

Loi de variation du pH d'un sol acide après apport de particules calcaires de caractéristiques différentes

Ph. BUSSIÈRES

*Station d'Agronomie I.N.R.A.,
Rue de Stang-Vihan 29000 Quimper*

Résumé

Après avoir analysé les différents facteurs susceptibles d'agir sur la variation du pH d'un sol acide ayant reçu des amendements calcaires biodétritiques d'origine marine, cette variation du pH du sol est reliée au bilan du calcium, à son incidence sur le pH et à la cinétique de la dissolution des particules calcaires. On suppose celle-ci dépendre seulement de la surface des particules.

Les augmentations calculées du pH s'accordent avec les augmentations observées dans des dispositifs en pots et en case lysimétrique.

L'approche proposée peut aider à mieux raisonner le choix des doses, de la fréquence des apports et des caractéristiques des amendements calcaires. On note, par exemple, que des particules de forme plate, libérant vraisemblablement le calcium avec une vitesse constante au cours du temps, sont les plus aptes à compenser les pertes de calcium.

Introduction

On peut distinguer deux grands types d'utilisation des amendements calcaires. L'un a pour objectif d'améliorer les propriétés structurales des sols peu stables en raison des actions de climats et de techniques de culture sur une texture peu favorable. Des apports de calcium accroissent, en effet, la floculation et l'agrégation des éléments du sol en augmentant la perméabilité. Ces modifications ne sont toutefois sensibles que s'il en résulte une valeur suffisamment élevée du pH, de l'ordre de 7,5 à 8,0. Si le pH obtenu n'est voisin que de 7, la stabilité structurale peut, en effet, être inférieure à celle du même sol plus acide.

L'autre vise à améliorer les conditions chimiques d'alimentation minérale des cultures. L'augmentation de la quantité de calcium dans le sol s'accompagne, en effet, d'une diminution de l'assimilabilité d'éléments présents en trop grande quantité tels que Al et Mn. Celle de nombreux autres éléments est accrue (P, K, Ca, Mg, Mo). Parallèlement l'activité des bactéries du cycle de l'azote est favorisée. Finalement, le rendement des cultures est amélioré et la composition minérale modifiée dans un sens favorable, notamment dans le cas des fourrages. Cela n'est toutefois plus vrai lorsque le pH continue à s'élever. Certains éléments utiles (Mn, Zn, B) deviennent insuffisamment assimilables et des carences apparaissent.

Dans les sols acides de Bretagne, considérés ici, ce sont surtout ces conditions d'alimentation minérale qui semblent être prépondérantes. Il est alors préférable de limiter le pH du sol en deçà des seuils supérieurs de carences. Les travaux menés à la Station d'Agronomie de Quimper ont ainsi défini pour ces sols, un intervalle de pH optimum compris entre 6,0 et 6,5 (Coppenet, 1957).

Pour amener une terre acide dans un tel intervalle assez étroit de pH, ou pour l'y maintenir en dépit des pertes de calcium, il convient de bien maîtriser l'emploi des amendements calcaires. Dans ce but et pour mieux comprendre les variations à long terme du pH des sols, nous avons cherché à préciser, de façon quantitative et dynamique, certains effets des caractéristiques d'amendements calcaires.

Pour cela, nous avons disposé d'essais portant sur des sables calcaires biodétritiques marins récemment découverts par le Centre National pour l'Exploitation des Océans. Nous avons utilisé aussi des résultats d'une case lysimétrique du dispositif de la Station d'Agronomie de Quimper, ayant reçu un apport de maërl il y a plus de vingt ans (Coppenet, 1969 et résultats non publiés).

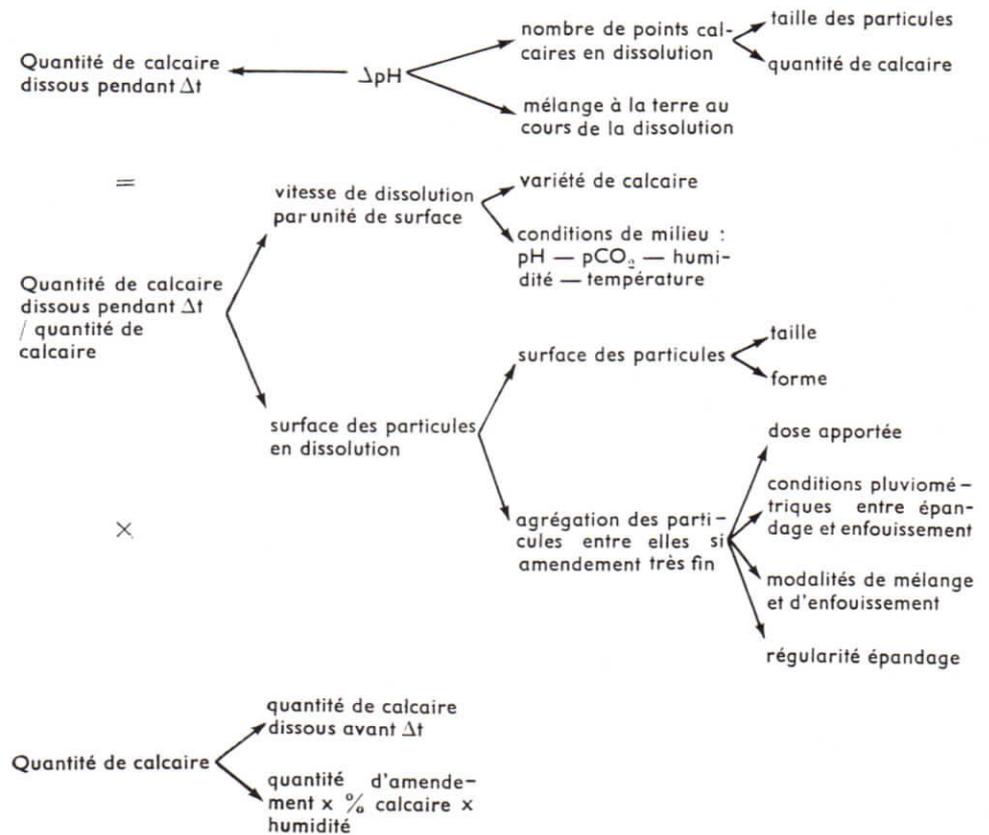


FIG. 1. — Relations dont paraissent dépendre la dissolution d'amendements calcaires et la variation consécutive du pH du sol.

Connections on which dissolution of limestones and variation consécutive of pH of soil seem to depend.

Matériel et méthodes

1. — Les principaux facteurs susceptibles d'agir sur l'efficacité d'un amendement calcaire dans le sol

La figure 1 rassemble les actions des principaux facteurs susceptibles d'agir sur la dissolution d'un amendement calcaire et l'augmentation consécutive du pH du sol.

Différents travaux ont, en effet, mis l'accent sur l'importance de la granulométrie et de la dureté des particules d'amendements calcaires quant à leur vitesse de dissolution. Certains les ont reliés à des résultats de tests de dissolution, soit en solution d'acide tartrique (Houdaille et Semichon, 1894 cité par Demolon, 1932), soit en solution d'acide acétique (Morgan et Salter, 1923), soit en solution carbonique ou d'oxalate d'ammonium (Lenglen et Durier, 1930 ; Drouineau, 1942 ; Boischoit et Hébert, 1947 ; Barbier et Mauvisseau, 1950 ; Thomas et Gross, 1952). D'autres travaux ont été centrés sur leurs effets dans le sol, en pots de terre ou en parcelles, comparés éventuellement aux résultats de ces tests (Brioux, 1930 ; Meyer et Volk, 1952 ; Liwerant, 1953 ; Coppenet, 1957). Des observations personnelles nous donnent à penser, par ailleurs, qu'un calcaire très fin (inférieur à 200 μ), enfoui à forte dose après une pluie postérieure à l'épandage, peut former des agrégats calcaires assez durables dans le sol. L'efficacité du calcium dissous dans le sol sur le pH est apparue liée au degré d'homogénéité de sa répartition, donc à la granulométrie des particules calcaires dont il est issu (Chaminade, 1933). Nous pensons convenable d'en déduire que cette efficacité peut alors être liée aussi à la fréquence des mélanges des particules calcaires à la terre au cours de leur dissolution.

Dans cet ensemble de facteurs jouant sur l'efficacité d'un amendement calcaire, nous avons analysé, plus particulièrement, l'influence des caractéristiques des particules de calcaire.

2. — Utilisation d'un modèle lorsque seules varient les caractéristiques des particules calcaires

On peut établir le modèle ci-dessous pour décrire l'action des particules calcaires sur le sol lorsque seules varient leurs caractéristiques. Il fait intervenir :

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

a) Bilan du calcium.

La quantité de calcium à l'état échangeable à un temps t après un apport de calcaire à t_0 peut s'écrire :

$$\text{Ca éch}_t = \text{Ca éch}_{t_0} + \text{Ca apporté}_{t_0} - \text{Ca restant sous forme calcaire}_t - \text{Ca drainé}_{t_0 \text{ à } t} - \text{Ca exporté}_{t_0 \text{ à } t}. \quad (1)$$

Rapportée à la couche de terre arable (2 500 t/ha) la quantité de calcium échangeable d'un sol granitique de Bretagne varie de 1 000 kg/ha (terre abandonnée) à

5 000 kg/ha (terre bien cultivée). 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 aussi inclus le calcium contenu sous des formes plus ou moins libres dans certains engrais et dans les fumures organiques en provenance de l'extérieur.

b) *Cinétique de la dissolution des particules calcaires.*

Il s'agit d'évaluer la quantité de calcaire Q , restant sous forme de particules au temps t .

Nous avons émis l'hypothèse que la quantité de calcaire dissoute par unité de temps à partir des particules calcaires est seulement proportionnelle à leur surface.

Soit Q la masse de n particules de masse q , de surface s , de volume v , au temps t (et Q_0, q_0, s_0, v_0 , ces mêmes grandeurs au temps initial t_0 , moment auquel les particules sont incorporées au sol). Alors :

$$dq = -k \cdot s \cdot dt \quad \text{et} \quad dQ = -n \cdot k \cdot s \cdot dt$$

où k est une constante positive égale à la quantité de calcaire dissoute par unité de surface et de temps.

Selon la forme des particules, cette relation a pour solution (voir annexe) :

$Q = Q_0 \left(1 - \frac{2kt}{h_0 \rho}\right)$, si les particules ont deux surfaces planes, parallèles et grandes par rapport à l'épaisseur initiale h_0 (on néglige donc les autres surfaces).

$Q = Q_0 \left(1 - \frac{kt}{r_0 \rho}\right)^2$, si les particules sont des cylindres allongés dont la surface des sections de rayon initial r_0 est négligeable devant la surface cylindrique.

$Q = Q_0 \left(1 - \frac{kt}{r_0 \rho}\right)^3$, si les particules sont des sphères de rayon r_0 . ρ est la masse volumique du matériau. 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 $\frac{h_0 \rho}{2k}$ ou $\frac{r_0 \rho}{k}$.

Nous avons constaté que Swartzendruber et Barber (1965) ont modélisé de cette dernière façon la cinétique de dissolution de particules calcaires sphériques de même taille.

Si l'on considère 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 $a_1 Q_0/100$ ont pour rayon initial r_{01} , $a_2 Q_0/100$ ont pour rayon initial r_{02}, \dots , on peut écrire :

$$Q = Q_0 \sum_{i=1}^{i=m} \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_{0i} \rho}\right)^2 \quad (2)$$

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

Le rapport Ca/CaCO_3 étant égal à 0,40, la quantité de calcium restante au temps t est donc $0,40 \times Q$.

On peut remarquer que les dimensions d'une particule ne définissent qu'une surface apparente, fonction de l'échelle d'observation. Si celle-ci ne correspond pas à

l'échelle des phénomènes, les relations ci-dessus ne sont pas modifiées si, pendant toute la réaction, la surface vraie réagissante et la surface apparente restent dans le même rapport b . On peut en effet, alors, écrire :

$$dq = -k_{\text{vrai}} \cdot s_{\text{vraie}} \cdot dt$$

ou :

$$dq = -k_{\text{vrai}} \cdot b \cdot s_{\text{apparente}} \cdot dt = -k_{\text{apparent}} \cdot s_{\text{apparente}} \cdot dt$$

On observe (fig. 2) que les courbes S et C, représentatives des variations de Q dans les cas de particules sphériques et de particules cylindriques de même rayon initial r_0 , sont très proches, par rapport à l'écart existant entre celles de particules de même forme dont les rayons sont dans le rapport 0,5 (C et C'' par exemple). Les droites P et P' représentent les cas de particules plates de hauteur h_0 , égale à $2r_0$ et r_0 . Elles montrent que, si l'on assimile des particules plates de hauteur h_0 , comprise entre r_0 et $2r_0$, à des particules cylindriques de rayon r_0 , on approche assez bien la cinétique vraie, surtout en début de réaction.

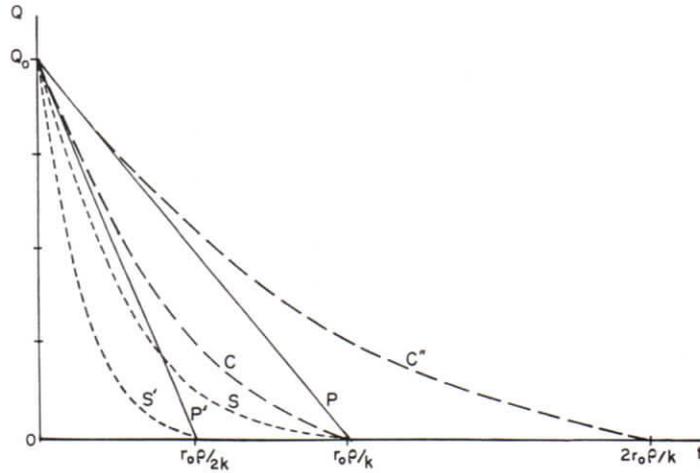


FIG. 2. — Courbes représentatives des variations de la quantité de calcaire restante (Q) en fonction du temps (t).

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

Representative curves of variations of residual quantity of limestone (Q) with time (t).

- C and C'' : cylindric particles with initial rays r_0 and $2r_0$.
- S and S' : spheric particles with initial rays r_0 and $r_0/2$.
- P and P' : plate particles with initial thickness $2r_0$ and r_0 .

c) Incidence du calcium échangeable sur le pH du sol.

Pour un sol donné, toutes autres choses égales, le pH est déterminé par la concentration du calcium retenu par le sol et contenu dans la solution du sol, c'est-à-dire la concentration en calcium mesurée par dosage du calcium échangeable.

Nous avons déterminé empiriquement la liaison existant, pour le sol mis en expérience, entre le pH et le calcium échangeable (2 h d'agitation dans de l'acétate d'ammonium molaire). Pour cela, nous avons opéré sur cette terre ayant reçu, plusieurs mois

auparavant, et à deux doses, différents calcaires dissous lors de la mesure (les mois suivants le pH de la terre n'augmente plus). Ce dernier point est important, car en présence de particules de ces calcaires, la mesure du calcium échangeable dissout du calcaire de façon non négligeable. En effet, les mesures du calcium échangeable de la terre expérimentée, immédiatement après apports de 9,13 meq Ca sous forme de particules plus ou moins fines, obtenues par concassage de la fraction 1,25-2,50 mm d'un des calcaires testés, sont les suivantes :

terre témoin	1,07 meq Ca/100 g
terre + fraction 1-1,25 mm	5,11 meq Ca/100 g
terre + fraction 0,500-0,630	6,45 meq Ca/100 g
terre + fraction 0,200-0,315	7,90 meq Ca/100 g

Par contre, l'extraction du calcium échangeable par la méthode utilisée peut être incomplète.

Nous avons comparé la relation ainsi obtenue à celle observée sur cette même terre, entre le pH et la quantité de calcium apportée, à différentes doses, sous forme de solution aqueuse de chaux.

A partir de la relation expérimentale du type $\text{pH} = E(\text{Ca éch.})$, valable dans la gamme des valeurs expérimentées, nous pouvons écrire qu'une variation de la quantité de calcium échangeable s'accompagne d'une variation de pH :

$$\begin{aligned} \Delta\text{pH} &= E(\text{Ca éch.}_t) - E(\text{Ca éch.}_0) \\ \text{ou} \quad \Delta\text{pH} &= E(\text{Ca éch.}_t) - \text{pH}_0. \end{aligned} \quad (3)$$

d) *Expression de la variation du pH.*

Les relations (1), (2) et (3) 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 $t = 0$ est au temps t :

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

Dans le cas où la relation $\text{pH} = E(\text{Ca éch.})$ peut être considérée comme linéaire, on obtient :

$$\Delta\text{pH} = 0,4 \beta Q_0 - 0,4 \beta Q_0 \sum_{i=1}^{i=m} \frac{a_i}{100} \left(1 - \frac{kt}{r_0 \rho} \right)^2 - \beta \text{Ca drainé} - \beta \text{Ca exp.} \quad (4)$$

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

Il est à remarquer que l'on suppose implicitement la relation (3) vraie dans le cas de variation négative du calcium échangeable (drainage notamment).

3. — Les amendements calcaires étudiés

Ce sont trente-deux échantillons de sédiments biodétritiques calcaires accumulés en bancs sur les fonds marins au large de la Bretagne (bancs d'Ar Men, Four, Gorgegou et Ouessant) et prospectés par le Centre National pour l'Exploitation des Océans.

TABLEAU 1
 Caractéristiques des échantillons calcaires (< 5 mm)
 Characteristics of limestone samples (< 5 mm)

N° Echantillon	p. 100 calcaire	Granulométries (p. 100) — Fractions (mm)				Granulométries indiquées par le C.N.E.X.O.		Densité apparente conventionnelle	Solubilité carbonique
		0,160-0,315	0,315-0,500	0,500-1,000	1,000-5,000	< 0,315	> 1,000		
A 147	85	5,4	24,1	52,8	17,8	7,1	15,2	1,10	14,0
A 150	89	9,0	30,9	47,9	12,7	14,6	10,0	1,00	15,0
A 151	87	4,5	24,1	52,7	18,8	5,6	19,2	1,12	11,0
A 152	84	3,6	21,5	57,0	17,5	5,1	17,2	1,20	8,5
A 156	89	5,4	25,5	53,3	15,7	6,3	21,2	1,03	11,5
A 157	88	2,9	19,9	51,0	26,3	6,1	21,2	1,06	11,0
A 160	92	0,0	0,2	16,0	83,6	0,8	63,2	0,92	5,0
A 161	92	0,0	5,1	29,7	65,6	2,1	66,2	0,80	9,5
F 105	89	1,7	19,6	56,5	22,4	2,2	29,3	0,87	11,5
F 109	89	19,0	37,0	37,5	6,3	19,3	11,1	0,75	18,5
F 110	88	1,5	16,8	61,0	20,5	2,2	33,3	0,85	12,0
F 111	86	4,7	25,6	46,7	22,8	6,3	27,8	0,83	15,0
F 113	90	2,8	18,1	47,5	31,8	5,0	37,5	0,74	15,5
F 118	85	0,4	14,9	68,5	16,4	1,6	24,0	0,91	12,0
F 122	87	3,5	17,6	47,2	30,8	4,6	39,3	0,96	10,0
F 128	90	0,6	10,0	40,5	48,5	3,3	49,5	0,58	14,5
G 8	80	12,9	11,0	10,7	60,4	77,9	2,0	1,16	11,5
G 9	88	34,2	17,4	26,1	22,4	30,0	34,0	0,98	15,5
G 19	82	22,9	38,6	28,1	10,3	12,7	21,6	0,99	16,5
G 210	70	2,9	14,4	56,9	25,8	4,1	26,0	1,26	11,0
G 212	72	5,0	27,4	37,0	30,6	5,8	40,5	1,18	10,0
G 214	84	16,2	20,0	23,7	39,9	18,4	44,7	0,99	13,0
G 216	66	44,6	45,2	9,7	0,3	32,7	2,0	1,14	18,0
G 219	88	0,0	0,0	2,1	97,8	4,4	80,9	0,99	4,0
O 180	84	0,2	8,1	52,5	39,2	1,0	52,5	0,87	11,5
O 181	81	0,4	17,4	64,6	18,1	0,7	28,0	0,91	11,0
O 186	85	0,0	0,0	16,1	83,5	0,3	76,3	0,97	5,5
O 187	86	0,0	5,0	20,1	74,7	0,8	72,2	0,94	6,5
O 192	93	0,0	9,4	67,1	23,4	1,0	46,0	0,72	13,0
O 194	89	0,0	2,0	21,3	76,5	0,3	71,2	0,93	6,0
O 195	90	0,0	0,6	27,7	72,5	0,4	78,3	0,80	6,5
O 196	86	0,0	8,8	63,0	28,0	0,3	33,3	0,98	8,5

Les particules calcaires sont, pour la plus grande partie, des débris de Bryozoaires *Cellaria* — en bâtonnets — ou de *Crisiidae* — à forme encroûtante —, des coquilles de Mollusques et des plaques de Balanes. La partie non calcaire est siliceuse.

Le tableau 1 indique pour ces échantillons la teneur en calcaire de la partie inférieure à 5 mm qui a été seule étudiée. La variabilité du rapport $MgCO_3$ /carbonates, qui pourrait être un indice de différences de variété cristalline, est assez faible (3 à 5 p. 100 pour vingt-six échantillons).

La granulométrie, très variable (tabl. 1), a été obtenue à l'aide d'une série de tamis de 10 cm de diamètre, sur les échantillons-doses mis en essai (50 g environ). On a pu constater que les particules en bâtonnets passaient à travers les mailles carrées des tamis un peu supérieures à leur diamètre. Les granulométries ainsi obtenues sont proches de celles effectuées par le CNEXO. Il n'y a quasiment pas de particules inférieures à 0,160 mm. D'après quelques échantillons, dont ceux les moins riches en calcaire, la teneur en calcaire est plus faible dans les fractions les plus fines (tabl. 2).

TABLEAU 2

Teneurs en calcaire de différentes fractions granulométriques de quelques échantillons (* fractions 1-0,5 mm)
Calcareous contents of various particle-size fractions of some limestones samples

N ^o Echantillon	Fraction (mm)				
	2,500-1,250	1,000-0,630	0,500-0,315	0,315-0,200	< 0,200
A 152	93 p. 100	84	77	71	—
F 118	92	89	77	72	—
F 128	92	86	86	80	83
G 9	91	91	83	80	59
G 216	—	—	78	54	38
G 210	88	73 *	59	—	—
G 212	80	77 *	65	—	—
O 181	97	88 *	65	—	—

La densité apparente des échantillons remaniés au laboratoire a été mesurée pour disposer d'une grandeur qui puisse être liée aux proportions des divers types de particules. Cette grandeur conventionnelle dépend aussi des caractéristiques de la granulométrie et de la densité de chaque particule.

L'épaisseur des particules de plusieurs fractions granulométriques d'échantillons paraissant constitués surtout de particules plates a été estimée en dénombrant les particules de sous échantillons pesés et en les assimilant à des cylindres courts d'épaisseur h_0 , de masse volumique 2,7 et de diamètre $2\bar{r}$, moyenne arithmétique des limites de fraction. On constate (tabl. 3) que les particules des fractions granulométriques fines ont une épaisseur proche du rayon moyen \bar{r} , ce qui signifie que la courbe de leur dissolution s'apparente à la courbe P' de la figure 2.

La solubilité carbonique (pourcentage de calcaire dissous après 2 h d'agitation dans une solution saturée de gaz carbonique) a été mesurée sur la fraction brute 0-5 mm (tabl. 1). La corrélation entre les résultats de deux séries de mesures est de 0,91 ($r_{0,001} = 0,55$).

TABLEAU 3

Estimation de l'épaisseur de particules de différentes fractions granulométriques d'échantillons composés principalement de particules plates

Estimation of thickness of particles from various particle-size fractions of samples constituted chiefly of plate particles

Fraction mm	Rayon moyen mm	Echantillon		
		A 152	G 210	O 187
2,500-5,000	1,88	0,68 (136)	0,58 (60)	0,76 (310)
1,000-2,500	0,88	(¹) 0,64 (324)	0,48 (210)	0,75 (400)
0,500-1,000	0,38	(²) 0,51 (510)	0,58 (140)	0,49 (600)
0,315-0,500	0,21	0,29 (620)	—	—

(¹) Fraction 1,25-2,50 mm de rayon moyen 0,94.
 (²) Fraction 0,63-1,00 mm de rayon moyen 0,41.
 Entre parenthèses = nombre de particules comptées.
 (¹) Fraction 1,25-2,50 mm, mean ray 0,94 mm.
 (²) Fraction 0,63-1,00 mm, mean ray 0,41 mm.
 In a parenthesis : number of counted particles.

En case lysimétrique, le calcaire employé est du maërl, squelette calcifié de l'algue *Lithotamnium calcareum*, dont les particules sont plus ou moins ramifiées. La granulométrie est difficile à estimer. Nous avons admis que les particules pouvaient s'assimiler à des cylindres de poids distribué normalement par rapport à leur diamètre, et de telle façon que 10 p. 100 du poids soient inférieurs à 1 mm ou supérieurs à 10 mm. Il s'en déduit que le maërl employé pouvait être constitué au moment de l'apport de 33 p. 100 de particules comprises entre 0 et 4,3 mm, 33 p. 100 comprises entre 4,3 et 6,7 mm et 33 p. 100 comprises entre 6,7 et 11 mm. A ces fractions correspondent les rayons moyens de 1,08-2,75 et 4,42 mm.

4. — Description des expériences

a) Essai en pots.

L'équivalent de 40 g de CaCO₃ 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)	11
argile (< 2 μ)	18 p. 100	calcium échangeable	1,1
limons (2 à 50 μ)	39 p. 100	magnésium échangeable	0,33
sables (50 μ à 2 mm)	43 p. 100	potassium échangeable	0,36
humidité équivalente	25 p. 100	sodium échangeable	0,14
P ₂ O 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 sèche à 105 °C, correspond à 5 400 kg CaO pour 2 500 t de terre sèche à l'ha.

Ces pots n'ont pas été cultivés. Ils ont été placés à l'extérieur sur des supports permettant de recueillir les eaux drainées, de connaître leur volume et leur teneur en calcium. 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, 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) ; dans certains cas, les Ca, Mg, K et Na échangeables extraits par une solution d'acétate d'ammonium molaire (2 h d'agitation).

Deux pots témoins non amendés ont été conduits dans les mêmes conditions, ainsi que des pots ayant reçu un même calcaire terrestre à différentes finesses (80 p. 100 inférieurs à 80 μ ou à 315 μ 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 reçus certains des échantillons calcaires testés 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.

b) *Données obtenues en case lysimétrique.*

Il s'agit de la case lysimétrique N° IV du dispositif de Quimper, contenant, depuis 1954, une terre acide amendée avec l'équivalent de 15 t CaO par ha sous forme de maërl brut à 90 p. 100 de calcaire.

Les principales caractéristiques de la terre à cette date 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

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 est assuré par bêchage à 25 cm de profondeur (profondeur travaillée et longueur du fer de bêche).

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. 4a et 4b).

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

TABLEAU 4a

Bilan du calcium dans la case lysimétrique N° IV de Quimper.
 Les termes du bilan sont à rapprocher de la quantité de calcium apportée à la case
 (3 473 g CaO, dont 2 923 sous forme de maërl et 550 sous forme de scories)
 et au fait qu'en 1976 sont encore observées des particules de maërl

Balance-sheet of calcium in Quimper lysimeter N° IV.
 Elements of balance-sheet are to compare with added quantity of calcium into lysimeter
 (3 473 g CaO, 2 923 g of which by maërl and 550 by scories)
 and with the fact that, in 1976, maërl particles are still observed

Quantités de calcium (g CaO)	1954-1976	1954-1965		1965-1976	
		totale	moyenne annuelle	totale	moyenne annuelle
Retenue sous forme échangeable dans 0-80 cm	(1 601)				
Retenue sous forme échangeable dans 0-25 cm	1 219				
Retenue sous forme échangeable sous 0-25 cm	382		17,4		17,4
Drainée sous 0-80 cm	1 262	677	56,4	585	58,5
Exportée par les cultures	202	72	6,0	130	13,0
Totale perdue par 0-25 cm			79,8		88,9
Totale perdue annuellement par la cou- che 0-25 cm (meq Ca/100 g terre fine) ..			0,61		0,68
Totale retenue sous forme échangeable, drainée ou exportée	3 065				

TABLEAU 4b

Variations du calcium échangeable dans les différents horizons de la case lysimétrique N° IV de Quimper
Exchangeable calcium variations into the various layers of Quimper lysimeter N° IV

Horizons	0-20 cm	20-45 cm	45-65 cm	65-80 cm	Total
CaO p. 1 000 éch. en 1976	3,1	1,54	0,385	0,322	
CaO p. 1 000 éch. en 1954	0,5	0,40 ⁽¹⁾	0,250 ⁽²⁾	0,180 ⁽³⁾	
Variation CaO p. 1 000 éch.	2,6	1,14	0,135	0,142	
Kg terre fine ⁽⁴⁾	375	469	375	281	
G. CaO éch.	975	535	51	40	(1 601)

⁽¹⁾ Horizon 20-40 cm ;
⁽²⁾ horizon 40-60 cm ;
⁽³⁾ horizon 60-80 cm ;
⁽⁴⁾ la densité apparente est estimée à 1,25.

Résultats et discussion

En fonction de l'analyse de la figure 1, nous pouvons émettre l'hypothèse que les différences d'augmentation du pH à une même date, observées en pots, résultent de différences de dissolution des particules calcaires liées aux facteurs de surface et de dureté des particules.

En effet, l'interaction possible du nombre de particules sur l'incidence du calcium dissous sur le pH, est vraisemblablement faible car les mélanges ont été fréquents, au moins après le troisième mois. Il en est sans doute de même pour la case lysimétrique, travaillée une à deux fois par an, ce qui, en regard de la grosseur des particules apportées, peut être considéré comme fréquent.

La relation (4) dégagée ci-dessus est donc testée à l'aide des résultats de ces deux expériences.

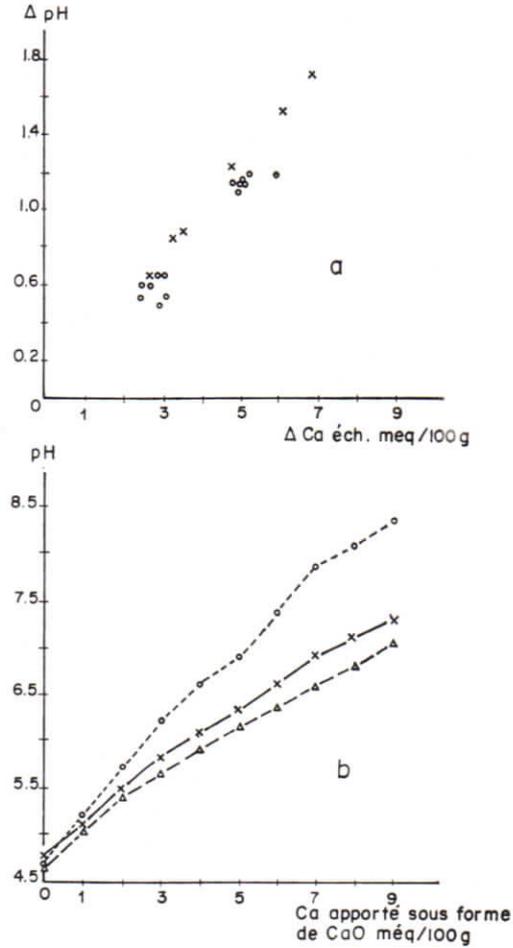


FIG. 3a. — Augmentations du pH et du calcium échangeable après apports de calcaire.

- pots 1974 ;
- × pots 1976 ayant reçu des calcaires terrestres.

Augmentations of pH and exchangeable calcium after additions of limestone.

FIG. 3b. — Augmentations du pH après apports de calcium sous forme CaO.

- - - - - - mesure après 2 h,
- × - - - - - mesure après 19 h,
- △ - - - - - mesure après 26 h (après 42 h la courbe reste confondue avec celle-ci).

Augmentations of pH after additions of calcium with CaO.

1. — Essai en pots

La régression du pH avec le calcium échangeable de la terre des pots mis en essai en 1974 et des pots ayant reçu des calcaires terrestres en 1976, observés au 30-11-76, soit 29 et 10 mois après l'apport, est approximativement linéaire (fig. 3a). Le coefficient angulaire β est égal, en imposant à la régression de passer par (0,0), à 0,244 unité pH/meq Ca/100 g. A ces dates ces calcaires sont entièrement dissous car on n'observe pas ultérieurement d'augmentation du pH. D'ailleurs sur cette même terre, la régression observée entre le pH et la quantité de calcium, devenu sans doute échangeable, apporté sous forme de chaux indique un coefficient angulaire plus élevé, qui diminue avec le temps pour se stabiliser à 0,275 unité pH/meq Ca/100 g (fig. 3b).

Nous avons retenu pour β la valeur 0,24.

A l'aide de celle-ci, les quantités de calcium drainées sont transformées en unité pH soit β Ca drainé. (Le tableau 5 indique seulement la valeur moyenne observée.)

TABLEAU 5

Valeurs moyennes de β Ca drainé et de Δ pH + β Ca drainé observées à la fin de différentes périodes, pour l'ensemble des traitements et pour les traitements témoins

Mean values of observed β Ca leached and observed Δ pH + β Ca leached at various periods for all treatments and control

Périodes	β Ca drainé traitements	β Ca drainé témoins	Δ pH + β Ca drainé 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

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

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

En se référant ainsi à un traitement témoin on élimine vraisemblablement les variations « saisonnières » du pH. Les données du tableau 6 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 (tabl. 5) :

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

Ces valeurs observées vont être comparées aux valeurs calculées selon (4). En effet, compte tenu des caractéristiques des calcaires expérimentés et des remarques concernant la dissolution des différentes formes de particules, nous assimilons les

TABLEAU 6

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. Les parcelles 4, 5 et 6 l'ont été en 1977
Mean values and coefficient of variation of pH in samples of soil from the same field at various dates

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

particules à des cylindres allongés. La relation (4) s'écrit dans le cas de quatre fractions granulométriques et en absence d'exportation de calcium par les cultures :

$$\Delta \text{pH} + \beta \text{Ca dr.} = \frac{0,4 \beta Q_0}{100} \left[100 - a_1 - a_2 - a_3 - a_4 + \frac{2 kt}{\rho} \left(\frac{a_1}{r_{01}} + \frac{a_2}{r_{02}} + \frac{a_3}{r_{03}} + \frac{a_4}{r_{04}} \right) - \frac{k^2 t^2}{\rho^2} \left(\frac{a_1}{r_{01}^2} + \frac{a_2}{r_{02}^2} + \frac{a_3}{r_{03}^2} + \frac{a_4}{r_{04}^2} \right) \right]$$

avec $a_i = 0$ si $t \geq \frac{r_{0i} \rho}{k}$, a_1, a_2, a_3, a_4 , étant respectivement les pourcentages, 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 néglige le fait que les fractions les plus fines sont un peu moins riches en calcaires. Les autres valeurs numériques sont :

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

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

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

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

est telle que b et c ne sont pas significativement différents de 1 et 0.

N'ayant pas d'information sur les différences éventuelles de k (vitesse de dissolution par unité de surface estimée par la granulométrie) des trente-deux échantillons calcaires, nous donnons à k la valeur moyenne, correspondant, pour une période donnée, au point moyen tel que :

$$\frac{1}{32} \sum_1^{32} (\Delta \text{pH} + \beta \text{Ca dr.})_{\text{obs.}} = \frac{0,4 \beta Q_0}{32 \times 100} \times$$

$$\times \left[32 \times 100 - \sum_1^{32} \sum a_i + \frac{2 kt}{\rho} \sum_1^{32} \sum \frac{a_i}{r_{0i}} - \frac{k^2 t^2}{\rho^2} \sum_1^{32} \sum \frac{a_i}{r_{0i}^2} \right]$$

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

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 Ca drainé est inférieur à ΔpH . Or elle passe par un maximum.

Elle n'a de sens de plus que si k est inférieur à $\frac{r_{01} \rho}{t}$ mais supérieur à $\frac{r_0 \rho}{t}$, 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

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

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 $\frac{0,119 \times 2,7}{0,076} = 4,2$ mois. Le tableau 7 montre la participation respective de chacune des fractions à la quantité de calcaire dissoute de la somme des échantillons.

TABLEAU 7

Participation de chaque fraction granulométrique à la quantité de calcaire dissoute aux différentes dates d'observation sur l'ensemble des échantillons

Participation of every particule-size fraction into the quantity of dissolved limestone at various dates for all the samples

t (mois)		1	2	3	4	6	8	10	13
K		0,076	0,076	0,068	0,049	0,040	0,040	0,042	0,050
p. 100 théorique de calcaire dissous dans chaque fraction granulométrique :	r_{01}								
	0,119	41,7	72,6	86,7	84,8	93,6	100	100	100
	0,204	25,7	47,8	60,4	58,5	68,2	82,4	94,4	100
soit $P = \left[1 - \left(1 - \frac{kt}{r_{01} \rho} \right)^2 \right] \times 100$	0,375	14,4	27,9	36,2	35,0	41,8	53,2	65,8	87,2
	1,500	3,7	7,4	9,8	9,4	11,5	15,2	19,7	29,5
p. 100 théorique de calcaire dissous issu de chacune des fractions rapporté à l'ensemble des échantillons dont elles constituent a_i p. 100 (soit $a_i P$)	a_i								
	6,6 p. 100	2,8	4,8	5,7	5,6	6,2	6,6	6,6	6,6
	16,7 p. 100	4,3	8,0	10,1	9,8	11,4	13,8	15,8	16,7
	40,3 p. 100	5,8	11,3	14,6	14,1	16,8	21,4	26,5	35,1
	36,2 p. 100	1,3	2,7	3,6	3,4	4,2	5,5	7,1	10,7
p. 100 théorique de calcaire dissous issu de toutes les fractions rapporté à l'ensemble des échantillons (soit 100 c)		14,2	26,8	34,0	32,9	38,6	47,3	56,0	69,1
$C \times 0,4 \beta Q_0 \times n = \sum_{i=1}^{32} (\Delta pH + \beta Ca \text{ drainé})_{obs.}$		9,95	18,65	23,77	22,83	26,88	33,15	38,70	48,75
n = 32 échantillons ou 31 (période 0-10 mois)									

Pour chacun des échantillons et pour cette période 0-1 mois, on calcule avec $k = 0,076$, suivant la relation (4) les valeurs $(\Delta pH + \beta Ca \text{ dr.})$ 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. 8 et fig. 4a).

TABLEAU 8

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

Pot experiment : observed values compared with calculated values of augmentations of pH at various dates

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 ⁽¹⁾ . . .	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 ⁽²⁾ . . .	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) ⁽¹⁾	-0,43	-0,63	-0,78	-0,82	-0,79	-0,79	-0,61	-0,52

⁽¹⁾ Significatif au seuil 0,001 si supérieur à 0,55 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.

⁽²⁾ Ce rapport est significativement (0,05) différent de 1 s'il est supérieur à 1,84.

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. 8 et fig. 4b et 4c).

On observe une corrélation négative très hautement significative ($r = -0,80$, pour plusieurs périodes, alors qu'au seuil 0,001, $|r| = 0,55$) entre les écarts des valeurs calculées aux valeurs observées et la densité apparente des échantillons remaniés (fig. 4d). Il est possible qu'aux faibles densités correspondent des échantillons riches en particules de bryozoaires et que la surface de ce type de particule, à structure cellulaire, soit sous-estimée lorsque ne sont considérées que leurs dimensions granulométriques. Mais des différences de forme de particules et de variétés cristallines pourraient aussi intervenir. On peut d'ailleurs calculer k pour chaque échantillon à partir de (4), de ses caractéristiques granulométriques et des valeurs observées de $\Delta pH + \beta Ca$ drainé à 8 mois, par exemple. Dans le tableau 9, k est ainsi estimé en comparant les valeurs observées à 8 mois à celles calculées pour différents k arbitraires. En se basant

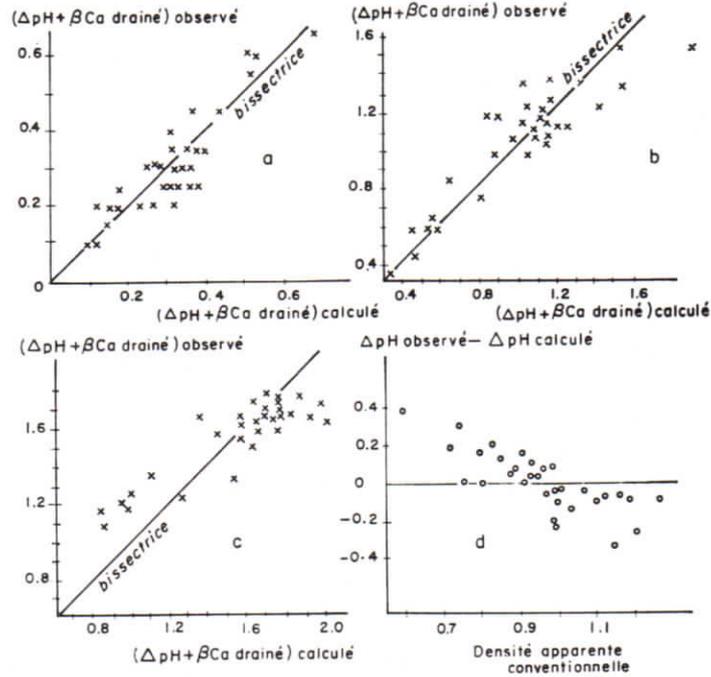


FIG. 4. — Régression des valeurs observées et des valeurs calculées selon (4) de $(\Delta pH + \beta Ca \text{ drainé})$, 1 mois (fig. 4a), 8 mois (fig. 4b) ou 13 mois (fig. 4c) après apport des différents échantillons calcaires.

— Etude des écarts des valeurs observées aux valeurs calculées et de la densité apparente des échantillons calcaires — période 0-8 mois — (fig. 4d).

Regression of observed values and calculated values according to (4) of $(\Delta pH + \beta Ca \text{ leached})$,

1 month (fig. 4a), 8 months (fig. 4b) and 13 months (fig. 4c), after addition of limestone samples. — Study of digressions « observed values — calculated values » and conventional apparent density of limestone samples — period 0-8 months — (fig. 4d).

sur les valeurs extrêmes on constate que k est moins variable, pour la gamme des échantillons calcaires étudiée, que la surface initiale des particules estimée par la granulométrie (les particules étant assimilées à des cylindres longs) :

	k	surface initiale pour 100 g
minima	0,025	526 cm^2
maxima	0,070	4 607 cm^2
max./min.	2,8	8,8

La diminution de k à partir du 4^e mois, son augmentation à partir du 10^e puis du 13^e mois, sont à rapprocher des conditions de milieu. En effet, au 4^e mois les pots n'ont reçu ni pluie ni eau d'arrosage, les mois suivants la température a été élevée. Or la solubilité de la calcite diminuerait quand la pression partielle en CO_2 diminue, ce qui aurait lieu en période sèche (Russel, 1915, cité par Crahet, 1967). Elle diminuerait aussi, à pression partielle en CO_2 constante, lorsque la température augmente (Stchouz-

TABLEAU 9

Estimation de K pour chacun des échantillons calcaires mis en pot, sur la période 0-8 mois :
les valeurs ($\Delta \text{pH} + \beta \text{Ca drainé}$) sont calculées pour différents K arbitraires et comparées aux valeurs observées

Estimation of K for every limestone samples in pot, current 0-8 months :
the values ($\Delta \text{pH} + \beta \text{Ca leached}$) are calculated with several arbitrary K and compared with observed values.

$100 - 100 \left(1 - \frac{K_t}{r_{01} p}\right)^2$	K	0,025	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070	$\Delta \text{pH} + \beta \text{Ca dr.}$ observé à 8 mois	Surface initiale $\text{cm}^2/100 \text{ g}$
	K_t	0,200	0,240	0,320	0,400	0,480	0,560		
	r_{01}	85,7	93,6	100	100	100	100		
	0,119	59,4	68,2	82,4	92,5	98,3	100		
	0,204	35,6	41,8	53,2	63,4	72,3	80,0		
	0,375	9,6	11,5	15,2	18,8	22,3	25,7		
	1,500								
$\Delta \text{pH} + \beta \text{Ca drainé}$ calculé	N° Traitement								
	A 147		1,00	1,23				1,13	2 341
	A 150		1,12	1,36				1,33	2 689
	A 151		0,98	1,21				1,13	2 289
	A 152	0,83	0,96	1,19				0,92	2 215
	A 156		1,02	1,26				1,13	2 393
	A 157		0,89	1,11				1,08	2,037
	A 160			0,47		0,57		0,57	733
	A 161			0,66		0,79	0,90	0,82	1 096
	F 105			1,13		1,31		1,18	2 044
	F 109		1,30	1,54				1,54	3 296
	F 110			1,12		1,31		1,23	2 007
	F 111			1,19		1,36	1,51	1,38	2 259
	F 113			1,05		1,22	1,36	1,34	1 926
	F 118			1,13		1,33		1,28	2 000
	F 122			1,05		1,22		1,13	1 941
	F 128			0,83		0,98	1,11	1,22	1 437
	G 8			0,68		0,81		0,72	1 711
	G 9	1,12		1,26		1,44		1,24	3 385
	G 19			1,33		1,56		1,34	3 430
	G 210			0,86		1,08		0,98	1 956
	G 212			0,93		1,14		1,03	2 185
	G 214			0,95		1,13		1,03	2 400
	G 216	1,50		1,68		1,91		1,54	4 607
	G 219			0,27		0,35		0,31	526
	O 180					0,90	1,06	0,98	1 541
	O 181			0,91		1,14		1,13	2 022
	O 186			0,36		0,47		0,41	733
	O 187					0,58	0,69	0,62	948
	O 192					1,04	1,22	1,38	1 785
	O 194					0,54	0,65		874
	O 195		0,45			0,58		0,57	926
O 196			0,99		1,17		1,08	1 704	

koy-Muxart, 1967, cité par F. Gras, 1974). On peut penser également que l'humidité du sol a limité directement les quantités de calcaire solubilisé.

Ces résultats montrent que les fractions les plus grossières ne sont pas encore entièrement dissoutes au 13^e mois, ce qui est en accord avec les observations visuelles faites à cette date sur la terre.

Ils vérifient par contre *a posteriori*, que la plupart des calcaires des pots mis en essai en 1974 et utilisés pour l'estimation de β pouvaient être presque totalement

dissous à 29 mois ($r_0 = \frac{0,050 \times 29}{2,7} = 0,5 \text{ mm}$). Il en est de même des pots contenant des calcaires terrestres très fins en 1976. Cette remarque pour les pots 1974 paraît d'autant plus fondée que les augmentations du pH ont été plus rapides que celles observées avec les mêmes calcaires en 1976.

Sur la période 0-13 mois, on remarque que les augmentations du pH les plus élevées sont inférieures à celles attendues par le calcul. Plusieurs raisons peuvent être invoquées. Il est possible que l'estimation de la surface des particules plates soit en cause, la figure 2 montrant qu'en fin de réaction la courbe P' s'écarte notablement de la courbe C. Le coefficient k pourrait également intervenir : soit en raison d'une diminution du rapport surface apparente/surface vraie en fin de dissolution, soit en raison des modifications chimiques du milieu suite à l'augmentation du calcium dissous. L'estimation du coefficient β pourrait aussi être en cause.

2. — Résultats en case lysimétrique

La figure 5 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.

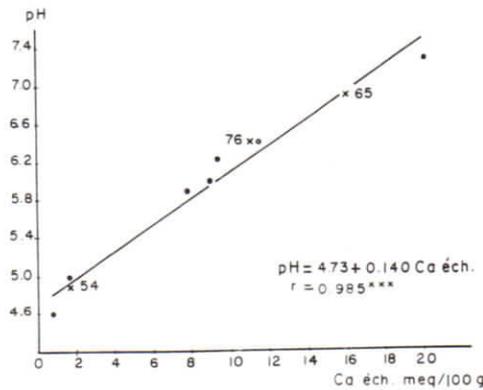


FIG. 5. — pH et calcium échangeable du sol des cases lysimétriques de Quimper. (x case n° IV en 1954, 1965, 1976 ; • autres cases en 1965).
pH and exchangeable calcium of soil of Quimper lysimeters.

La relation (4) peut s'écrire ici, en assimilant les particules de maërl à des cylindres allongés :

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

avec :

$$\begin{aligned} \text{pH}_0 &= 4,9 ; \beta = 0,140 ; 0,4 Q_0 = 22,3 \text{ meq Ca/100 g de terre ;} \\ a_1 &= a_2 = a_3 = 33 \text{ mais } a_i = 0 \text{ si } t \geq r_{0i} \rho/k ; \\ \rho &= 2,7 ; r_{01} = 1,08 \text{ mm ; } r_{02} = 2,75 \text{ mm ; } r_{03} = 4,42 \text{ mm.} \end{aligned}$$

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 6 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. Elle s'accorde bien à la courbe expérimentale. Nous ne pensons pas qu'il convienne pour autant d'en déduire que les facteurs agissant sur la dissolution soient comparables dans leur intensité en pots et dans la case lysimétrique, compte tenu des différences de conditions.

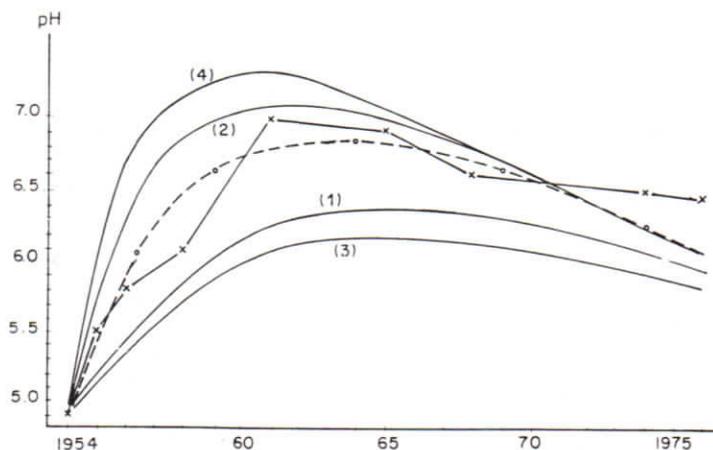


FIG. 6. — Variations expérimentales du pH dans la case lysimétrique n° IV de Quimper au cours des vingt-deux dernières années (x — x).

Courbes calculées avec la vitesse de dissolution du calcaire déterminée en essai en pots ($k = 0,05$) et une granulométrie du calcaire telle que 90 p. 100 des particules soient comprises entre 1 et 10 mm (o - - - o) ou avec cette même granulométrie et $k = 0,03$ (1) ou $k = 0,07$ (2). Courbes calculées avec $k = 0,05$ et une granulométrie telle que 90 p. 100 des particules soient comprises entre 2 et 20 mm (3) ou entre 0,5 et 5 mm (4).

Experimental variations of pH of Quimper lysimeter n° IV during the last twenty-two years (x — x).

Calculated curves with determined dissolution velocity of limestone in pot experiment ($k = 0,05$) and particle — size distribution of limestone so that 90 p. 100 of particles are included between 1 and 10 mm (o - - - o) or with this same particle — size distribution and $k = 0,03$ (1) or $k = 0,07$ (2). Calculated curves with $k = 0,05$ and particles — size distribution so that 90 p. 100 of particles are included between 2 and 20 mm (3) or between 0,5 and 5 mm (4).

Conclusion

Une approche cinétique quantitative de la dissolution des particules d'amendements calcaires rend bien compte des variations du pH consécutives à leur emploi en pots et en case lysimétrique. De ce fait, la granulométrie des amendements apparaît comme un paramètre important.

L'approche précédente doit donc aider aux choix des doses, des types de calcaires, des espacements entre apports. Dans ce but une étude plus approfondie des caractéristiques des courbes de variations du pH lorsque varient les différents paramètres, par des méthodes de calculs automatisés, serait utile. Sous cet aspect, un fait intéressant à souligner se dégage d'emblée : les particules plates libèrent vraisemblablement le calcium avec une vitesse constante au cours du temps, d'où leur intérêt pour les chaulages d'entretien visant à compenser régulièrement les pertes par drainage. C'est d'ailleurs à ce type de particules que s'assimilent les coquilles de Mollusques constituant les « trez » grossiers, les coquilles d'huître et de moules souvent employées en Bretagne.

Cette approche requiert la connaissance de la granulométrie du calcaire et sa vitesse de dissolution. En première approximation on peut évaluer celle-ci par la vitesse moyenne observée en essai avec les calcaires étudiés ($k = 0,05$). Pour un calcaire donné, il semble possible de préciser facilement sa vitesse de dissolution par rapport à cette vitesse moyenne. En effet, la relation (2) se vérifie lorsque la dissolution a lieu en solution carbonique. Nous en développerons par ailleurs les résultats détaillés. Nous avons, sur ce point, constaté que Bondorff (1974), par une approche un peu similaire, obtient en solution d'acétate de sodium, des résultats dans le même sens ; il s'agit toutefois de fractions granulométriques isolées. Il en résulte que, connaissant la solubilité carbonique et la granulométrie d'un calcaire, on pourrait en déduire sa vitesse de dissolution en solution carbonique k_{sc} . Il reste à passer aux conditions naturelles. A cet égard, la constatation expérimentale (conditions des pots et des calcaires étudiés) de la constance du rapport k/k_{sc} indique une voie possible. Il s'agirait de déterminer les principales variables intervenant sur ce rapport, par exemple : humidité, régime hydrique, état chimique du sol.

Enfin, pour améliorer un tel mode de prévision des effets des amendements calcaires, il conviendrait de mieux connaître et hiérarchiser l'importance des autres composants, bien évidemment variables selon les modalités de culture, telles que l'efficacité du calcium dissous sur le pH (coefficient β), l'impact éventuel de l'aggrégation de particules fines entre elles, l'effet du pH sur la quantité de calcium drainé.

Reçu pour publication en janvier 1979.

Remerciements

Nous remercions Messieurs M. Coppenet (Directeur de la Station d'Agronomie de Quimper), J. P. André, J. C. Arvieu, R. Gras (Station d'Agronomie et de Physiologie Végétale, Antibes), C. Juste (Station d'Agronomie, Bordeaux) et A. B. Delmas (Station de Science du Sol, Versailles) qui ont apporté leurs conseils à ce travail.

Nous remercions aussi le Centre National pour l'Exploitation des Océans qui a financé l'étude des échantillons calcaires expérimentés ici, en vue de leur emploi comme amendements calcaires.

Summary

Law ruling pH variations in an acid soil after a supply of limestone particles with different characteristics

The pH variations in an acid soil submitted to a calcareous manure are connected with calcium balance, its action on the pH and with the kinetics of decomposition of the calcareous particles. The latter is supposed to depend only on the particle surface.

The relation is compared with the results obtained by tests in pots and lysimeters which have received different biotrital sea limestones the particles of which have been classed as long cylinders. The observed increases on the pH fit in well the calculated values :

$$\Delta \text{pH} = E [Ca_0 + Ca_1 - Ca_1 \sum a_i / 100 (1 - kt / r_{0i} \rho)^2 - Ca_2 t] - \text{pH}_0$$

with $a_i = 0$ if $t > r_{0i} \rho / k$

in which pH_0 and Ca_0 correspond to the pH and the exchangeable calcium of the soil at time $t = 0$ when the amount of calcium Ca_1 is ploughed in ; Ca_2 is the amount of calcium exported and drained by time unit, a_i and r_{0i} are the percentage and the mean radius (mm) of the granulometric fractions of Ca_1 , ρ is the voluminal mass of the limestone, k is a rate of decomposition of limestone by calcareous surface unit ($\text{mg}/\text{mm}^2/\text{month}$) ; E is the experimental expression linking the soil pH with the exchangeable calcium, it is approximately linear in the studied cases and scales.

This approach may allow a better arguing of the choice of the doses and characteristics of calcareous manure to employ so as to rectify the pH of an acid and to maintain it at a given level. It is noted for example that flat particles which probably release calcium at a constant rate in time are the most fitted to regularly make up for calcium losses.

Zusammenfassung

Gesetz über die pH-Schwankungen in einem Sauerboden nach Zufuhr von Kalkteilchen mit Verschiedenen Merkmalen

Nach einer Analyse der verschiedenen Faktoren, die fähig sind, einen Einfluss auf die pH-Schwankungen eines Sauerbodens auszuüben, dem eine Kalkdüngung aus Meeresabfällen zugeführt wurde, wird diese pH-Schwankung des Bodens mit der Kalziumbilanz, deren Auswirkung auf den pH und mit der Zersetzungskinetik der Kalkteilchen in Verbindung gebracht. Von der letzteren nimmt man an, dass sie nur von der Teilchenfläche abhängig ist.

Die errechneten Zunahmen des pH stimmen mit den in Topfvorrichtung und lysimetertrischen Zellen beobachteten Zunahmen überein.

Die vorgeschlagene Annäherung kann dazu verhelfen, die Wahl der Dosen, der Zufuhrfrequenz und der Merkmale der Kalkdüngung zu verbessern. Es wird z. B. festgestellt dass die flachen Teilchen, die wahrscheinlich Kalzium mit einer konstanten Geschwindigkeit im Laufe der Zeit befreien, am besten dazu befähigt sind, die Kalziumverluste auszugleichen.

РЕЗЮМЕ

Закономерность изменений pH кислой почвы по внесению известковых частичек с разными характеристиками.

БЮССИЕР Ф.

Прежде всего анализировались факторы, способные повлиять на изменения pH кислой почвы, получившей биотритические известковые удобрения морского происхождения. Затем эти изменения связывались с балансом кальция, с его действием на pH, и с кинетикой растворения известковых частичек. Предполагается что кинетика эта зависит исключительно от площади частичек.

Вычисленные увеличения pH соответствовали увеличениям наблюдавшимся в опытах в вегетационных вазах и в лизиметрах.

Такой подход к вопросу может помочь лучшему выбору доз, частоты внесения и охарактеризованию известковых удобрений.

Отмечено было, например, что частички плоской формы, освобождающие кальций по всей вероятности с постоянной скоростью во времени, наиболее подходящи для компенсации кальциевых потерь.

Références bibliographiques

- ANDRÉ J. P., 1976. Les propriétés d'échangeur cationique de la Tourbe de Sphaignes : échanges bicationiques entre proton et un cation métallique. *Ann. agron.*, **27** (1), 17-31.
 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., HÉBERT J., 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. A., 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. Agric. 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.
- 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.
- CRAHET M., 1967. Le pH des sols calcaires. *Bull. Assoc. fr. Etud. Sol*, **4**, 17-34.
- DAGNÉLIE P., 1973. *Théorie et Méthodes Statistiques. Applications Agronomiques*. Presses agronomiques de Gembloux, Belgique.
- DEMOLON A., 1932. *La dynamique du sol*. Ed. Dunod, Paris.
- DROUINEAU G., 1942. Dosage rapide du calcaire actif des sols. *Ann. agron.*, 441-450.
- GRAS F., 1974. Application d'une méthode expérimentale à la détermination du pH et à la solubilité du carbonate de calcium dans les sols calcaires. *Bull. Assoc. fr. Etud. Sol*, **1**, 33-48.
- HÉNIN S., GRAS R., MONNIER G., 1969. *Le profil cultural*. Ed. Masson, Paris.
- LENGLEN, DURIER, 1930. Appréciation de la valeur des calcaires broyés employés en agriculture. *C. R. Acad. Agric. fr.*, 447-453.
- LIWERANT J., 1953. Quelle finesse adopter pour les amendements calcaires ? *Ann. agron.*, 891-892.
- MAUVISSEAU M. J., BARBIER G., 1950. A propos de la normalisation des amendements calcaires. *C. R. Acad. Agric. fr.*, 113-116.
- MÉRIAUX S., 1961. Action du chaulage sur les composantes de la structure et sur l'état de saturation du sol. *C. R. Acad. Agric.*, 322-325.
- 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.
- MORGAN F., SALTER R., 1923. Solubility of limestones as related to their physical properties. *Soil Sci.*, **15**, 293-305.
- 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 reacting rate of different particle sizes of limestone. *Soil Sci.*, **73** (1), 53-59.

Annexe

Calcul du calcaire restant dans le cas de particules cylindriques allongées
On néglige les surfaces des sections cylindriques et l'on a :

$$s = 2 \pi r h \quad v = \pi r^2 h \quad v_0 = \pi r_0^2 h$$

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

si

$$dq = -k \cdot s \cdot dt$$

$$dq = -2 k \pi r h = -2 k \cdot (\pi^{1/2} r h^{1/2}) \cdot (\pi^{1/2} r_0 h^{1/2}) \cdot \frac{1}{r_0} \cdot dt$$

$$dq = -2 k \cdot v^{1/2} \cdot v_0^{1/2} \cdot \frac{\rho^{1/2} \cdot \rho^{1/2}}{r_0 \rho} \cdot dt$$

$$dq = -\frac{2 k q^{1/2} q_0^{1/2}}{r_0 \rho} \cdot dt$$

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

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

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