans le cas des valeurs plus faibles.

Comparons ces résultats à ceux obtenus par ELPHICK (1955, et 1956) et rédiscutés par SWARTZENDRUBER et BARBER (1965).

Tableau 18 -

Essai en pot : comparaison des valeurs observées et des valeurs calculées des augmentations du pH aux différentes périodes d'observation

Périodes (mois)	0-1	0-2	0-3	0-4	0-6	0-8	0-10	0-13
K (mg CaCO ₃ mm ² /mois)	0,076	0,076	0,068	0,049	0,040	0,040	0,042	0,051
Coefficient de corrélation entre valeurs observées et valeurs calculées (*)...	0,90	0,94	0,93	0,93	0,94	0,90	(0,81)	(0,76)
Rapport des variances des valeurs calculées et des valeurs observées (†)...	1,12	1,03	1,06	1,10	1,30	1,24	1,61	2,14
Coefficient de corrélation entre la densité apparente et les écarts (valeurs obs.-valeurs calculées) (‡)	-0,43	-0,63	-0,78	-0,82	-0,79	-0,79	-0,61	-0,52

(*) Significatif au seuil 0,001 si supérieur à 0,35 et au seuil 0,01 si supérieur à 0,44. Pour les périodes 0-10 et 0-13 mois, les variables, valeurs calculées et valeurs observées, s'écartent de la normalité, aussi le coefficient de corrélation indiqué est le coefficient de Spearman, significatif ici au seuil 0,01 car supérieur à 0,43.

(†) Ce rapport est significativement (0,05) différent de 1 s'il est supérieur à 1,24.

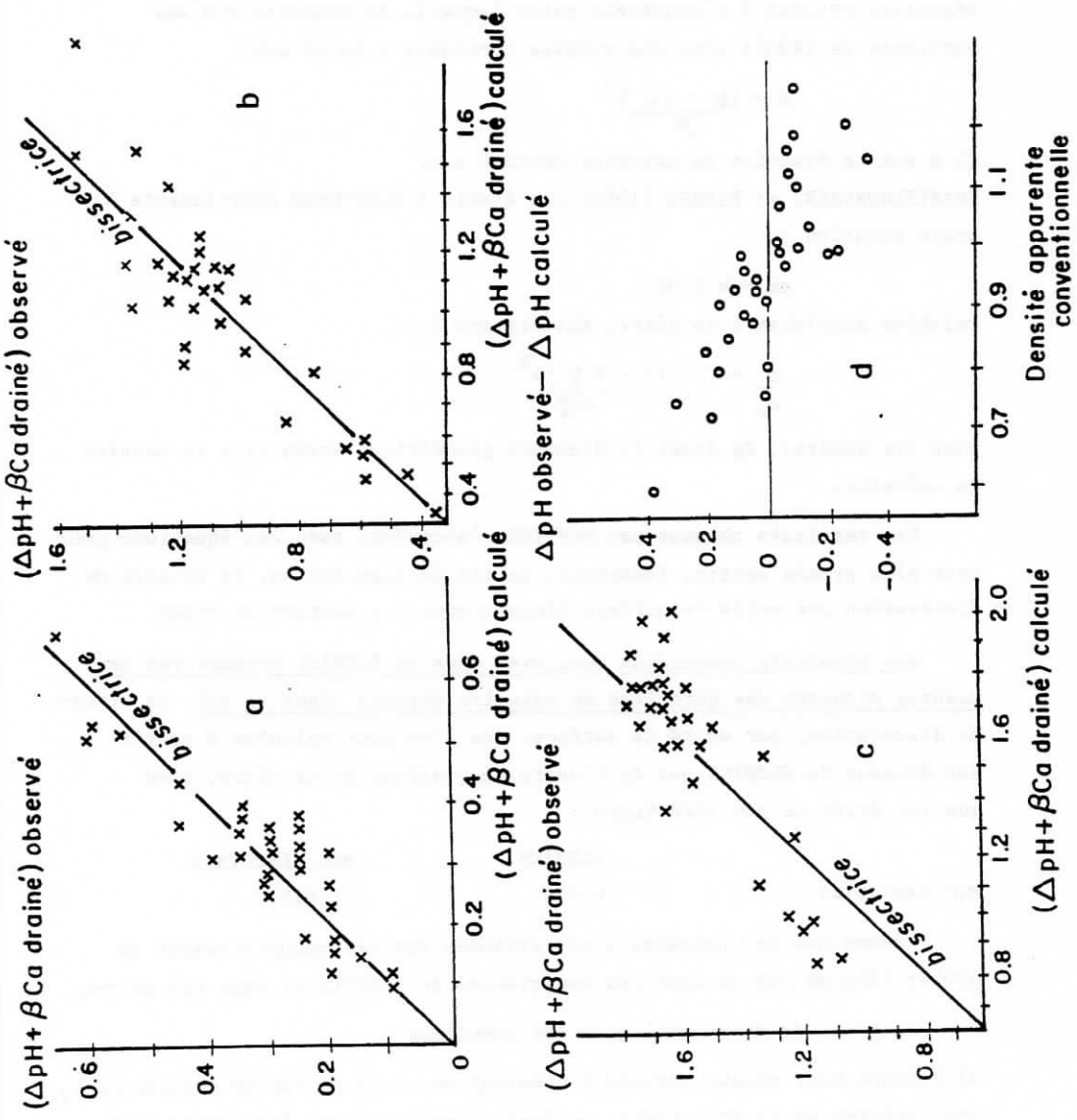


Fig. 43 - Régressions des valeurs observées et des valeurs calculées selon (5) de $(\Delta pH + \beta Ca \text{ drainé})$, 1 mois (fig. a), 8 mois (fig. b), ou 13 mois (fig. c) après apport des différents échantillons calcaires. Etude des écarts des valeurs observées aux valeurs calculées et de la densité apparente conventionnelle des échantillons calcaires (période 0-8 mois ; fig. d).

ELPHICK a étudié la dissolution de fractions granulométriques calcaires dans une terre maintenue humide (pF = 1,9) avec drainage intermittent, en effectuant des dosages directs des quantités de calcaire restant dans la terre. Celle-ci avait un pH initial de 5,4 et la quantité de calcium apportée était égale à 6 meq %. Il a comparé les résultats obtenus à l'hypothèse selon laquelle le diamètre D d'une particule se réduit avec une vitesse constante, telle que :

$$R = \frac{(D - \tau \Delta)^3}{D}$$

où R est la fraction de calcaire restant à t.

SWARTZENDRUBER, et BARBER (1965) ont établi l'hypothèse sous-jacente à cette équation :

$$dm = k S dt$$

relation similaire à la nôtre, aboutissant à :

$$\frac{m}{m_0} = 1 - (1 - \frac{2 k t}{\rho D_0})^2$$

pour les sphères, D_0 étant le diamètre géométrique moyen et ρ la densité du calcaire.

Les résultats obtenus par ELPHICK s'accordent avec ces équations pour leur plus grande partie. Toutefois, en fin de dissolution, la vitesse de dissolution par unité de surface diminue pour les particules fines.

Nos résultats concordent donc avec ceux de ELPHICK obtenus par des mesures directes des quantités de calcaire dissous dans le sol. La vitesse de dissolution, par unité de surface, que l'on peut calculer à partir des données de ELPHICK est de l'ordre de grandeur de la nôtre, bien que lui étant un peu inférieure :

	ELPHICK	NOS RESULTATS
k/ ρ (mm/mois)	0,013	0,019

Notons que les hauteurs d'eau drainées ont été respectivement de 500 et 1250 mm par an dans les expériences de ELPHICK et dans les nôtres.

Essayons de mieux expliquer ces résultats :

a) Puisque pour chaque période d'observation, sauf en fin de dissolution, les différences de traitements peuvent s'expliquer par les seules différences de surface des particules, nous pouvons conclure que le facteur de potentialité a été peu différent entre les échantillons calcaires.

b) Aux dernières périodes d'observations, la vitesse de dissolution, par unité de surface, est inférieure en fin de dissolution (particules à grande surface initiale).

Pour expliquer ceci dans les expériences de ELPHICK, SWARTZENDRUBER et BARBER (1965) ont indiqué la possibilité d'un étalement de la distribution de la taille des particules, puis ils ont suggéré de prendre en compte la variation du facteur de potentialité en écrivant dans l'équation de vitesse : $k = K(Ca_{\text{saturation}} - Ca)$

Cependant, comme nous avons observé que les particules en bâtonnets ont une vitesse qui diminue en fin de dissolution, sans doute parce que leur surface se réduit plus fortement comparativement à celles de cylindres parfaits, il est probable que ces écarts en fin de dissolution ne sont pas dûs à la variation du facteur de potentialité.

c) Cette hypothèse peut être retenue car nous observons aussi que les différences, entre échantillons, de surface de réaction dans le sol et dans le test de la solubilité carbonique paraissent être les mêmes. En effet, la figure 44 montre qu'il existe une régression linéaire, significative à 0,001, entre la vitesse de dissolution dans le test de la solubilité carbonique et celle obtenue dans les essais en pots après 8 mois (*):

$$(k/\rho)_{\text{pot, 8 mois}} = 0,00171 (k/\rho)_{\text{Sc}} + 0,0007$$

d) Les variations de la valeur k au cours de l'expérience (tabl.13) peuvent être expliquées par celles des facteurs liés au climat : déficit hydrique au quatrième mois, température élevée ensuite. Ces conditions ont pu avoir pour conséquences :

- une diminution de la surface calcaire en contact avec la phase liquide,
- une augmentation de la concentration en calcium,
- une diminution de la valeur de la PCO_2 .

Les caractéristiques de la phase liquide, dont l'écoulement a été réglé par les pluies, ont été extrêmement variables, comme le montre la figure 45 en ce qui concerne le calcium : les vitesses obtenues ne sont donc que des vitesses moyennes.

Cependant, la comparaison des vitesses obtenues dans les essais de ELPHICK et dans nos essais avec les hauteurs d'eau qu'ils ont reçus indique peut être que le régime hydrique détermine fortement la vitesse de dissolution.

(*) Cette régression indique que la vitesse de déplacement de la surface en dissolution dans les expériences en pot est d'environ 1/600e de celle existant dans le test de la solubilité carbonique. Celui-ci d'une durée de deux heures, indique donc l'avancement de la dissolution après 50 jours dans la terre.

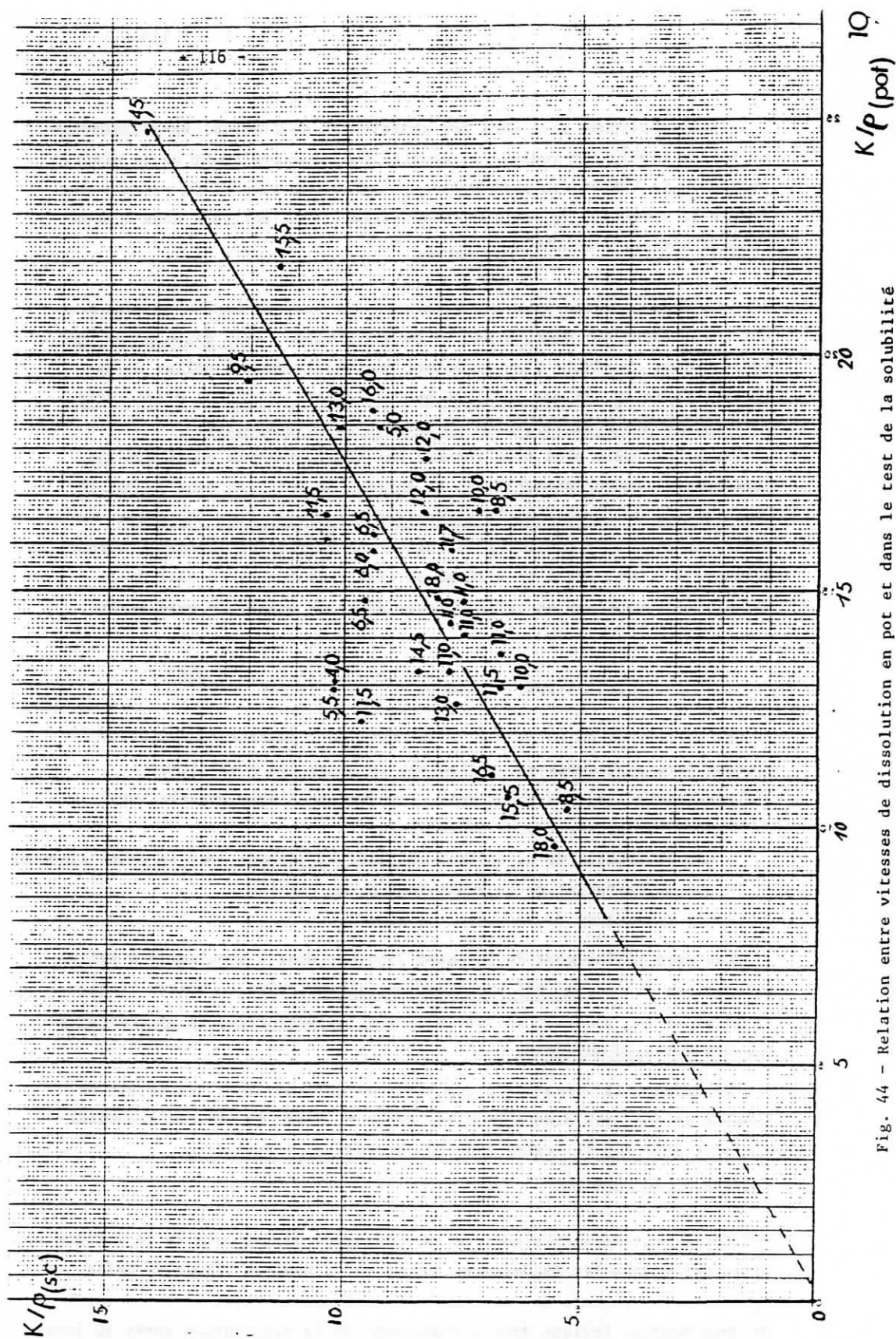


Fig. 44 - Relation entre vitesses de dissolution en pot et dans le test de la solubilité carbonique.
 Les nombres indiquent la solubilité carbonique de chaque échantillon.

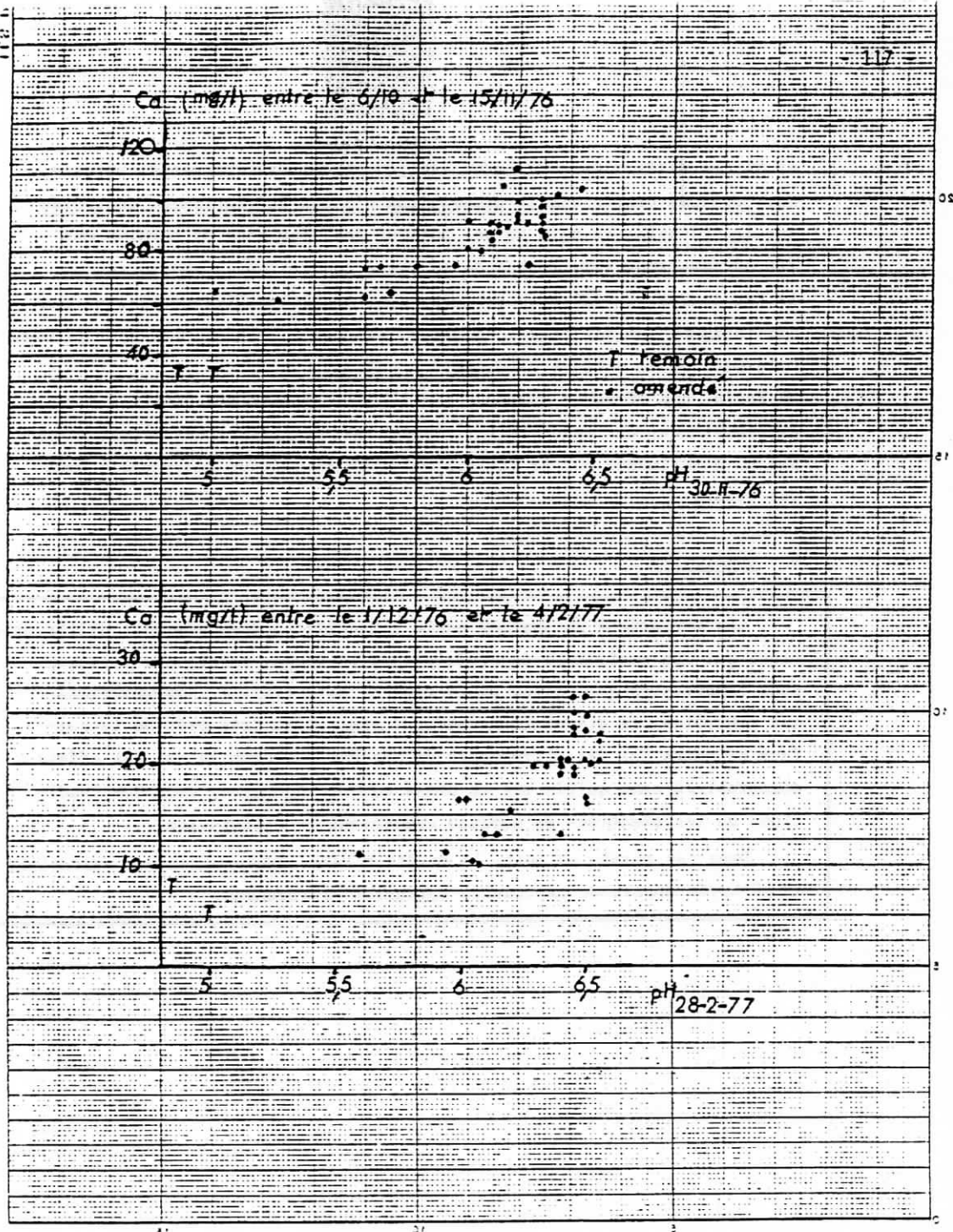


Fig. 45 - Relation entre pH du sol et concentration en calcium des solutions drainées, à deux périodes différentes.

- e) Si ces différences hydriques expliquent ces différences de vitesse, nous pouvons penser que la dissolution n'a pas été fortement contrôlée par la diffusion au sein du sol puisque les résultats de ELPHICK ont été obtenus sans remaniement de la terre, contrairement aux nôtres.
- f) Par contre, la relation trouvée avec la solubilité carbonique semble indiquer que les réactions qui contrôlent la dissolution sont situées très près de la surface calcaire.
- g) Enfin, ces résultats montrent que l'hétérogénéité des prélèvements, éventuellement due aux caractéristiques des particules calcaires, n'a pas eu d'influence sur la liaison entre pH et calcium échangeable dans ces essais.

4 - CONCLUSION

Les variations de surface entre échantillons d'amendements différents, ainsi que les variations de surface dans le temps, paraissent beaucoup plus importantes que celles du facteur de potentialité. Les réactions qui contrôlent la dissolution semblent avoir lieu très près de la surface calcaire car des différences de surface ont dans le sol des effets comparables à ceux qu'ils ont en phase aqueuse homogène, dans des conditions où les réactions de surface contrôlent la dissolution.

Dans ces essais en pots, le modèle M rend compte ainsi des variations du pH après apport de particules calcaires différentes.

CHAPITRE 2.

EXPERIENCE EN CASE LYSIMETRIQUE

1 - DESCRIPTION DU DISPOSITIF.

Il s'agit d'une case lysimétrique d'un dispositif de Quimper : c'est une cuve en béton, enterrée, de deux mètres carrés de surface et de 90 cm de profondeur, contenant depuis 1954 une terre acide amendée avec l'équivalent de 15 T CaO par ha sous forme de maërl brut à 90 p¹⁰⁰ de calcaire.

Elle a été constamment cultivée (céréales, maïs, ray-grass, betteraves, pommes de terre). Il n'y a pas eu d'engrais azotés jusqu'en 1966. Le travail du sol, assuré par bêchage à 25 cm de profondeur (profondeur travaillée et longueur du fer de bêche), a mélangé uniformément les particules à la terre. La pluviométrie moyenne annuelle a été de 1050 mm.

Les principales caractéristiques de la terre en 1954 sont les suivantes

terre fine.....	75 p. 100
argile.....	18 p. 100
limons.....	29 p. 100
sables.....	38 p. 100
perte au feu.....	13,4 p. 100
calcium éch.....	1,8 meq/100 g
pH eau.....	4,9

2 - INTERPRETATION DES VARIATIONS DE pH MESUREES.

La quantité de calcium apportée à cette couche sous forme calcaire, peut être évaluée à 22,3 meq par 100 g de terre fine. En supposant que le calcium retenu dans le sous-sol l'ait été progressivement au cours du temps, les pertes totales moyennes annuelles de la couche 0-25 cm (469 kg) ont été, suivant les périodes, de 0,61 et 0,68 meq. Ca/100 g de terre fine de la couche 0-25 cm (tabl. 19 a et b).

Le pH et le calcium échangeable ont été mesurés à plusieurs reprises.

La figure 46 montre la liaison existant entre le calcium échangeable et le pH sur la case lysimétrique en 1954, 1965, 1976. Cette liaison paraît confirmée par les valeurs observées en 1965 sur les autres cases contenant la même terre au départ mais ayant été traitées différemment. Le coefficient β est égal à 0,140.

La relation (5) peut s'écrire ici, en assimilant les particules de maëri à des cylindres allongés :

$$\text{pH} = \text{pH}_0 + \frac{0,4\beta Q_0}{100} \left[100 - a_1 - a_2 - a_3 + \frac{2 kt}{\rho} \left(\frac{a_1}{r_{01}} + \frac{a_2}{r_{02}} + \frac{a_3}{r_{03}} \right) - \frac{k^2 t^2}{\rho^2} \left(\frac{a_1}{r_{01}^2} + \frac{a_2}{r_{02}^2} + \frac{a_3}{r_{03}^2} \right) \right] - \beta \text{Ca drainé et exporté/mois} \times t$$

avec :

$\text{pH}_0 = 4,9$; $\beta = 0,140$; $0,4 Q_0 = 22,3$ meq Ca/100 g de terre ;

$a_1 = a_2 = a_3 = 33$ mais $a_i = 0$ si $t \geq r_{0i} \rho/k$;

$\rho = 2,7$; $r_{01} = 1,08$ mm ; $r_{02} = 2,75$ mm ; $r_{03} = 4,42$ mm.

Ca drainé et exporté = 0,61 meq Ca/100 g/an de 1954 à 1965 et 0,68 de 1966 à 1976.

Sur la figure 47 est tracée la courbe correspondant à $k = 0,05$ (valeur moyenne sur 13 mois trouvée précédemment en pots) et une granulométrie telle que 90 p. 100 des particules soient comprises entre 1 et 10 mm.

3 - CONCLUSION.

Malgré de nombreuses différences de conditions par rapport aux précédentes expériences en pots, les variations du pH sont bien expliquées par le modèle M et la vitesse de dissolution obtenue dans les expériences en pot.

Puisque la fréquence des remaniements a été inférieure à celle des essais en pots, ces résultats semblent confirmer que la vitesse de dissolution n'a pas été limitée, dans cette cas lysimétrique et dans les essais précédents en pots, par celle de la diffusion au sein du sol, mais que ce sont les réactions de surface ou les réactions de diffusion près de la surface calcaire qui auraient contrôlé la dissolution.

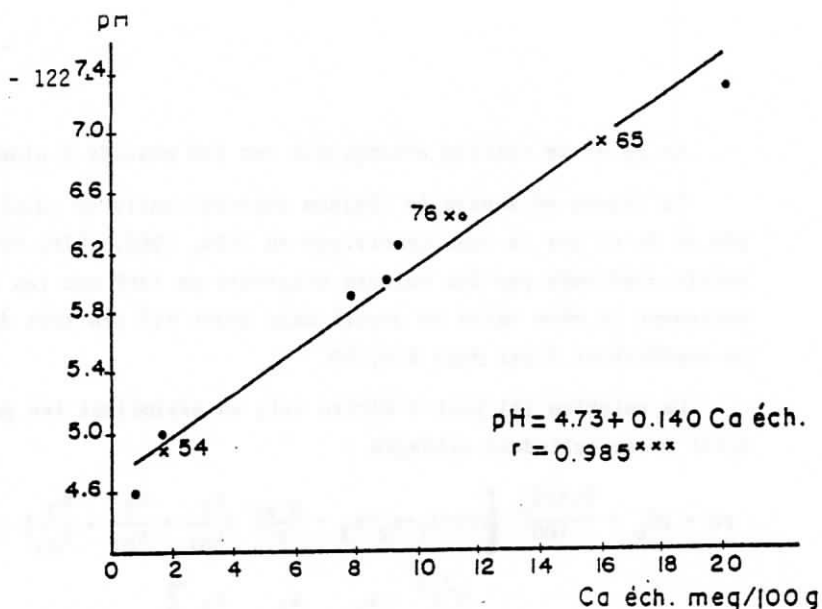


Fig. 46 -

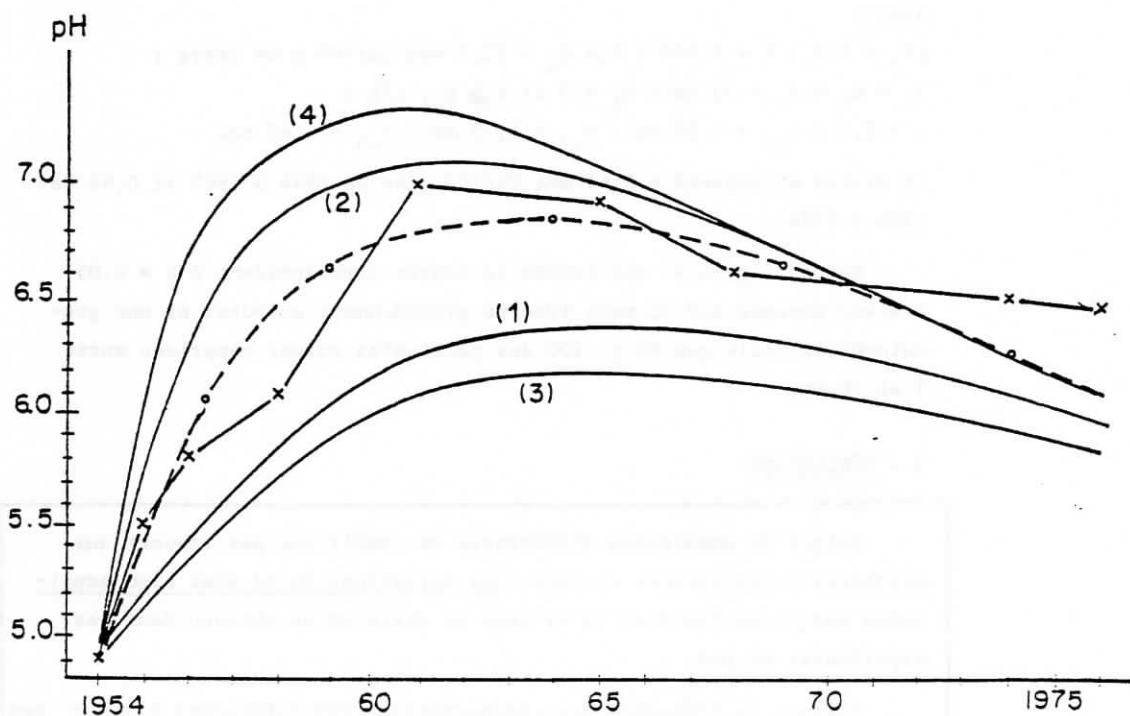


Fig. 47 - Courbes calculées en supposant :

granulométrie initiale des particules :	k	n° courbe
1 < 90 % < 10 mm	$\left\{ \begin{array}{l} 0,03 \\ 0,05 \text{ (valeur essai pot)} \\ 0,07 \end{array} \right.$	(1)
2 < 90 % < 20 mm		(2)
0,5 < 90 % < 5 mm		(3)
	0,05	(4)

Comme la présence de cultures devrait avoir augmenté la PCO_2 par rapport aux essais précédents et que la vitesse semble être la même, il est probable que, dans de tels sols, l'agressivité de la solution dépend surtout du complexe argilo-humique.

CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

Dans les dispositifs que nous avons expérimentés, cultivés ou non, où les particules calcaires ont été réparties de façon uniforme, le modèle M rend compte des variations observées du pH.

Ce résultat s'explique par le fait que la réaction qui contrôle la dissolution semble être située à proximité immédiate des particules calcaires : la surface de celles-ci est donc un facteur important déterminant la vitesse de dissolution des particules.

Nous pouvons en conclure que :

- dans la gamme du pH expérimentée (5 à 6,5), la variation du facteur de potentialité semble avoir été négligeable,
- les différences éventuelles dans l'hétérogénéité des échantillons de sol n'ont pas eu de conséquences sur le pH mesuré selon la méthode conventionnelle.

La vitesse d'infiltration de la phase liquide pourrait être un facteur important de la vitesse de dissolution par unité de surface. Cependant, nous ignorons comment celle-ci est liée aux caractéristiques du régime hydriques et du sol. On ne peut, en effet, que constater - comme le montre le tableau suivant - qu'elle a été, par exemple, égale à environ $1/20^e$ de celle obtenue sous $PCO_2 = 2.10^{-2}$ atm. et une vitesse d'infiltration de 40 mm/h en lit fixe.

Des informations nouvelles pourraient être obtenues d'une part, par des expériences en phase aqueuse avec des vitesses d'écoulement inférieures à celles que nous avons observées, puis, d'autre part, par un examen plus approfondi des variations de la phase liquide au contact des particules calcaires, et de la façon dont ces variations contribuent à la vitesse moyenne.

Essais	PCO ₂ atm.	Vitesse moy- enne d'infil- tration mm/l:	Remaniement	Vitesse de disso- lution mg Ca/mois/ mm ² de CaCO ₃
! - <u>en phase liquide:</u>				
! • en circuit ouvert :	2.10 ⁻²	40	:	0,35
!	:	160	:	0,55
!	1	40	:	2,4
!	:	160	:	3,9
!				
! • en fluidisation :	3.10 ⁻⁴	3.10 ⁴	:	0,42
!	2.10 ⁻²	3.10 ⁴	:	0,83
!	1	3.10 ⁴	:	6,5
!				
! - <u>avec sol</u>				
! • en pots :	?	0,15	++	0,020
! • d'après ELPHICK :	?	0,06	0	0,014
! • en case lysimètri :				
! que :	? +	0,13	+	0,020
!				

Vitesses de dissolution obtenues dans les différents essais.

QUATRIEME PARTIE

CONFRONTATION DU MODELE PROPOSE
AUX AUGMENTATIONS DU pH OBSERVEES
DANS DES SOLS ACIDES CULTIVES.

Nous avons vu que les mécanismes de variation du pH paraissent d'autant plus complexes que les particules calcaires sont réparties de façon hétérogène dans le sol. Pour en apprécier les conséquences, nous allons quand même utiliser le modèle M dans des sols où cette répartition est hétérogène.

1 - DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Trois dispositifs ont été mis en place dans trois parcelles cultivées chez des agriculteurs. Deux sont situés sur schistes et le troisième sur granite. Les travaux culturaux ont été, en général, effectués par les agriculteurs eux-mêmes (tableau 20).

Chaque dispositif a comporté deux ou trois répétitions des traitements suivants :

- une dose 1 (correspondant à 2000 ou 3000 kg CaO) des calcaires suivants, dont les caractéristiques plus détaillées figurent au tableau 22 :
 - . 1 (calcaire broyé 0-200 μ déjà expérimenté en pot)
 - . 2 (trez traditionnel)
 - . 3 et 4 (calcaires marins nouveaux)
 - . 5 (maerl brut).
- une dose 2, double de la précédente, des calcaires précédents,
- un traitement témoin sans amendement.

Chacune des répétitions d'un traitement a une surface de 64 m^2 (8m x 8m) ; les hétérogénéités des travaux du sol dûes aux outils sont donc pris en compte. Cependant, l'épandage des amendements, effectué à la main, a sans doute réparti ceux-ci de façon plus homogène que dans la pratique habituelle.

Les prélèvements de sol, effectués dans la couche de sol labourée, de chaque traitement sont constitués de 10 à 16 prélèvements verticaux effectués avec une sonde cylindrique de 2 cm de diamètre.

TABLEAU 20 -- Techniques culturales appliquées aux dispositifs en parcelles cultivées

Dates	Technique appliquée
<u>DISPOSITIF I (*)</u>	
10/12 - 3 - 1976	Epannage des calcaires
26/27 - 3 - 1976	Cultivateur
6 - 4 - 1976	Labour
13 - 4 - 1976	Rotoherse avant semis maïs
15 - 11 - 1976	Labour puis hersage avant semis ray-grass d'Italie n'ayant pas levé
7/8 - 4 - 1977	Labour, rotohersage avant semis maïs
27/ 29 - 2 - 1978	labour, rotohersage avant semis orge
- 3 - 1979	Labour avant semis maïs
<u>DISPOSITIF II (*)</u>	
26/3 - 4 - 1976	Epannage des calcaires
7/8 - 5 - 1976	Labour avec rasettes
8/15 - 5 - 1976	Cultivateur, rotoherse, rouleau avant semis maïs
27/30 - 9 - 1976	Labour avant semis rau-grass d'Italie
10/20 - 5 - 1978	Labour, croskill, rouleau avant semis maïs
<u>DISPOSITIF III (*)</u>	
4 - 4 1977	Epannage des calcaires
13 /19 - 4 - 1977	Cultivateur
22/28 - 4 - 1977	Labour, trois rotohersages avant semis maïs
27/29 - 10 - 1977	Labour, cultivateur avant semis orge
4 - 8 - 1978	Labour, cultivateur avant semis choux

(*) Nous remercions à nouveau :

- Monsieur H. de BROC à PLOMELIN (dispositif I)
- Monsieur R. Le PAGE à LENNON (dispositif II)
- Monsieur J. BALLAVEN à LAZ (dispositif III)

qui ont aimablement contribué à ces essais.

DISPOSITIFS			
	I	II	III
Argile (% < 2 μ)	18	21	25
Limons (2 μ < % < 50 μ)	55	60	42
Terre fine (% < 2mm)	95	95	78
M O %	6,5	4,3	6,9
Roche mère	granit	schiste	schiste
pH	5,0	5,2	5,4

TABLEAU 21 - Caractéristiques des sols expérimentés.

2 - INTERPRETATION A L'AIDE DU MODELE M.

L'augmentation observée du pH à un temps t par rapport à t₀ comporte une "variation saisonnière", soit $S_{pH} = pH_t - pH'_t$; on peut écrire :

$$pH_t - pH_{t_0} = S_{pH} + pH'_t - pH_{t_0} \quad (12)$$

Si l'on suppose que les parcelles témoins sont l'objet des mêmes "variations saisonnières" on a :

$$(pH_t - pH_{t_0})_{\text{témoin}} = S_{pH} + (pH'_t - pH_{t_0})_{\text{témoin}} \quad (13)$$

En soustrayant (13) de (12), il vient :

$$pH_t - pH_{t_0} - (pH_t - pH_{t_0})_{\text{témoin}} = pH'_t - pH_{t_0} - (pH'_t - pH_{t_0})_{\text{témoin}} \quad (14)$$

Si les variations du pH suivent le modèle M, on a :

$$pH'_t - pH_{t_0} = E \left[Ca_{t_0} + Ca_{\text{apporté}} - Ca_{\text{restant calcaire à t}} - Ca_{\text{perdu à t}} \right] - E \left[Ca_{t_0} \right]$$

et

$$\begin{aligned} (pH'_t - pH_{t_0})_{\text{témoin}} &= E \left[Ca_t \right]_{\text{témoin}} - E \left[Ca_{t_0} \right]_{\text{témoin}} \\ &= E \left[Ca_{t_0} - Ca_{\text{perdu}} \right]_{\text{témoin}} - E \left[Ca_{t_0} \right]_{\text{témoin}} \end{aligned}$$

Nous allons donc comparer le second membre de l'équation (14), au premier, correspondant aux valeurs observées.

Estimons la relation E, entre pH et calcium échangeable, d'après les analyses de 46 parcelles qui n'ont pas reçu d'amendements calcaires depuis longtemps, ce qui limite les artefacts analytiques dont nous avons déjà parlés (*). Entre ces parcelles, le taux de matières organiques, MO %, du sol est le principal facteur susceptible d'influer sur E. A partir de ces données et des travaux de JORET, 1934, et REMY et MARIN-LAFLECHE, 1974, on peut établir la régression suivante, empirique :

$$pH = \left(\frac{6,77}{14 + 5 \text{ MO } \%} + 0,011 \right) Ca_{\text{ech}} + 4,56$$

(meq/100 g)

Le coefficient de corrélation entre les pH mesurés et les valeurs du pH ainsi estimées est égal à 0,89, donc significatif à 0.001 et le coefficient de régression entre ces valeurs mesurées et estimées n'est pas différent de 1, au seuil 0,05.

(*) Parcelles enquêtées au cours d'une étude sur la composition minérale des fourrages, dirigée par M. COPPENET.

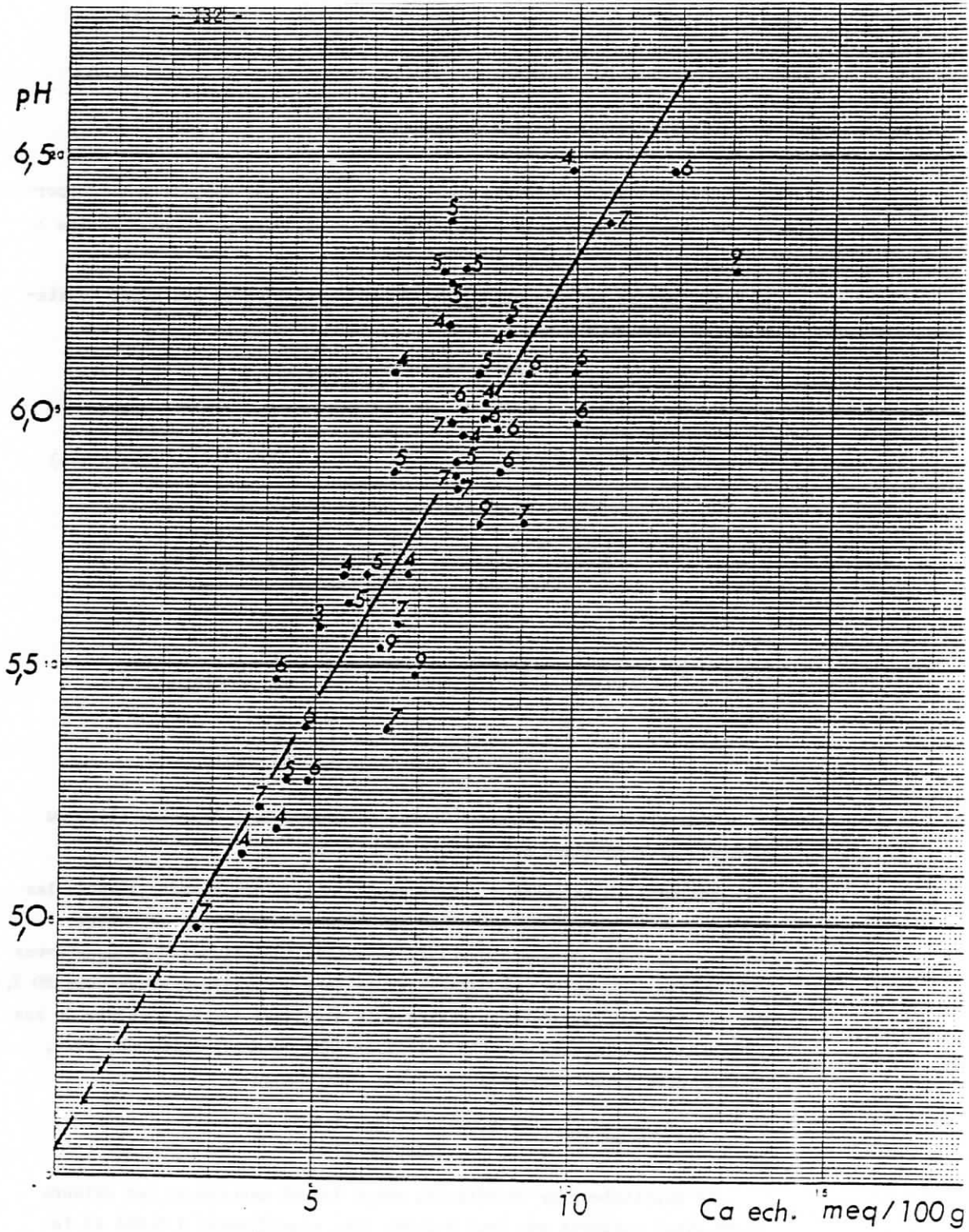


Fig. 48 - Régression entre pH et Ca ech. selon le taux de matières organiques dans 46 parcelles cultivées.

On peut remarquer que cette relation rend bien compte des liaisons observées entre pH et calcium échangeable au cours des essais en pots et en case lysimétrique, puisqu'elle indique des pentes égales à 0,230 et 0,136 (taux de matières organiques de 8 à 3,5 %) alors que les valeurs observées étaient de 0,240 et 0,140.

Puisque E peut ainsi être estimée par une fonction linéaire, dans la gamme de nos valeurs observées, de forme générale:

$$pH = \beta Ca_{ech} + d$$

le second membre de l'équation (14), noté M', s'écrit :

$$M' = \beta Ca_{apporté} - \beta Ca_{restant} - \beta Ca_{perdu} + \beta Ca_{perdu \text{ à } t} \text{ (temoin)}$$

sous forme
à t
calcaire à t

Les deux derniers termes de M' ont une résultante très petite. En effet, entre les parcelles temoins et les parcelles traitées, les différences d'exportation en calcium par les cultures sont faibles en comparaison des quantités de calcium mises en jeu :

		exportations sur la parcelle I	
1976	maïs ensilage :	10 kg +	99 kg
1977	maïs ensilage :	30 kg +	99 kg
1978	orge :	15 kg +	99 kg

Les différences entre les quantités de calcium perdu par drainage, plus difficiles à apprécier, sont très vraisemblablement faibles aussi. En effet, les quantités de calcium drainé résultent du produit :

(pluie - ETR - Δ réserve hydrique du sol) x Ca, où Ca est la concentration de la solution du sol ayant traversé définitivement la couche amendée du sol, ETR étant la quantité d'eau évapotranspirée dans l'atmosphère. En absence de culture, comme dans les essais précédents en pot, la concentration en calcium augmente (tabl.23) avec l'accroissement du pH. En présence de culture, on constate sous cases lysimétriques à QUIMPER, peu de différences entre les quantités de calcium drainé (tabl.23). Ceci peut s'expliquer (COPPENET, 1969) principalement par les différences du bilan hydrique dues à celles de la production des végétaux; à ces dernières, d'ailleurs, correspondent aussi des différences de quantités de nitrates disponibles (J. BELAN, 1979), dont dépend sans doute également le drainage en calcium.

Tableau 23 - Drainage en calcium sous différentes cases lysimétriques (Quimper) (kg CaO).

Cases n° :

	I	II	(a)	III	IV	(a)	V	VI	(a)
pH 1965	7.3	5.9		6.4	7.0		6.3	5.0	
pH 1969	7.0	5.5		6.9	6.6		5.6	4.6	
pH 1976	6.6	5.3		5.8	6.45		5.35	4.2	
1966 *	246	284	- 38	263	213	50	371	541	-170
1967	208	264	- 56	250	223	27	338	643	-305
1968	216	244	- 28	238	200	38	527	663	-136
1969	450	584	-134	455	480	- 25	420	597	-177
1970	132	140	- 8	133	145	- 12	123	137	- 14
1971	276	314	- 38	273	302	- 29	262	231	31
1972	432	466	- 34	383	391	- 8	426	391	35
1973	354	374	- 20	318	311	7	436	579	-143
1974	528	566	- 38	502	493	9	528	569	- 41
1975	168	162	+ 6	171	163	8	257	300	- 43
1976	950	1093	-143	1080	960	120	963	861	102
Rendement M.S moyen des cultures (T/ha)	14.2	12.5		13.8	14.2		5.9	1.7	

Traitements :

- Case I engrais N, P, K + chaux dose forte
- Case II engrais N, P, K + chaux dose faible
- Case III engrais N, P, K + maërl dose moyenne
- Case IV engrais N, P, K + maërl dose forte
- Case V engrais N + chaux dose moyenne
- Case VI engrais N

(a) : différence entre les deux cases précédentes

* : période s'étalant de mars x à mars x + 1.

Nous supposons donc que la quantité M' est réduite à :

$$M' = \beta \text{ Ca}_{\text{apporté}} - \beta \text{ Ca}_{\text{restant}} \\ \text{sous forme} \\ \text{calcaire à t}$$

soit :

$$M' = \frac{0,4 \beta Q_0}{100 L d_a} \left[100 - \sum a_i + \frac{2 kt}{\rho} \sum \frac{a_i}{r_{oi}} - \frac{k^2 t^2}{\rho^2} \sum \frac{a_i}{r_{oi}^2} \right]$$

où L est l'épaisseur de la couche de terre amendée et da sa densité apparente.

Ces dernières ont été mesurées. Le rapport K/ρ est supposé égal à la valeur moyenne obtenue dans les essais en pots pour le calcaire 5 (maërl) et les calcaires 2, 3 et 4 dont les solubilités carboniques sont proches de la moyenne des échantillons utilisés en pots. Pour le calcaire 1, ce rapport est supposé égal à 0.009 mm/mois.

Les figures 49 et 50 montrent, en fonction du temps, les augmentations de pH mesurées, en comparaison des augmentations M'.

3 - DISCUSSION.

3-1 - ELEMENTS COMMUNS AUX TROIS SOLS CULTIVÉS.

Les courbes d'augmentations observées du pH ont même forme et se classent dans le même ordre que les courbes correspondant au modèle M. Aussi, celui-ci rend-il compte d'une partie importante des augmentations du pH dans ces sols cultivés.

Cependant, ces augmentations sont systématiquement inférieures à celles du modèle M, sauf dans le cas du calcaire 5 (maërl).

Ceci est très vraisemblablement dû au fait que la répartition des amendements a été très hétérogène, ce que, nous l'avons vu, néglige le modèle M. Tout au long de l'essai, nous avons, en effet, constaté que les calcaires fins formaient des amas dans le sol (fig. 51,52,53), surtout dans le cas du calcaire le plus fin qui a constitué des amas compacts sous l'influence de pluies survenues entre l'épandage et son incorporation (*). Progressivement ces amas sont devenus moins nombreux et plus petits (fig. 53).

(*) Les augmentations du pH observées dans les premiers mois avec ce calcaire très fin sont d'ailleurs sans doute, surestimées puisque nous avons montré précédemment qu'il a un effet immédiat sur la valeur du pH lorsqu'il est apporté dans le récipient où se fait la mesure.

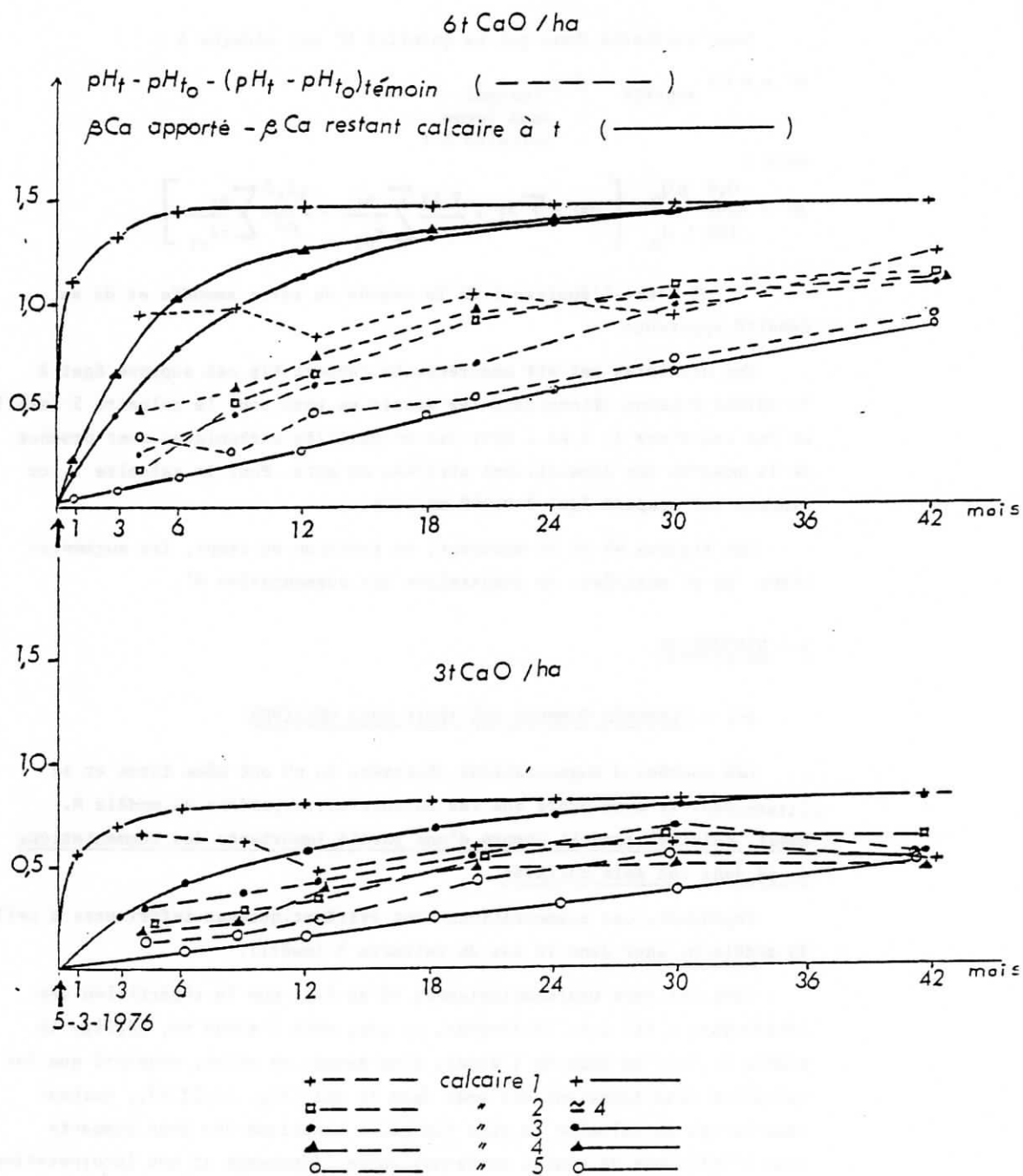


Fig. 49 - Comparaison des augmentations du pH mesurées aux augmentations correspondant au modèle M sur le dispositif I.

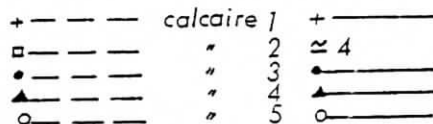
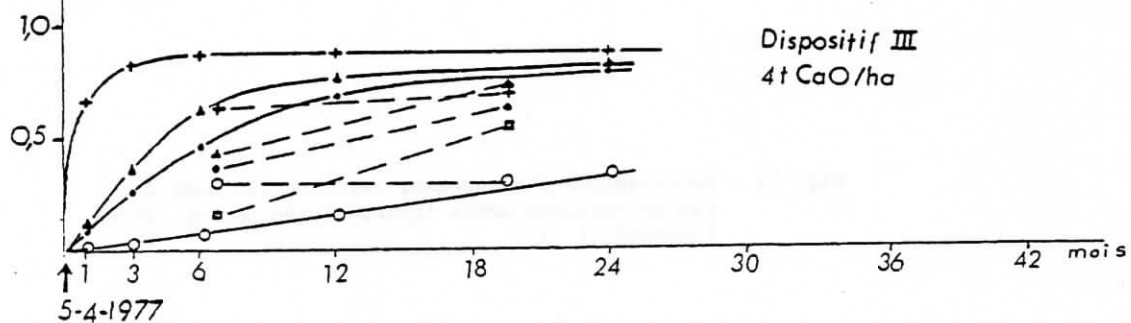
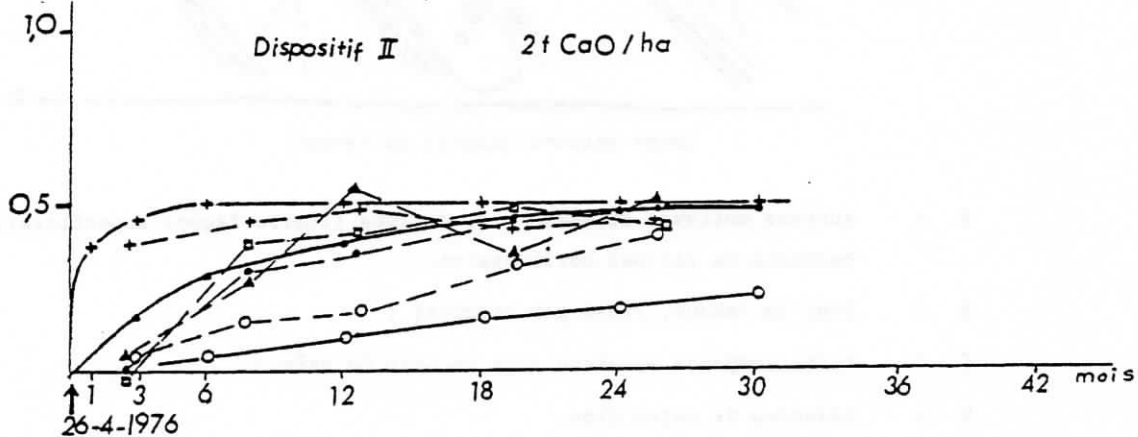
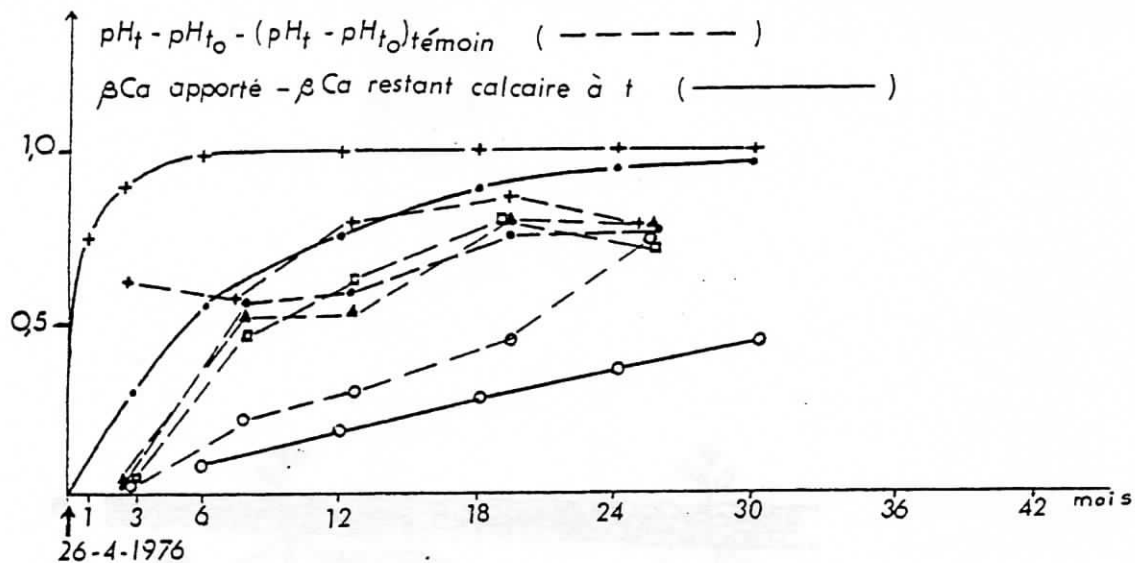
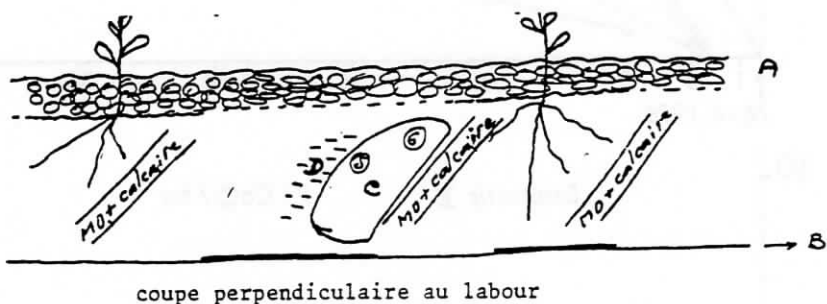


Fig. 50 - Comparaison des augmentations du pH mesurées aux augmentations correspondant au modèle M sur les dispositifs II et III.



- A : surface motteuse et sèche ; au dessous (limite façons superficielles) beaucoup de racines horizontales.
- B : fond du labour, lissé par endroits ;
- C : motte compacte et sèche sans racines de maïs ;
- D : beaucoup de terre fine.

Fig. 51 - Localisation d'amendement calcaire fin dans la couche cultivée après incorporation par un labour (Dispositif I).

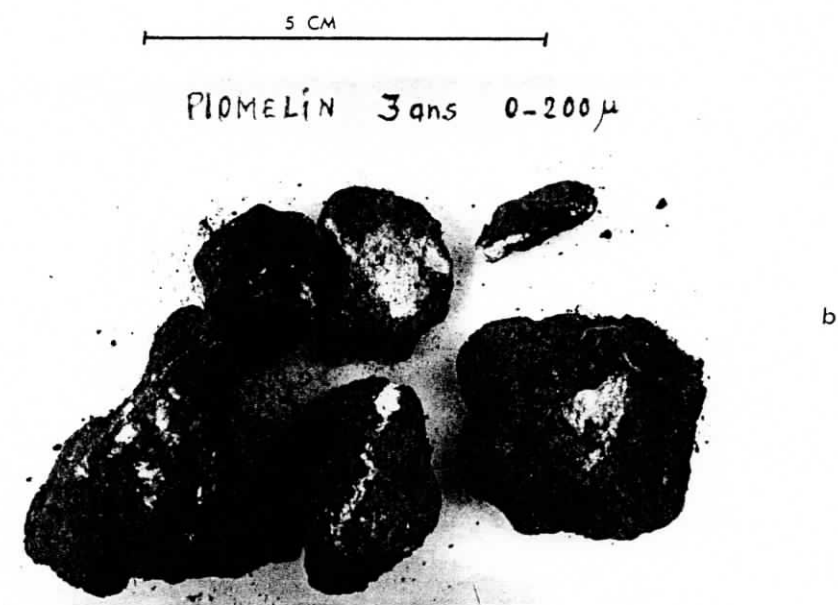
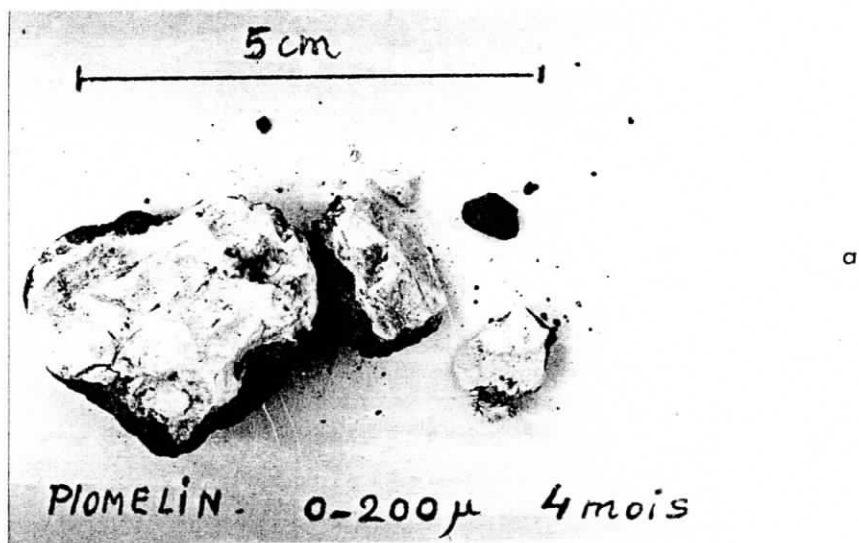


Fig. 52 - Répartition du calcaire l (0-200 μ) dans le sol, 4 mois (a) et 3 ans (b) après l'apport sur le dispositif I.

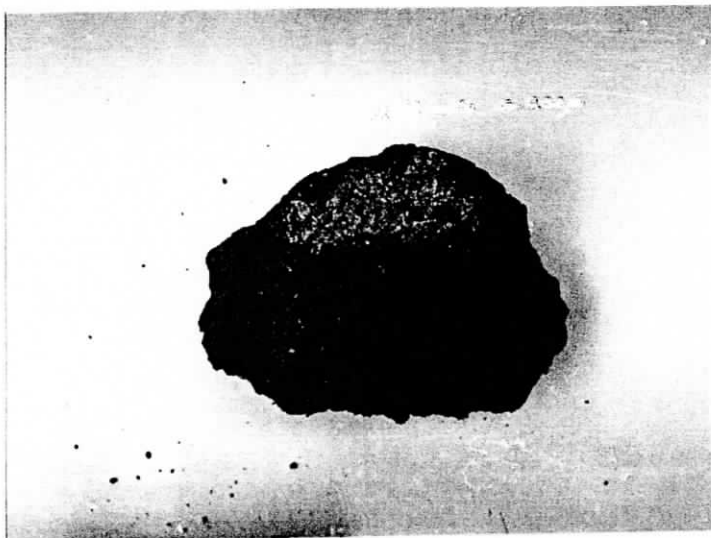
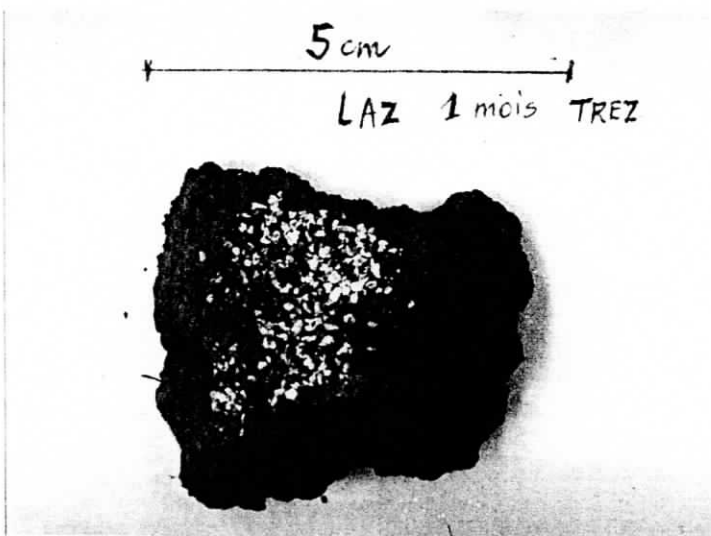


Fig. 53 - Répartition des calcaires 1 et 2

Des mesures du pH effectuées sur des prélèvements localisés confirment l'existence de zones à forte densité en particules (figure 54). A côté de cette hétérogénéité générale de la répartition des amendements, nous avons observé une hétérogénéité dans le positionnement des particules entre elles : petites particules placées dans les concavités des plus grandes. Dans ces diverses zones à forte concentration en particules calcaires, la vitesse de dissolution apparente a pu être diminuée en raisons, d'une part, d'un faible facteur de potentialité, d'autre part, de réprécipitations de carbonate de calcium.

La plus grande vitesse obtenue avec le calcaire 5 (maërl) tient sans doute au fait que, constitué de particules plus grosses, il a été réparti de façon plus homogène dans le sol. En outre, il est possible que la répartition du calcium dissous ait été plus homogène avec ce calcaire, en raison d'un plus faible rapport entre vitesse de dissolution et vitesse d'échange de calcium entre zones à densité différente.

3-2 - COMPARAISON ENTRE LES SOLS CULTIVES.

Le tableau 24 indique le rapport entre l'augmentation du pH mesurée et celle attendue d'après le modèle M. Après 20 mois, c'est le dispositif II qui présente les augmentations les plus importantes de ce rapport. Ceci pourrait être dû à une plus grande teneur en CO_2 à la proximité des particules, dans ce sol où ces dernières ont été apportées sur Ray-grass italien juste avant son retournement et auprès duquel elles sont restées localisées.

4 - CONCLUSION.

Dans des sols de parcelles cultivées le modèle M ne rend compte qu'imparfaitement des variations du pH observées : celles-ci lui sont inférieures, surtout au début.

Il est probable que la dissolution des amendements s'est effectuée selon les mêmes mécanismes que dans les essais en pots examinés antérieurement. Mais les particules ayant été réparties de façon non uniforme dans le sol, la diminution du facteur de potentialité dans les zones de sol où elles ont été localisées n'a pas été négligeable devant celle de la surface, réduisant ainsi leur vitesse de dissolution par unité de surface calcaire. Ceci a joué sans doute moins fortement avec le calcaire le plus grossier.

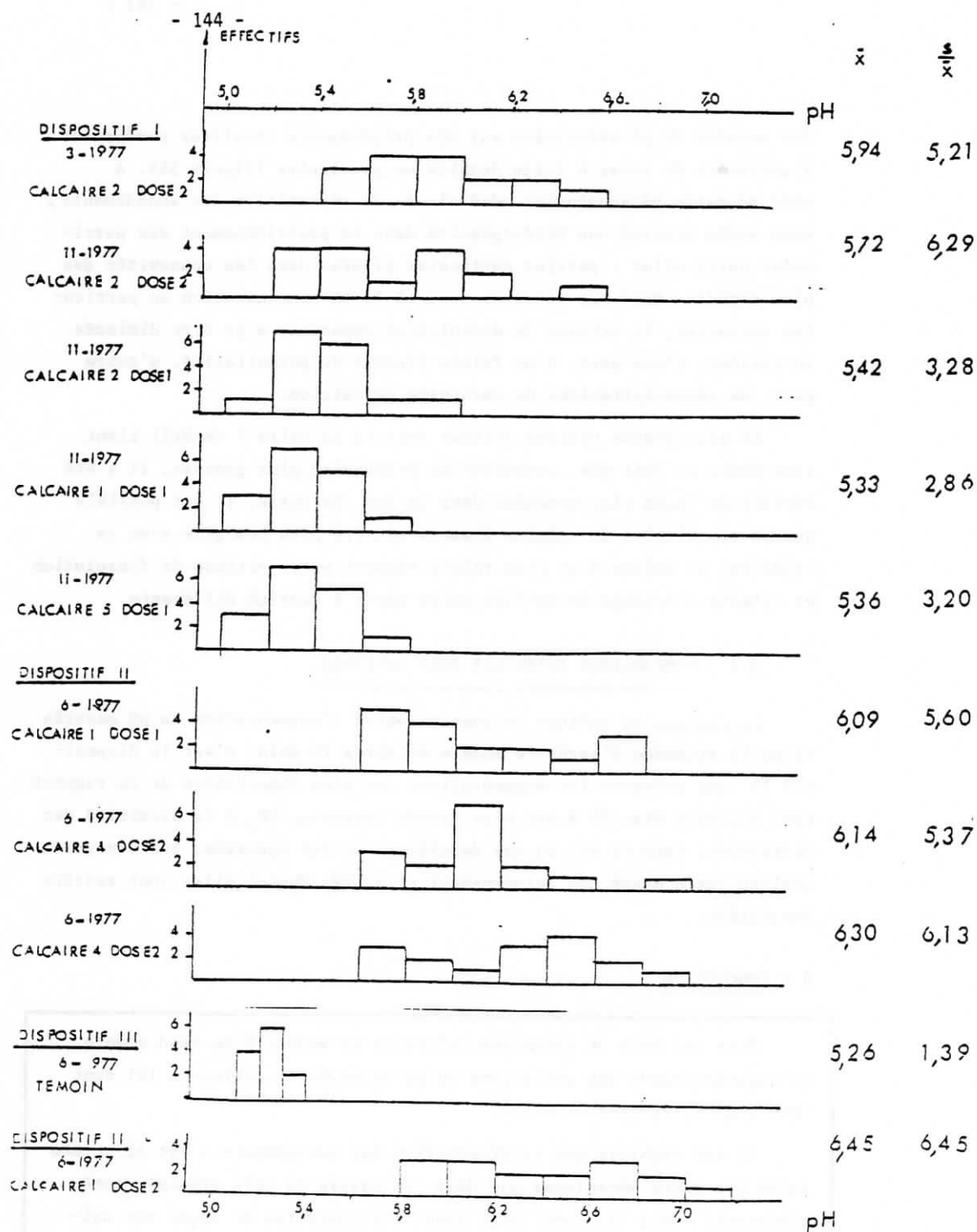


Fig. 54 - Variabilité du pH entre prélèvements ponctuels (moyenne, \bar{x} ; et coefficient de variation $\frac{s}{\bar{x}}$).

!	:	:	Augmentation moyenne du pH		:	!
!	:	:	-----		:	Effets des cal-
!	:	:	mesurée apres	:	attendue après	caires sur le pH
!	:	:	20 mois environ: dissolution com-		:	!
!	:	:	plète des calcai-		:	!
!	:	:	res		:	!
!	Dispositif	Doses	(a)	:	(b)	(a/b)
!	:	:	:	:	:	!
!	:	:	:	:	:	!
!	:	:	:	:	:	!
!	I	d1	0,49	:	0,73	67 %
!	:	d2	0,82	:	1,45	57 %
!	:	:	:	:	:	!
!	II	d1	0,42	:	0,50	84 %
!	:	d2	0,76	:	1,00	76 %
!	:	:	:	:	:	!
!	III	d1	0,25	:	0,45	56 %
!	:	d2	0,59	:	0,89	66 %
!	:	:	:	:	:	!

TABLEAU 24 -

Dans un de ces sols, nous avons pu observer que la vitesse de dissolution paraît plus grande lorsque les amendements ont été apportés sur des matières organiques ensuite enfouies.

CINQUIEME PARTIE

CONCLUSIONS POUR
LA PRATIQUE DES APPORTS
D'AMENDEMENTS CALCAIRES
EN SOLS ACIDES.

Compte tenu des observations effectuées en plein champ et des résultats obtenus concernant le modèle M, examinons chacun des deux grands types d'apports d'amendements calcaires :

- les apports de redressement,
- les apports d'entretien.

1 - CAS DES APPORTS DE REDRESSEMENT.

Dans un des exemples observés, la localisation de l'amendement près des matières organiques enfouies paraît avoir accru sa vitesse de dissolution. En vue d'obtenir une vitesse de redressement élevée, et si ceci était confirmé, un tel apport effectué sur matières organiques ne devrait pas être suivi de travaux homogénéisant la couche labourée.

En général, la vitesse de dissolution semble avoir été limitée par une répartition hétérogène des particules. Il est donc important de rechercher un épandage régulier des amendements et d'effectuer des opérations superficielles, à l'aide d'un rotavator par exemple, avant un enfouissement plus profond. Les particules les plus adaptées seront assez fines et à porosité élevée (*). Mais il est inutile, voire néfaste, d'employer des particules très fines (quelques dizaines de microns) si les modalités de leur incorporation ne dispersent pas parfaitement les amas qu'elles forment. Ainsi, dans les systèmes de grandes cultures existant en Bretagne (maïs ensilage, prairies temporaires) où les soins consacrés à l'incorporation sont nécessairement limités, des particules très fines ne sont pas justifiées ; des particules de quelques 100 μ sont, probablement le plus souvent, une solution optimale. Dans des systèmes à forte marge brute par surface de sol, l'utilisation de ces particules très fines soigneusement incorporées pourrait être envisagée. Rappelons que la mesure du pH après apport de telles particules n'a pas de signification.

La figure 55 montre, en extrapolant largement les données obtenues dans nos différents essais, les vitesses d'augmentation du pH auxquelles on peut s'attendre pour différents degrés de finesse des particules et de l'homogénéité de leur répartition dans le sol.

(*) Il conviendrait toutefois d'étudier si ce facteur n'est pas défavorable à la régularité de l'épandage lorsque ces particules sont humides.

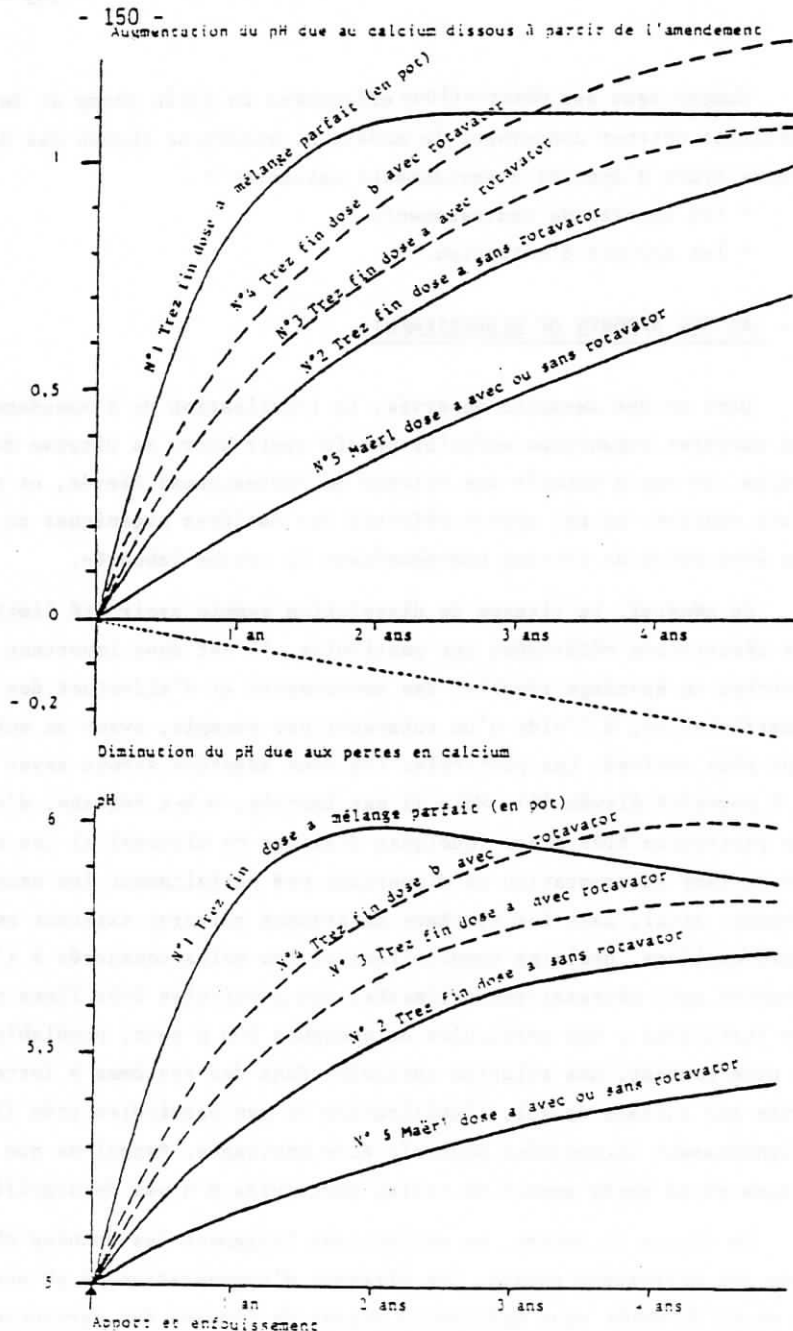


Fig. 55 - Schéma de variations du pH d'un sol donné après apport d'un maërl (amendement grossier) ou d'un trez (amendement plus fin) apporté à une dose a ou à une dose supérieure b, avec différents degrés d'homogénéité de répartition dans le sol (incorporation par un labour après passage ou non d'un rotavator).

La partie supérieure du graphique montre que ces variations résultent, par différence, des augmentations du calcium dissous et des pertes en calcium.

Les courbes 1, 2 et 5 sont les résultats des expériences décrites; les courbes 3 et 4 sont tirées des précédentes pour les raisons indiquées dans le texte.

Avec les précautions indiquées ci-dessus, l'amendement sera réparti dans le sol de façon plus homogène que dans les essais en plein champs dont nous avons vu les résultats, et les augmentations du pH vont se rapprocher de celles que permet de prévoir le modèle M.

2 - CAS DES APPORTS D'ENTRETIEN.

Le pH optimal étant atteint, les chaulages d'entretien ont pour but de compenser régulièrement les pertes en calcium : l'idéal serait d'utiliser un amendement constitué de particules plates, car celles-ci devraient offrir une surface de dissolution, et donc une vitesse de dissolution, constantes dans le temps. Leur surface pourrait être estimée par un calcul simple du type suivant. Dans les expériences faites en pots, les calcaires ont libéré en moyenne une quantité annuelle de calcium correspondant à 0,3 kg CaO par mètre carré de surface calcaire macroscopique ; une surface calcaire équivalente, égale à 1000 m², permettra donc, par exemple, de compenser des pertes annuelles de 300 kg/ha. L'épaisseur de ces particules plates déterminera leur durée d'action. La valeur de la vitesse de dissolution, indiquée ici à titre d'exemple, serait à préciser pour de telles particules plates : pour cela, la méthode de la solubilité carbonique pourrait être utile. Cependant, des particules de forme différente peuvent aussi, bien sûr, être utilisées. Le modèle M pourrait être utile pour raisonner les quantités, les tailles des particules, les fréquences des apports.

Rappelons que celui-ci n'est valable que si les particules sont réparties de façon homogène dans le sol, condition qu'il n'est pas nécessaire de rechercher pour l'entretien du pH, pour lequel une vitesse de dissolution élevée n'est pas nécessaire. Ceci en limite à priori la portée. Cependant, cette condition sera rapidement réalisée, de fait, dans les sols fréquemment travaillés en regard de la vitesse de dissolution des amendements.

Aussi, en vue de l'utilisation du modèle M, le tableau 25 constitue un guide pratique. Comme nous ne connaissons pas bien, actuellement, l'influence du milieu sur la vitesse de dissolution, son usage ne peut qu'être limité au cas des sols de Bretagne.

TABLEAU 25 -

METHODE PRATIQUE DE PREVISION DE L'EVOLUTION POTENTIELLE DU pH D'UN SOL ACIDE APRES L'APPORT D'AMENDEMENT CALCAIRE ET RECIPROQUEMENT, DU CHOIX DE CELUI-CI ET DES MODALITES D'APPORT.

Elle suppose que la terre ne contient pas de calcaire avant l'apport de l'amendement. Celui-ci est aussi supposé incorporé au sol de façon homogène (rotavator avant enfouissement). Les particules sont assimilées à des cylindres longs, ce qui est acceptable dans beaucoup de cas (en particulier, particules plates d'épaisseur supérieure au quart de la dimension granulométrique).

A partir des données connues :

- solubilité carbonique 14
- granulométrie (par exemple trois fraction F_1, F_2, F_3 de rayon moyen connu r_1, r_2, r_3 , égal à la somme des limites de fraction divisée par 4, en mm, représentant a_1, a_2, a_3 % de la masse pondérale de l'amendement, avec r_1, r_2, r_3).

a_1	29		r_1	0.204
a_2	52		r_2	0.375
a_3	17		r_3	1.5

1) Déterminer par tâtonnements à l'aide de l'abaque 1, le rapport kt/ρ , tel que la somme S du tableau ci-dessous soit égale à la solubilité carbonique.

Valeurs choisies	Valeurs de $1 - Q_i$ (partie dissoute) pour les fractions	Valeurs de $a_i(1 - Q_i/Q_{i0})$ (multiplier les valeurs précédentes par a_1, a_2 ou a_3)	S (Sommes des 3 colonnes précédentes)				
	F_1	F_2	F_3				
0.03	0.27	0.15	0.03	8.0	7.5	0.5	16
0.025	0.22	0.13	0.03	6.6	6.5	0.5	13.5
soit $kt/\rho = \boxed{0.025}$ mm							

Remarque :

- Choisir arbitrairement une valeur de kt/ρ - en général proche de 0.03 -, et si S est supérieure à la solubilité carbonique il faut choisir kt/ρ plus petit...

- $1 - Q_i/Q_{i0}$ représente la partie dissoute de la fraction i, lorsque kt/ρ est fixé, tandis que $a_i(1 - Q_i/Q_{i0})$ représente la partie de l'amendement dissoute et issue de la fraction i ; il est relatif à la fraction F_1, F_2 ou F_3 ...

2) Chercher sur le graphique 1 le rapport (k/ρ) terre à partir de kt/ρ trouvé ci-dessus, soit (k/ρ) terre = 0.014 mm.

3) Le temps t_f au bout duquel la fraction composée des particules les plus grosses est entièrement dissoute est $t_f = \frac{r_3}{(k/\rho) \text{ terre}} = \frac{1.5}{0.014} = \boxed{108}$ mois

4) A l'aide de l'abaque 1, on recherche pour différentes dates t_1, t_2, \dots, t_F (convenablement choisies en fonction de l'amendement), les valeurs $(1 - Q_i/Q_{i0})$ de chaque fraction granulométrique correspondant aux valeurs de kt/ρ - obtenues en multipliant (k/ρ) terre par t exprimé en mois (t étant égal à t_1 ou t_2 ou \dots, t_F) on peut s'aider pour cela du tableau suivant :

soit :	$t_1 =$	<input type="text" value="12"/>	$t_2 =$	<input type="text" value="48"/>	...	$t_F =$	<input type="text" value="108"/>
$kt/\rho = (k/\rho)_{\text{terre}} \times t$		<input type="text" value="0.168"/>		<input type="text" value="0.672"/>			<input type="text" value="1.512"/>
Fractions							
F_1		<input type="text" value="0.98"/>		<input type="text" value="1"/>			<input type="text" value="1"/>
$1 - Q_i/Q_{i0}$	F_2	<input type="text" value="0.7"/>		<input type="text" value="1"/>			<input type="text" value="1"/>
(Voir abaque 1)	F_3	<input type="text" value="0.2"/>		<input type="text" value="0.7"/>			<input type="text" value="1"/>

5) Les contributions de chacune des fractions à la quantité de calcaire dissoute sont obtenues en multipliant les valeurs trouvées ci-dessus par $a/100$ (valeurs a_1, a_2 ou \dots, a_3 divisées par 100).

	$a/100$	t_1	t_2	t_F
F_1	<input type="text" value="0.29"/>	<input type="text" value="0.27"/>	<input type="text" value="0.29"/>	<input type="text" value="0.29"/>
F_2	<input type="text" value="0.52"/>	<input type="text" value="0.35"/>	<input type="text" value="0.52"/>	<input type="text" value="0.52"/>
F_3	<input type="text" value="0.17"/>	<input type="text" value="0.03"/>	<input type="text" value="0.12"/>	<input type="text" value="0.17"/>

6) La partie de l'amendement passée à l'état dissous est alors la somme des valeurs des différentes fractions ci-dessus :

<input type="text" value="0.65"/>	<input type="text" value="0.93"/>	<input type="text" value="1"/>
-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

(Résultats A)

7) Les diminutions du pH aux temps t dues aux pertes en calcium égales à kg/ha/an, soit : $D =$ kg/ha/mois

sont égales à $\frac{5 D \beta}{P} t$; où β est la valeur trouvée à la table 1 et P est la masse de terre fine concernée en tonnes/ha

Le terme $\frac{5 D \beta}{P}$ est donc égal à

et, aux différentes dates t :

	t_1	t_2	t_F
le terme $\frac{5 D \beta t}{P}$ est :	<input type="text" value="0.111"/>	<input type="text" value="0.444"/>	<input type="text" value="0.99"/>

(Résultats B)

8) On choisit, par exemple, la valeur de la variation du pH désirée à la date t_F : soit $\Delta \text{pH} =$

9) La modification du pH à compenser à la date t_F est obtenue en additionnant cette dernière valeur au résultat B trouvé en 7) pour la date t_F :

(Résultats C)

.../...

10) La quantité de calcaire à apporter est égale à :

$$\text{Résultat C} \times \frac{P}{2B} \text{ soit } \boxed{11150} \text{ kg/ha}$$

11) En multipliant les résultats A par le résultat C et en retranchant les résultats B, on obtient les variations du pH aux différentes dates :

$\boxed{1.06}$

$\boxed{1.23}$

$\boxed{0.80}$

12) qui ajoutées au pH initial 5 conduisent aux valeurs du pH aux t :

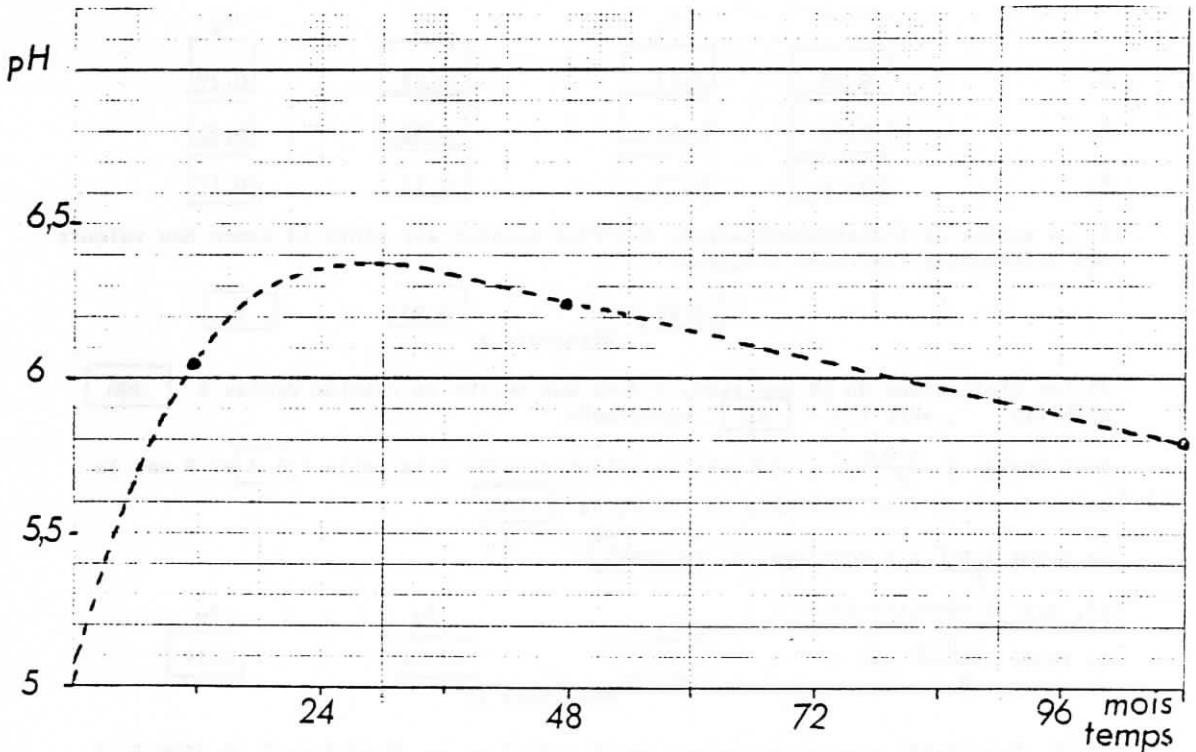
$\boxed{6.06}$

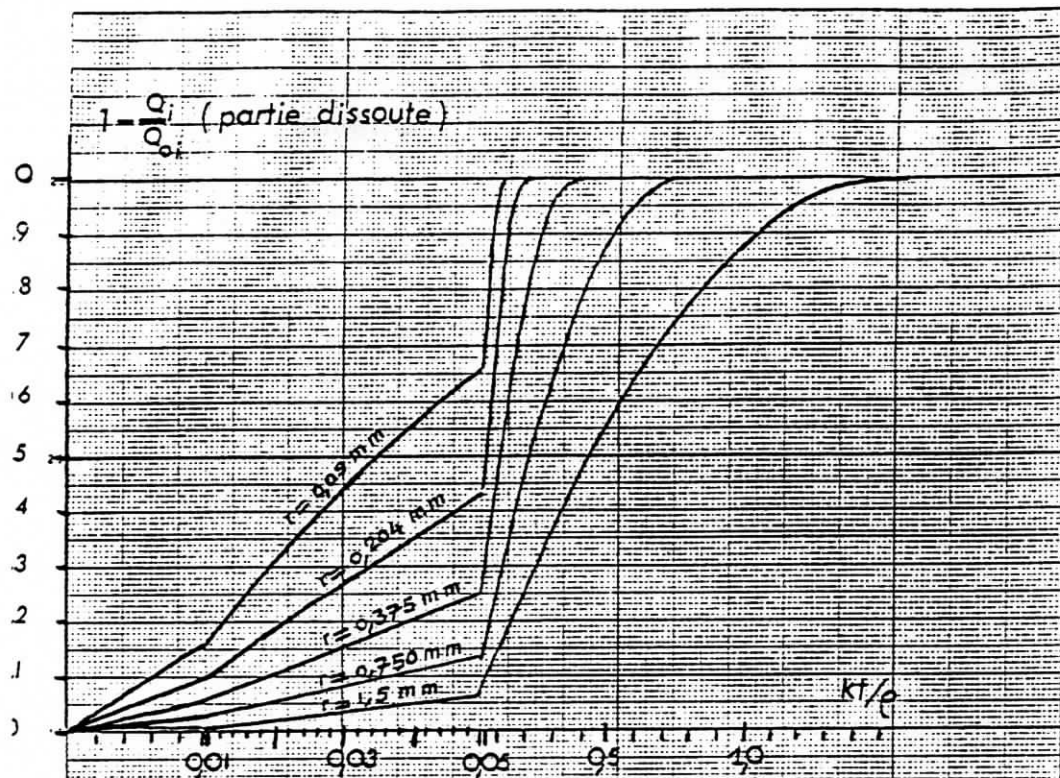
$\boxed{6.23}$

$\boxed{5.80}$

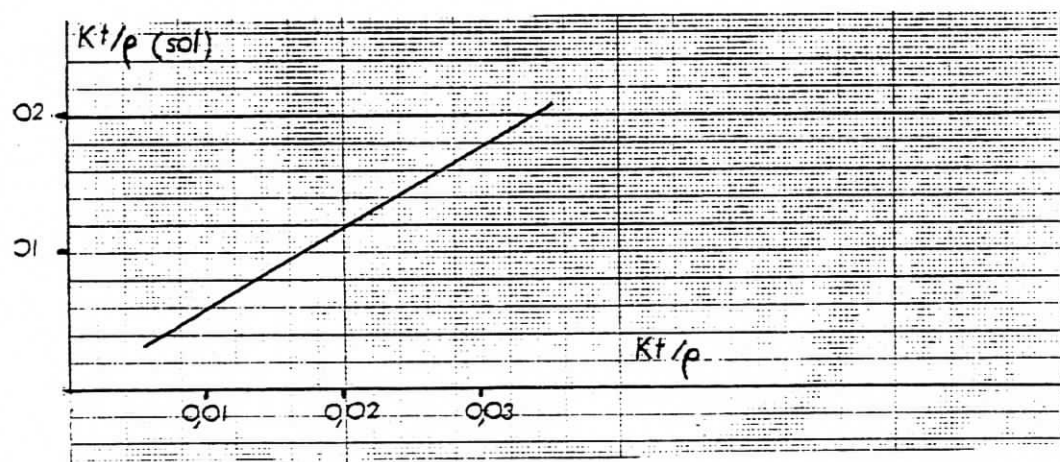
13) et permettent de tracer la courbe sur le graphique suivant.

14) Si la courbe obtenue n'est pas compatible avec les besoins des cultures (partie de la courbe dans une zone de pH trop élevée par exemple), ou les possibilités de réalisation (quantité trop importante de calcaire à apporter...) on pourra examiner quelles courbes sont obtenues en modifiant la variation du pH désirée à la date t_p ou les caractéristiques de l'amendement...





Abaque 1 - Estimation de la partie dissoute de particules cylindriques de section de rayon r donné en fonction de kt/ρ . (la valeur géométrique de l'unité portée en abscisse est variable).



Graphique 1 - % Matières organiques terre

	3	4	5	6	7	8	9	10
β	0.244	0.210	0.185	0.165	0.149	0.136	0.126	0.117

Table 1 - Estimation de la valeur de β selon le taux de M.O de la terre (parcelles cultivées de Bretagne occidentale).

CONCLUSION GENERALE .

Nous avons rappelé qu'en sol acide les comportements des cultures dépendent de caractéristiques liées au pH du sol, lequel peut être modifié, comme ces caractéristiques elles-mêmes, par des apports de carbonate de calcium contenu dans les amendements calcaires.

En vue d'améliorer la maîtrise du pH de ces sols à l'aide des amendements calcaires, nous avons été conduit à chercher à établir un modèle de la variation du pH après apport d'amendement calcaire qui prenne en compte les facteurs les plus importants qui la déterminent.

En analysant le système que constitue la partie du sol dans laquelle les amendements sont apportés, nous avons abouti à un modèle simple négligeant certains facteurs trop difficiles à considérer (hétérogénéité du milieu et de la répartition des particules calcaires notamment).

Avant d'examiner directement la validité de ce modèle en le comparant à des variations de pH de sols ayant reçu des amendements calcaires, nous en avons étudié certains des éléments qui nous sont apparus particulièrement importants.

C'est ainsi que des expériences en phase aqueuse ont d'abord permis de préciser la cinétique de dissolution de particules calcaires naturelles dont certaines à structures cellulaires, issues de ces amendements. Nous avons pu observer que, parmi les facteurs qui déterminent la vitesse de dissolution :

- la variation de la surface d'échange au cours de la dissolution n'est pas très différente de celle qu'auraient des particules de forme parfaite ; ceci a été observé pour des vitesses d'écoulement et des facteurs de potentialité variés. En fin de dissolution, cependant, il semble que la surface diminue plus rapidement, ce que paraissent confirmer les observations faites au microscope électronique ;

- la variation du facteur de potentialité de la phase aqueuse, consécutive à la dissolution des particules, intervient quand le circuit est fermé ; quand le circuit est ouvert, elle est négligeable devant celle de la surface, au moins lorsque la concentration en calcaire est équivalente à celle d'un sol amendé et que le débit de la solution est de l'ordre de celui d'un sol saturé.

En utilisant les différents amendements ensuite expérimentés dans le sol, nous avons étudié la validité, en phase aqueuse, de la partie qui, dans le modèle retenu, concerne la dissolution des particules calcaires. Celle-ci assimile les particules à des formes parfaites cylindriques et suppose que leur vitesse de dissolution par unité de surface est constante. Le modèle a ainsi été vérifié quand le facteur de potentialité varie peu.

Il a été ensuite testé dans des pots et dans une case lysimétrique contenant des échantillons de sol auxquels ont été incorporés, uniformément, les différents amendements. Il rend compte de la plus grande partie des variations observées du pH, mais en fin d'essai, les variations les plus élevées du pH sont inférieures à celles attendues. Ce fait, quasiment déjà observé par SWARTZENDRUBER et BARBER qui avaient effectué des mesures directes de calcaire restant dans le sol, avait été attribué à la variation supposée du facteur de potentialité. Compte tenu des observations faites en phase aqueuse, il semble que nous puissions l'attribuer, au moins en partie, à la grande diminution de la surface des particules en fin de dissolution.

Dans ces essais, la vitesse de dissolution semble avoir été contrôlée à proximité immédiate des particules calcaires, car l'influence de la surface est à peu près la même alors que les sols ont été remaniés avec des fréquences différentes. Ceci semble confirmé par le fait que, quand la surface varie, le rapport des vitesses de dissolution dans le sol et en phase aqueuse agitée est constant.

Ainsi paraît montrée et justifiée l'importance donnée à la surface calcaire dans le modèle retenu.

En plein champ, celui-ci rend moins bien compte des variations observées du pH : les amendements ayant été mélangés au sol de façon hétérogène, la diminution du facteur de potentialité n'a probablement pas été négligeable devant celle de la surface calcaire dans les zones à forte densité en particules ainsi créées et a diminué la vitesse de dissolution.

A partir de ces résultats, quelques principes relatifs aux modalités d'utilisation des amendements calcaires ont été dégagés et un guide pratique a été proposé pour ajuster, à l'aide du modèle étudié, quelques uns des paramètres à considérer pour maîtriser le pH des sols acides au moyen des amendements calcaires (bilan du calcium dans le sol, caractéristiques de la couche de sol amendée, taille et forme des particules calcaires).

Cependant, ce travail n'a pas permis de bien connaître la façon dont la vitesse de dissolution des particules calcaires peut varier dans le sol en fonction de ses caractéristiques et du régime hydrique. Ceci en limite la portée ; pour l'améliorer, des recherches nouvelles, tant analytiques que de synthèse, seraient nécessaires.

B I B L I O G R A P H I E

Ouvrages portant plus spécifiquement sur :

1 - LES RELATIONS SOLS-VEGETAUX.

CLAIRON M., DUMAS Y., 1980. Effets néfastes des projections de cendres volcaniques de la Soufrière sur les sols de Matouba en Guadeloupe : conséquences agronomiques. C. R. Ac. Agric. 136-150.

COPPENET M., 1957. Le problème du chaulage à la lumière de la science agronomique moderne. Bull. Assoc. Fr. Etud. Sol. 1020-1044.

COPPENET M., 1964. Compte rendu annuel des travaux effectués à la station d'Agronomie de Quimper.

COPPENET M., 1969. Résultats de douze années d'observations lysimétriques à Quimper (1954-1965). Ann. Agron. 20 (2) 111-143.

COPPENET M., CHERBLANC G., 1964. Nématodes ou maladies nutritionnelles dans les cultures d'orge ?. Phytoma. 156, 36-39.

COPPENET M., 1968. Les oligo-éléments. Bulletin Technique d'Information. Ministère de l'agriculture. 231, 595-608.

DUTHIL J., 1971. Eléments d'écologie et d'agronomie. 3 tomes ; Ed. J.B. BAILLERES et fils.

HENIN S., GRAS R., MONNIER G., 1968. Le profil cultural. Ed. Masson, Paris.

JUSTE C., 1965. Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium dans les sols acides Sud-Ouest atlantique. Application à leur mise en valeur. Thèse, Nancy.

KAUFFMAN M.D., GARDNER E.H., 1978. Segmental liming of soil and its effects on the growth of wheat. Agronomy Journal, 7, 331-336.

MEYER T.A., VOLK G.W., 1952. Effect of particle size of limestones on soil reaction exchangeable cations and plant growth. Soil. Sci. 73 (1) 37-52.

Groupe d'étude des systèmes carbonatés, 1978. Inter-relations sol/plante en milieu carbonaté. Réunion de Janvier. INRA, Montpellier.

2 - LE SOL.

ANDRE J.P., 1976. Les propriétés d'échangeur cationique de la tourbe de Sphaignes : échanges bicationiques entre le proton et un cation métallique. Ann. Agron. 27 (1) 17-31.

ANDRE L., 1974. Sur les propriétés particulières de certains sites d'échanges dans la vermiculite. Bull. G. fr. Argiles t. XXV, 55-63.

ANDRE L., 1972. Contribution à l'étude des mécanismes d'échange de cations dans les vermiculites trioctaédriques. Thèse, Université de Toulouse.

CALLOT G., CHAMAYOU H., DUPUIS M., 1978. Variation du pH de la solution de matériaux calcaires en relation avec la dynamique de l'eau. Eléments d'analyse d'un système carbonaté. Ann. Agron. 29, 37-57.

CALLOT G., CHAMAYOU H., DELMAS A.B., 1980. Mise en évidence expérimentale des phénomènes de dissolution de la calcite ; conséquences pédogénétiques. Bull. Ass. fr. Etud. Sol. 1, 5-15.

CALVET R., 1967. La diffusion dans les systèmes argiles-eau Ann. Agron. 18(2) 217-236 et 18(4) 429-444.

CHAUSSIDON J., PEDRO G., 1979. Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. Bull. Ass. fr. Etude du sol. 2 et 3 -223-237.

COPPENET M., RAMPON A. 1967. Contribution à l'étude des sols granitiques et schisteux de Bretagne. Ann. Agron. 18(5) 455-484.

- CRAHET M., 1967. Le pH des sols calcaires. Bull. Assoc. fr. Etud. Sol, 4, 17-34.
- DEMOLON A., 1932. La dynamique du sol. Ed Dunod. Paris.
- DROUINEAU G., 1942. Dosage rapide du calcaire actif des sols Ann. agron. 441-450.
- DUTHIL J., 1971. Eléments d'écologie et d'agronomie. 3 tomes. Ed J.B. BAILLERES et fils.
- Groupe d'étude des systèmes carbonatés. 1978. Inter-relations sol/plante en milieu carbonaté. Réunion de Janvier INRA. Montpellier.
- HELIAS M., COPPENET M., 1970. L'aluminium échangeable dans les sols de Bretagne. Bull. Ass. fr. Etud. Sol 6, 13-22.
- HENIN S., GRAS R., MONNIER G., 1969. Le profil cultural. Ed Masson, Paris.
- JAILLARD B., 1980. Fonctionnement hydrique d'un sol carbonaté. Thèse université de Montpellier.
- JUSTE C., 1965. 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 Nancy.
- MERIAUX S., 1969. Action du chaulage sur les composantes de la structure et sur l'état de saturation du sol. C.R. Acad. Agri. 322-325.
- ROUILLER J., GUILLET B., BRUCKERT S., 1980. Cations acides échangeables et acidités de surface. Approche analytique et incidences pédogénétiques. Bull. Ass. fr. Etud. Sol 2, 161-174.
- SHUIJSMANS C.M.J., 1966. Effect of fertilizers on the lime requirement of the soil. Agri-digest. 8, 10-16.
- SOMET-DELAIGUE D., 1976. Incidence du facies pétrographique de quelques roches calcaires sur leur susceptibilité à la dissolution. Thèse, Université de Montpellier.

3 - LES AMENDEMENTS CALCAIRES.

- BARROWS H.L., TAYLOR A.W., SIMPSON E.C., 1968. Interaction of limestone particle size and phosphorus on the control of soil acidity. Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 32, 64-68.
- BARROWS H.L., 1966. Effect of surface coatings on the dissolution rate of limestone particles. Prod. Soil. Sci. Soc. Ann 30, 603-606.
- BEAR F.E., ALLENN L., 1932. Relation between fineness of limestones particles and their rates of solution. Industrial and Engineering chemistry 24(9), 998-1001.
- BOISCHOT P., HERBERT ., 1947. Sur le dosage du calcaire actif des sols par la méthode de l'oxalate d'ammonium et son application au dosage du calcaire facilement assimilable des amendements. Ann. Agron. 522-529.
- BONDORFF K.Ai., 1974. Dissolution velocity of lime varieties, Tidsskr. Planteavl, 78(3), 347-352.
- BRIOUX CH., JOUIS Ed, 1930. Corrélation entre la solubilité carbonique des calcaires broyés et leur action neutralisante sur les sols acides. C.R. Acad. Agr. fr. 453-461.
- CHAMINADE R., 1933. Mode d'action de la chaux sur les sols et correction de leur acidité. Ann. Sc. Agron. 453-477.
- COPPENET M., 1957. Le problème du chaulage à la lumière de la science agronomique moderne. Bull. Assoc. fr. Etud. Sol 1020-1044.
- DUTHIL J., 1971. Eléments d'écologie et d'agronomie. 3 tomes Ed. BAILLERES et fils.
- ELPHICK B.L., 1955. Studies in use of agricultural limestone. II Solubility of limestone in acid soil as influenced by particle size. New Zealand Journal of Science and Technology, 156-172.
- ELPHICK B.L., 1956. The reaction of crushed limestone with an acid soil. Sixième congrès de la Science du Sol. Paris 11.6. 439-445.

- KRIEGE H.F., 1929. Factors affecting the dissolution rates of limestones in acid media. Rock Products. 32, 73-80.
- LENGLEN, DURIER, 1930. Appréciation de la valeur des calcaires broyés employés en agriculture c.R. Acad. fr. 447-453.
- LENGLEN M., 1946. Le problème des amendements calcaires. C.R. Acad. Agr. fr. Séance du 12.6.1946, 447-468.
- LIWERANT J. 1953. Quelle finesse adopter pour les amendements calcaires ? Ann. Agrn. 891.892.
- MAUVISSEAU M.J., BARBIER G., 1950. A propos de la normalisation des amendements calcaires. C.R. Acad. Agr.fr. 113.116.
- MERIAUX S., 1957. Etude expérimentale d'un calcaire broyé sur un sol du Morvan. C.R. Acad. Agr. fr. 1-10, Séance du 12-6 1957.
- MORGAN F., SALTER R., 1923. Solubility of limestones as related to their physical properties. Soil Sci. 15,293-305.
- SCHOLLENBERGER C.J., SALTER R.M., 1943. A chart for evaluating agricultural limestone. 35, 955-966.
- SCHOLLENBERGER C.J., WHITTAKER C.W., 1953. The ammonium chloride liming materials reaction Association of official agricultural chemists 36-4 1130-1146.
- SWARTZENDRUBER D., BARBER S.A. 1965. Dissolution of limestones particles in soil. Soil Sci. 100(4) 287-291.
- THOMAS R.P., GROSS H.M. 1952. A method of estimating the reaction rate of different particle sizes of limestone. Soil Sci. 73(1) 53-59.

4 - LA DISSOLUTION, EN PARTICULIER CELLE DES CARBONATES DE CALCIUM.

- BARROWS H.L, 1966. Effect of surface coatings on the dissolution rate of limestone particles. Proc. Soil Sci Soc. Am. 30, 603-606.
- BEAR F.E. ALLENN L., 1932. Relation between fineness of limestones particle and their rates of solution. Industrial and Engineering Chemistry 24(9) 998-1001.

- BERNER R.A. et MORSE J.W. 1974. Dissolution Kinetics of calcium carbonate in sea water. IV Theory of calcite dissolution.
- BONDORFF K.Ai. 1974. Dissolution velocity of lime varieties. Tidsskr. Planteavl 78(3) 347-352.
- de BOUTRAY N., 1978. Etude théorique et expérimentale de l'interaction $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Mémoire ENITA Dijon.
- CALLOT G., CHAMAYOU H., DELMAS B., 1980. Mise en évidence expérimentale des phénomènes de dissolution de la calcite; conséquences pédogénétiques. Bull. Ass. fr. Etud. Sol 1,5-15.
- DELMAS A.B. 1979. Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique. Thèse, Paris VI.
- DELMON B. 1961. L'allure cinétique des réactions hétérogènes; attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon. Revue de l'Institut Français du Pétrole. XVI-12 - 1477-1509.
- ESCLAMADON J. 1980. Influence de l'écoulement et des contraintes mécaniques sur la dissolution de la calcite. Approche expérimentale de la pression- dissolution. Thèse, Bordeaux III
- JOURDAINNE C., 1980. Circulation d'eau agressive dans un milieu poreux. DEA, INSA Toulouse.
- LAGUERIE C., 1976. Etude de la croissance de cristaux d'acide critique en couche fluidisée. Thèse, INP, Toulouse.
- MORGAN F., SALTER R., 1923. Solubility of limestone as related to their physical properties. Soil Sci. 15, 295-305.
- ROQUES H., 1964. Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$. Thèse, Toulouse.
- ROQUES H., 1969. Problèmes de transferts de masse posés par l'évolution des eaux souterraines. Ann. spéléo. 24, 3, 455-493.

THOMAS R., GROSS H.M., 1952. A method of estimating the reacting rate of different particle sizes of limestone. Soil. Sci. 73(1) 53-59.

5 - OUVRAGES GENERAUX.

DAGNELIE P., 1973. Théorie et Méthodes statistiques. Applications Agronomiques. Presses agronomiques de Gembloux Belgique.

GRAS R. 1973. Analyse de système et simulation. Doc. ronecté.

6 - ARTICLES DEJA PUBLIES, PRECEDANT CE TRAVAIL :

BUSSIERES PL., 1978. Loi de variation du pH d'un sol acide après apport de particules calcaires de caractéristiques différentes. Ann. Agron. 29 (6), 559-581.

BUSSIERES PL., 1979. Influence des caractéristiques de particules d'amendements calcaires sur leur solubilité carbonique Ann. Agron. 30 (2) 121-138.

BUSSIERES Ph., 1979. Effets de quatre amendements calcaires broyés ou compactés sur le pH d'un sol acide. C.R. Ac. Agr. 160, 169.

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 11 de l'arrêté du 16 avril 1974
sur le DIPLOME DE DOCTEUR - INGENIEUR

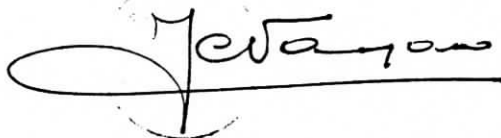
VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Monsieur BUSSIERES Philippe

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du DIPLOME de
DOCTEUR - INGENIEUR devant un jury composé de :

- | | | |
|----------------|---|----------------|
| - M. BOURGEAT, | Professeur à l'I.N.P.T. | Président |
| - M. ANDRE, | Professeur à l'I.N.P.T. |) |
| - M. CALLOT, | Maître de Recherche à l'I.N.R.A. à
MONTPELLIER |)
) Membres |
| - M. COPPENET, | Directeur de la Station Agronomie
à l'I.N.R.A. à QUIMPER |)
) |
| - M. GIROU, | Maître Assistant à l'I.N.S.A. à
Toulouse |)
) |

A TOULOUSE, le 5 octobre 1981
Le Président de l'I.N.P.T.



Professeur J. NOUGARO

ANNEXE

LOGICIEL "PHSOLAC" SIMULANT LES VARIATIONS DU PH
D'UN SOL ACIDE APRES APPORT D'AMENDEMENT CALCAIRE.

Ce logiciel s'appuie sur le modèle donné dans "Maîtrise du pH des sols acides cultivés, par les amendements calcaires", Ph.BUSSIERES, 1981.

Le logiciel est mis en oeuvre:

- * en introduisant la disquette dans le lecteur de 5'' 1/4 d'un ordinateur PC,
- * en tapant au clavier: phsolac (lettres majuscules ou miniscules),
- * les instructions nécessaires au déroulement du programme sont données à l'écran.

L'auteur recevra volontiers toutes remarques permettant de parfaire le programme (adresse: INRA, station d'agronomie, Ph.BUSSIERES, 84140 MONTFAVET-FRANCE)

La copie de la disquette n'est pas autorisée sans accord.

