



Groupe Chaulage

Utilisation de la méthode d'analyse des carbonates résiduels pour étudier le devenir au champ des amendements minéraux basiques carbonatés

Article

Auteurs :

Jean Yves Baliteau, SADEF
Responsable technique et scientifique
Alain Bouthier, ARVALIS-Institut du Végétal
Ingénieur d'études
François-Xavier Gaumont, MEAC
Responsable Agronomie, Réglementation et R&D
Caroline Le Roux, LDAR
Responsable technique études agronomiques et fertilisation azotée

Cette présentation s'articule autour de 5 points : la finalité et le principe de la méthode, la validation de la méthode, les hypothèses de travail, l'utilisation de la méthode en incubation et son utilisation au champ dans deux dispositifs expérimentaux.

Finalité et principe de la méthode

Comme les Amendements Minéraux Basiques (AMB) carbonatés sont très peu solubles dans l'eau (13 mg/l à 20 °C), leur dissolution est indispensable pour extérioriser leur effet neutralisant.

Les indicateurs traditionnels du statut acido-basique (pH et S/CEC essentiellement) montrent des limites quand il faut comparer l'efficacité réelle de différents amendements carbonatés en raison des variations intra annuelles du pH d'une part et des conditions conventionnelles normalisées inhérentes à ces méthodes de mesure d'autre part. Le broyage / tamisage à 2 mm et l'addition d'eau au laboratoire peuvent augmenter la vitesse de dissolution par rapport aux conditions réelles du champ où le travail du sol et l'eau sont souvent limitants.

Si, suite à un apport d'AMB, on peut arriver à mesurer la quantité de carbonate restant dans un sol au temps t, on peut définir un critère d'efficacité au temps t:

$$\text{Taux de dissolution effectif (\%)} = \frac{\text{CaCO}_3 \text{ apporté} - \text{CaCO}_3 \text{ restant} \times 100}{\text{CaCO}_3 \text{ apporté}}$$

La pertinence de ce calcul suppose l'absence de calcaire total initial.

Il est alors possible, en suivant le taux de dissolution au cours du temps d'établir une cinétique de dissolution.

Nous avons étudié et expérimenté différentes méthodes pour mesurer le CaCO₃ restant, dont l'utilisation entre autres de la Spectrométrie dans le Proche Infra Rouge (SPIR). Pour des raisons inhérentes à l'étalonnage lourd que nécessite la SPIR, une attaque à l'acide fort (HCl) avec mesure du CO₂ dégagé à l'aide du calcimètre Bernard, adaptée à partir de la mesure du calcaire total dans un sol (Jean Yves Baliteau, SADEF), a été préférée. La mesure du CaCO₃ restant a été écrite, normalisée et validée au niveau européen (TS 16375). Les modifications apportées pour améliorer la précision de la méthode sont les suivantes :

- une verrerie plus fine pour la précision de lecture,
- un broyage fin du sol pour être sûr de récupérer tout le calcaire restant, y compris les particules les plus dures ou grossières,
- pièce et erlenmeyer de réaction thermostatés,
- déroulement minuté,
- pression atmosphérique stable
- mesure en ajouts dosés ou étalonnage du dispositif avec le sol à étudier (sol sans carbonates)

La méthode reste toutefois assez sensible et sa mise en œuvre délicate. On veillera en particulier à bien vérifier l'absence de calcaire total dans le sol initial avec cette même méthode, car l'expérience a montré qu'il en restait souvent même à pH inférieur à 7. La présence de particules grossières de calcaire total en faible nombre peut aussi perturber la représentativité de l'échantillon du fait de la présence ou de l'absence de particules dans la gouge de prélèvement.

Validation de la méthode

La fiabilité de la méthode (répétabilité, reproductibilité) ayant été testée au cours d'un essai inter laboratoires, il convenait aussi de s'assurer que la méthode permettait bien de retrouver des quantités connues ajoutées dans un sol.

Un essai a été réalisé par SADEF (Jean-Yves Baliteau) en ajoutant des quantités respectives de 0/25/50/75/100 mg de CaCO₃ pour 100 g de terre sans calcaire total initial.

Le calcaire utilisé était un calcaire dur de 0-160 microns et la prise d'essai était de 20 g de sol. Les quantités retrouvées avec la méthode sont très proches :

$$\text{CaCO}_3 \text{ mesuré} = 0,9856 \times \text{CaCO}_3 \text{ apporté} + 0,73 \quad R^2 = 0,9853$$

La limite statistique de détection calculée est de 7 mg CaCO₃/100 g de terre.

La limite statistique de quantification calculée est de 22 mg de CaCO_3 /100 g de terre ce qui équivaut à 770 kg de CaCO_3 pour 3500 T/ha de terre fine.

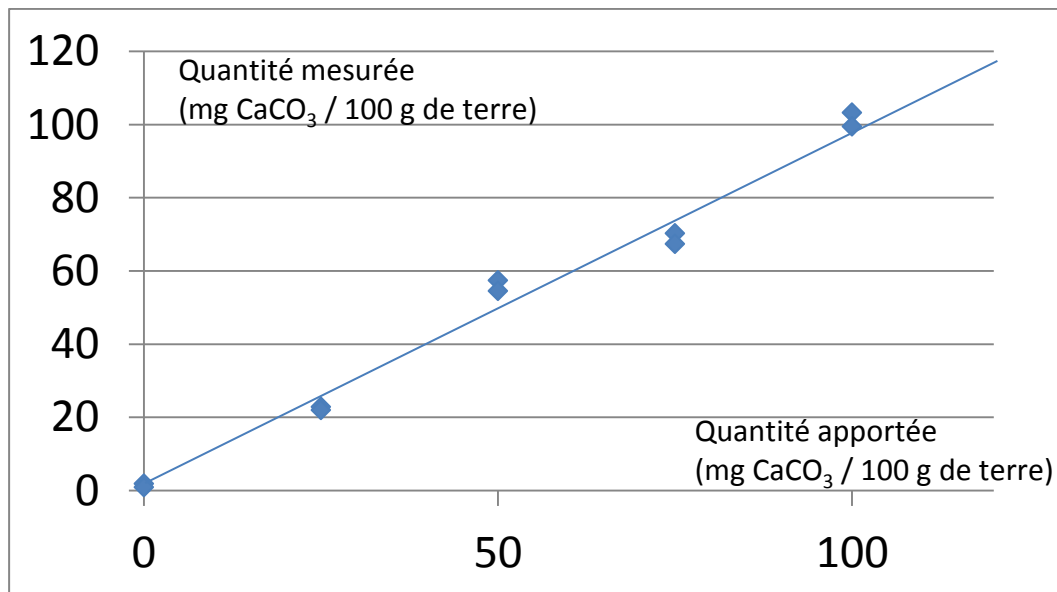


Figure 1 : Relation entre quantité de CaCO_3 apporté et CaCO_3 mesuré par la méthode

Hypothèses de travail

Le groupe chaulage, après avoir travaillé sur le mode d'action des AMB et publié une brochure en 2009, souhaitait pouvoir tester plusieurs hypothèses de travail avec des essais en mettant en œuvre cette méthode d'analyse des carbonates dans différents contextes.

Ces hypothèses étaient :

La cinétique de dissolution n'est pas linéaire et dépend de :

- La finesse des particules
- L'acidité du milieu
- La qualité de la dispersion des particules d'AMB (travail du sol)

D'autres facteurs interviennent aussi mais ne sont pas contrôlables : température, humidité. Il a été décidé de conduire d'abord des essais en conditions contrôlées au laboratoire avant de passer aux expérimentations de terrain.

Utilisation de la méthode dans un essai d'incubation

La SADEF (Jean-Yves Baliteau) en partenariat avec le CELAC a conduit un essai d'incubation en laboratoire, à 20 °C et en conditions d'humidité contrôlées (à la capacité au champ). Plusieurs modalités étaient testées : 2 sols d'acidité différente, 2 produits (0-160 µ / 160 µ-1 mm), 4 doses (0,25 / 0,50 / 0,75 / 100 g CaCO₃ / kg), à 1 et 2 mois.

Cette première expérimentation a montré les limites du dispositif, en particulier les effets de bordure en incubation au laboratoire et la maîtrise délicate d'un tassement homogène pour toutes les modalités.

Toutefois, un effet finesse significatif a pu être mis en évidence, surtout sur le sol de pH initial neutre :

Finesse	0.25 ‰	0.50 ‰	0.75 ‰	1.00 ‰
0 / 160 µ	48,71 % NS	57,13 % A	43,17 % A	43,22 % A
160 µ / 1 mm	25,64 % NS	16,60 % B	14,97 % B	17,79 % B

Tableau 1 : Taux de dissolution en fonction de la finesse du produit (modalité 1 mois, sol neutre)

Un effet dose a aussi pu être mis en évidence lors des mesures réalisées 1 mois après l'incorporation : plus la dose est élevée, plus le taux de dissolution diminue. On pourrait lire cela comme : l'élévation du pH induite par la dose plus élevée diminue la vitesse de dissolution.

Dose (g CaCO ₃ /kg)	Taux de dissolution (%)	Groupes homogènes (Newman et Keuls)
0,25	53,5	A s = 26,03
0,50	36,4	AB s = 3,58
0,75	26,4	B s = 3,40
1,00	22,1	B s = 8,08

Tableau 2 : Taux de dissolution en fonction de la dose apportée (modalité 1 mois, produit 0-160 µ), s = écart type des mesures de la modalité

Des résultats comparables ont été obtenus par Ciezielski et al. (Etude et Gestion des Sols Volume 3, 2008) : plus la dose augmente, plus l'efficacité en termes de Δ pH et Δ CEC_{cob.} diminue.

Par ailleurs, dans le même essai, un dispositif de suivi hebdomadaire sans répétition pour la détection des évolutions et le déclenchement des analyses nécessaires a été réalisé de la 3^{ème} à la 11^{ème} semaine après l'incorporation.

pH	Produit	Temps en semaines								
		s3	s4	s5	s6	s7	s8	s9	s10	s11
Acide (5,6)	0-160 μ	47	27	-	42	53	58	59	60	77
Neutre (6,8)	0-160 μ	37	32	-	41	37	47	58	61	69
Acide (5,6)	160 μ -1mm	23	14	-	34	39	36	44	50	55
Neutre (6,8)	160 μ -1mm	18	21	-	24	25	27	47	55	46

Tableau 3 : Suivi des taux de dissolution sans répétition à la dose 1 ‰

Aux erreurs expérimentales près :

- Les taux de dissolution sont plus forts en sol acide et avec les produits fins (ligne 1) qu'en sol à pH initial neutre et avec les produits grossiers (ligne 4)
- Confirmation sur l'ensemble de la période de suivi du taux de dissolution plus élevé avec les produits fins
- La cinétique de dissolution ne semble pas linéaire : rapide au début, plus lente ensuite

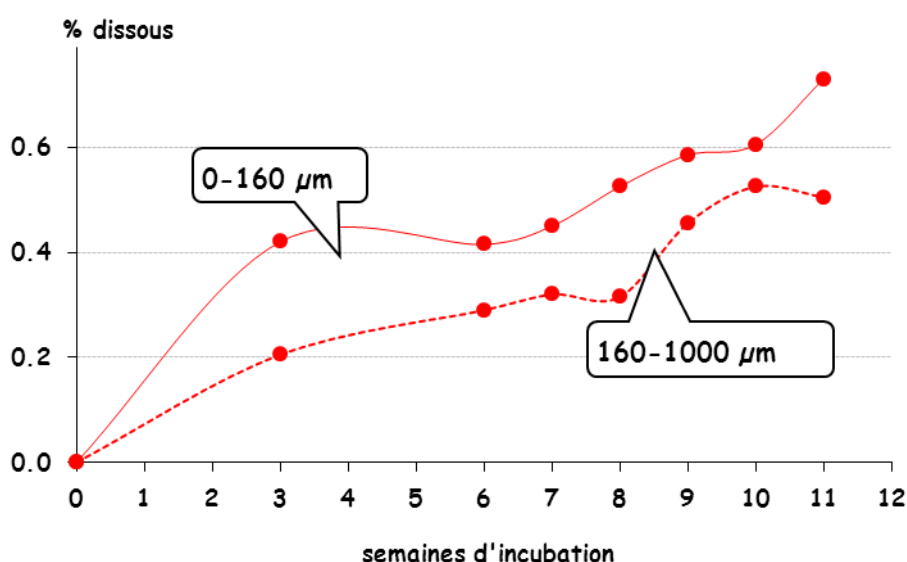


Figure 2 : Evolution du taux de dissolution au cours des 11 semaines après l'incorporation de deux amendements (0-160 μ / 160 μ -1 mm) à la dose 1 ‰

L'observation de ces tendances nous a engagés à poursuivre avec des essais dans des conditions mieux contrôlées.

Utilisation de la méthode dans un essai au champ en conditions parfaites d'incorporation

Le LDAR (Caroline Le Roux et Nathalie Damay) et MEAC (François-Xavier Gaumont) ont souhaité conduire un essai intermédiaire entre les conditions agricoles et les conditions en incubation, en conditions quasi parfaites d'incorporation car ce paramètre était suspecté d'avoir une influence considérable et pouvait être limitant pour observer des effets. Un dispositif en pots et en sol nu a été conduit au champ à Chambry (02) au cours de la période du 7 septembre 2010 au 8 mars 2011.

Quelques préalables ont été requis pour le protocole et sa mise au point :

- recherche de sol acide et de sol neutre de caractéristiques proches
16,5 % d'argile, ~1,5 % M.O. et ~10 cmol+/kg de CEC_{cob}
- vérification préalable de l'absence de carbonate
- mélange préalable (sol + amendement) à la bétonnière pendant 20 minutes
- 36 pots de 30 litres percés et enterrés au champ en sol nu
- 2 niveaux de pH initial (5,3 et 6,6) x 3 produits (0-150 µ, 0-500 µ, 0-900 µ) soit 6 modalités
- Pour chaque modalité, 3 pots avec 8 prélèvements élémentaires et 2 mesures sur l'échantillon moyen à chaque date
- 4 dates (initiale, t+10 j, t+43 j, t+180 j, du 7/9/2010 au 8/3/2011)
- indicateur : Taux de dissolution à t_x en % =

$(\text{CaCO}_3 \text{ à } t_0 - \text{CaCO}_3 \text{ restant à } t_x) \times 100 / \text{CaCO}_3 \text{ à } t_0$, suivi pot par pot

Produits	Origine	Finesse	Solubilité carbonique	VN	Dose
0-150 µ	Erbray (44)	80 % à 50 µ 100 % à 1,6 mm	78,3	55	3 T/ha 1650 kg de VN
0-500 µ	Erbray (44)	80 % à 100 µ 100 % à 1,6 mm	63,6	55	3 T/ha 1650 kg de VN
0-900 µ	Erbray(44)	80 % à 315 µ 100 % à 1,6 mm	45,5	55	3 T/ha 1650 kg de VN

Tableau 4 : Caractéristiques des amendements utilisés

- Influence de la **finesse** sur la cinétique de dissolution

Cette influence a pu être montrée en sol acide (pH 5,3) :

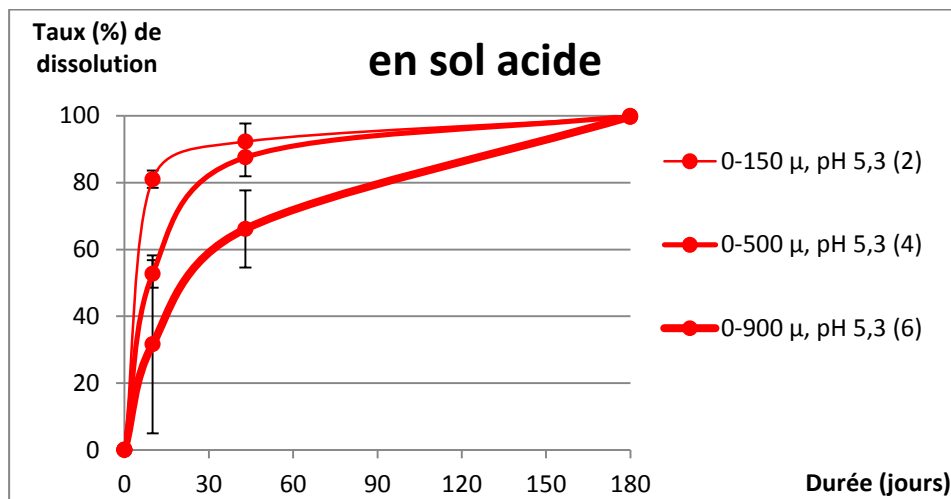


Figure 3 : Cinétique de dissolution en fonction des produits en sol acide (pH 5,3)

Et également en sol neutre (pH 6,6) :

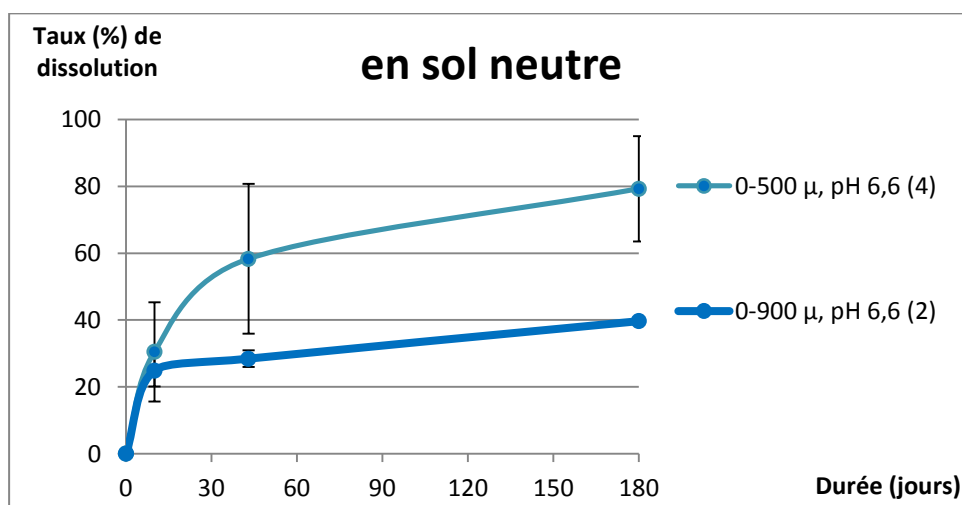


Figure 4 : Cinétique de dissolution en fonction des produits en sol neutre (pH 6,6)

Ce résultat n'est pas vraiment une surprise, mais ce qui suit est moins connu, bien que chimiquement irréfutable.

- Influence du **pH** sur la cinétique de dissolution

Cette influence a pu être montrée pour les produits fins

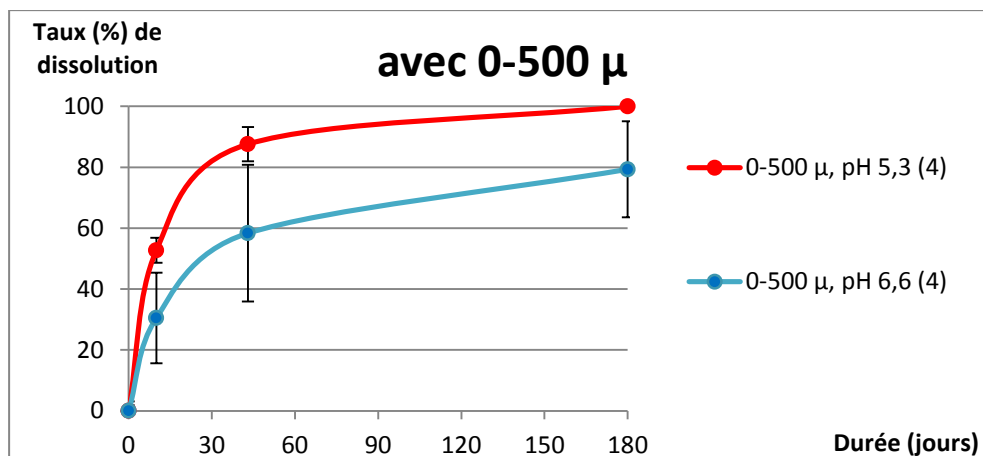


Figure 5 : Cinétique de dissolution en fonction du pH initial avec un 0-500 µ

Et également pour les produits plus grossiers testés (limités à 1mm)

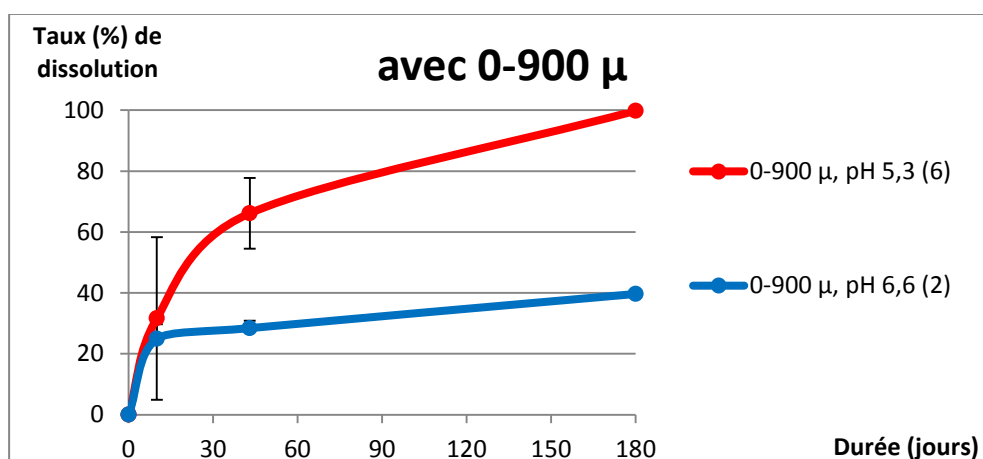


Figure 6 : Cinétique de dissolution en fonction du pH initial avec un 0-900 µ

- Influence de la **dispersion des particules** sur la cinétique de dissolution

Ce critère n'est pas étudié dans ce dispositif (incorporation « parfaite »), mais on a pu constater que les dissolutions dans ces conditions étaient bien plus rapides qu'en conditions de travail du sol usuel.

La comparaison des taux de dissolution dans des modalités (produit et pH) similaires, mais en conditions de travail du sol usuel dans les essais d'ARVALIS indiquent que pour obtenir les mêmes taux de dissolution, il faut de l'ordre de 4 fois plus de temps en conditions de travail du sol usuel qu'en travail du sol « parfait ».

Utilisation de la méthode dans deux essais au champ en conditions usuelles d'incorporation

ARVALIS a conduit deux essais en conditions agricoles d'avril 2009 à décembre 2012 sur les sites de La Jaillière à La Chapelle Saint Sauveur (44) et de Saint Jean de Brévelay (56). Les sols

des deux sites sont des limons sur altérite de schiste qui se distinguent par leur pH eau (5,4 à St Jean et 6,3 à La Jaillière) et leur teneur en M.O. (3,3 % à St Jean et 2,3 % à La Jaillière, alors que la CEC Metson est relativement proche entre les deux sites (10,5 à St Jean et 9,4 à La Jaillière).

Trois fractions granulométriques (0-100 μ , 100-700 μ et 800-1200 μ) d'un même amendement calcaire (carbonate de l'usine d'Ecouché) d'une valeur neutralisante de 55 fournis par la MEAC (tableau 5) ont été testées. Chaque produit a été apporté à 2 doses (1000 et 2000 VN soit 1,8 et 3,6 t de CaCO₃/ha et incorporé par un (St Jean de Brévelay) ou deux passages (La Jaillière) de rotavator sur 10.5 cm de profondeur à La Jaillière) et 12 à St Jean de Brévelay.

Type de granulométrie	Finesse (%) à 800 μ	Finesse (%) à 315 μ	Solubilité carbonique (%) (<1.6 mm)	Dose d'apport kg CaO/ha
0-100		99.7	84	1000
				2000
100-700	99	75.4	30	1000
				2000
800-1200	37.5	9.6	10	1000
				2000

Tableau 5 : caractéristiques des 3 fractions granulométriques apportées sur les essais d'ARVALIS

Les 2 essais ont été conduits en sol nu non travaillé pendant 18 mois après l'incorporation puis mis en culture avec travail du sol entre octobre 2010 et décembre 2012. Le travail du sol est resté superficiel sur toute la durée de l'essai sur le site de la Jaillière alors qu'un labour à 25 cm a été réalisé au printemps 2011 pour l'implantation du maïs fourrage à St Jean de Brévelay.

La masse de terre fine dans laquelle ont été incorporés les produits a été calculée à partir d'une mesure de la profondeur, de la densité apparente et de la teneur en éléments grossiers et représente 1200 T/ha sur l'horizon 0-10,5 cm à La Jaillière et 1300 T/ha sur l'horizon 0-12 cm et 2900 T/ha sur l'horizon 12-25 cm à St Jean de Brévelay.

7 prélèvements de terre ont été réalisés 2, 97, 292, 366, 545, 908, 1310 jours après l'incorporation à La Jaillière et 2, 97, 292, 371, 557, 925, 1279 jours après l'apport à St Jean de Brévelay. Chaque échantillon prélevé a fait l'objet de 2 mesures de teneur en carbonate restant et une mesure de pH eau.

Un test méthodologique a été réalisé sur l'essai de La Jaillière en vue de caler le nombre de prélèvements à réaliser en vue d'avoir une précision acceptable. Les 3 parcelles élémentaires de la modalité 3,6 T/ha du produit 800-1200 μ , ont fait l'objet de 18 échantillons constitués de 3 prises élémentaires et chaque échantillon a fait l'objet de 2 mesures au laboratoire. Le calcul de précision de l'estimation de la valeur moyenne d'une parcelle en fonction du nombre d'échantillons et du nombre de mesures a été réalisé à l'aide d'un modèle linéaire

mixte et a montré qu'il fallait réaliser 15 prises élémentaires pour constituer un échantillon et 2 mesures par échantillon pour viser une précision de 0,5 g CaCO₃/kg. Cette méthodologie a été mise en œuvre pour l'ensemble des prélèvements sur les deux essais.

Les résultats des 2 essais au cours des 18 mois de suivi en sol nu non travaillé, mettent en évidence :

- Une vitesse de dissolution plus rapide au cours des 100 premiers jours après l'apport quelle que soit la granulométrie des produits
- Un effet de la granulométrie sur la cinétique de dissolution : le taux de dissolution des produits plus fins (0-100 μ et 100-700 μ) est compris entre 80 et 100 % au bout des 18 mois, alors que celui du produit plus grossier varie entre 30 et 50 %.
- Un effet de la dose mais qui reste d'ampleur limitée, sur le taux de dissolution. Cet effet est observé sur les 2 produits fins.
- Des cinétiques peu différentes entre les deux sites avec cependant une évolution plus rapide au départ sur sol acide.

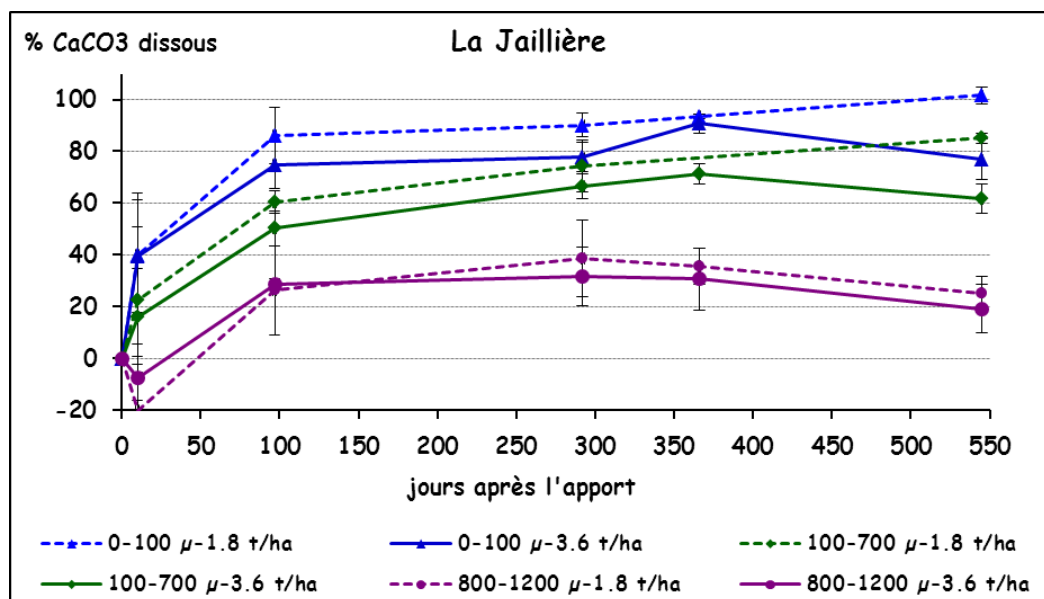


Figure 7 : Cinétique du taux de dissolution des 3 produits à deux doses sur le site de La Jaillière au cours des 18 premiers mois après l'incorporation

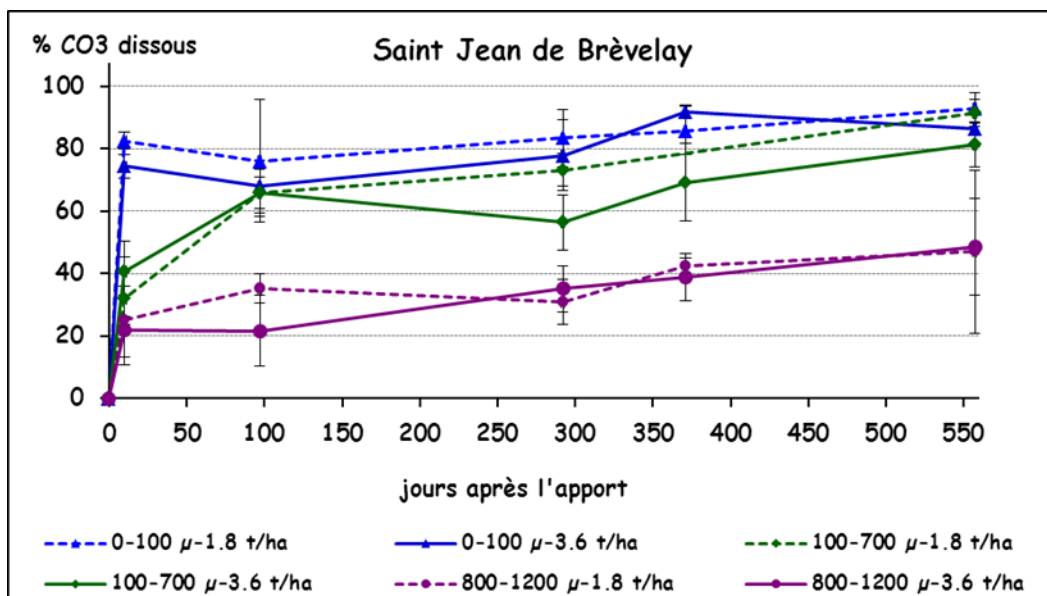


Figure 8 : Cinétique du taux de dissolution des 3 produits à deux doses sur le site de St Jean de Brévelay au cours des 18 premiers mois après l'incorporation

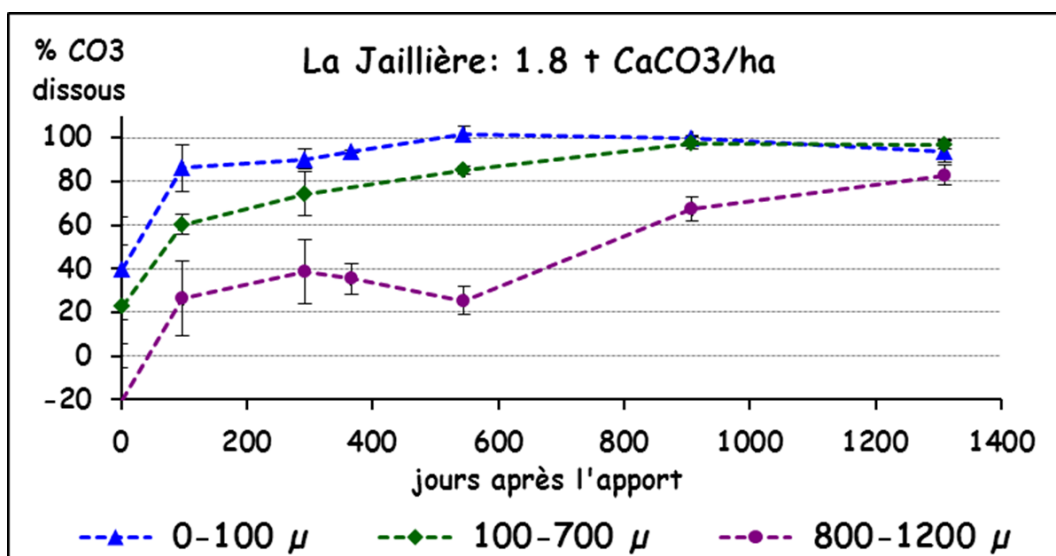


Figure 9 : Cinétique du taux de dissolution des 3 produits à deux doses sur le site de La Jaillièrre sur l'ensemble de la période de suivi

Les mesures réalisées à l'issue des 2 campagnes culturales qui ont suivi la période de sol nu, montrent la reprise de dissolution du produit grossier (figure 9) et un taux de dissolution qui atteint 80 % sur les deux sites et aux 2 doses d'apport, fin 2012 soit 44 mois après la date d'incorporation. Cette reprise peut être imputée aux opérations de travail du sol qui ont pour effet de fragmenter les particules et de les mettre en contact avec des zones de sol plus acides.

La relation (figure 10) entre le pH eau et la mesure du taux de dissolution des carbonates, montre que ces 2 variables s'ajustent linéairement de manière relativement précise et indépendante de la granulométrie du produit. Ainsi dans la gamme de granulométrie des carbonates testée au niveau des 2 essais, la mesure du pH eau rend bien compte du taux de dissolution des carbonates. Toutefois la dispersion est plus importante pour le produit grossier en raison de la plus forte dispersion des taux de carbonates restants.

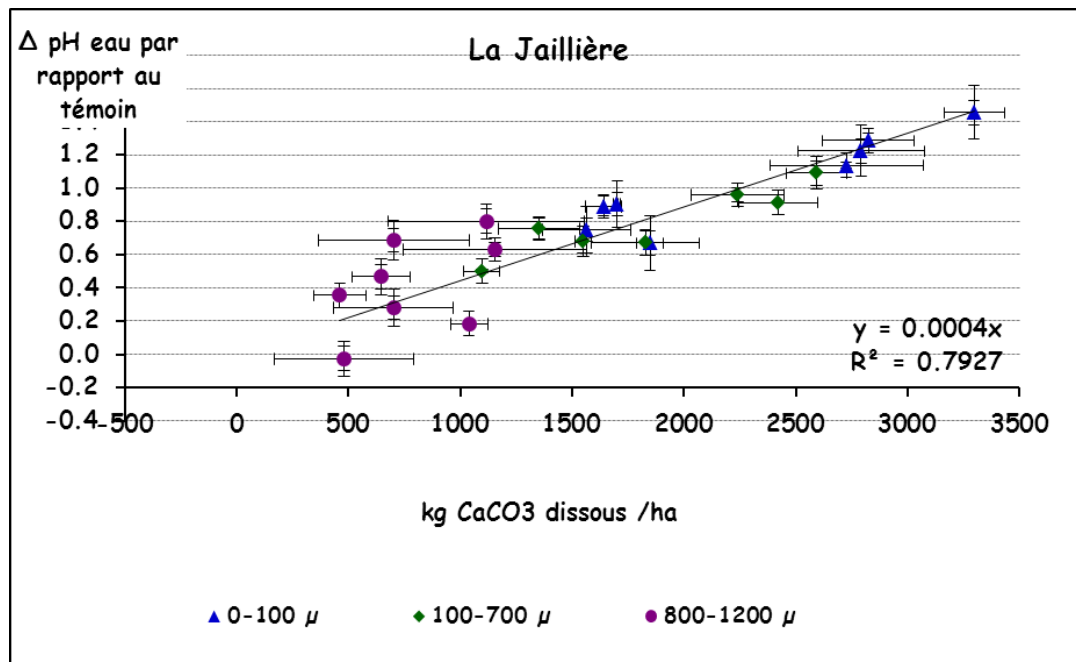


Figure 10 : relation entre le pH eau et le taux de dissolution des carbonates, pour les prélèvements réalisés au cours de la période sol nu sur le site de La Jaillière

Conclusions sur la mesure des carbonates restants

- Cette méthode permet de mieux rendre compte de la dissolution et de l'efficacité des amendements minéraux basiques carbonatés.
- Sa limite est la représentativité de l'échantillon prélevé, surtout s'il y a peu de particules.
- Compte tenu des exigences en termes de qualité de prélèvement, elle reste plus adaptée au suivi des essais qu'à une analyse de terre en routine.
- Des travaux sont en cours pour valider un modèle de dissolution et contribuer au bilan de protons (cf. poster).

Conclusions générales sur les cinétiques de dissolution

- Evolution similaire des taux de dissolution des carbonates dans les différents dispositifs expérimentaux : phase de dissolution plus rapide au cours de 100 premiers jours (voire au cours des 50 premiers jours dans l'essai en pots) après l'incorporation, puis plus lente ensuite.
- La granulométrie des amendements joue sur la cinétique de dissolution.
- Le pH initial du sol joue sur la cinétique de dissolution.
- Il y a une forte interaction avec le travail du sol : reprise de la dissolution après travail du sol. On peut se poser la question de la cinétique de dissolution en cas d'incorporation nulle ou réduite.