

Différence entre pH_{eau} et pH_{KCl} (le delta pH)

Bruno Félix-Faure (Eurofins Galys)

→ Le pHeau

Variations saisonnières de l'indicateur pH

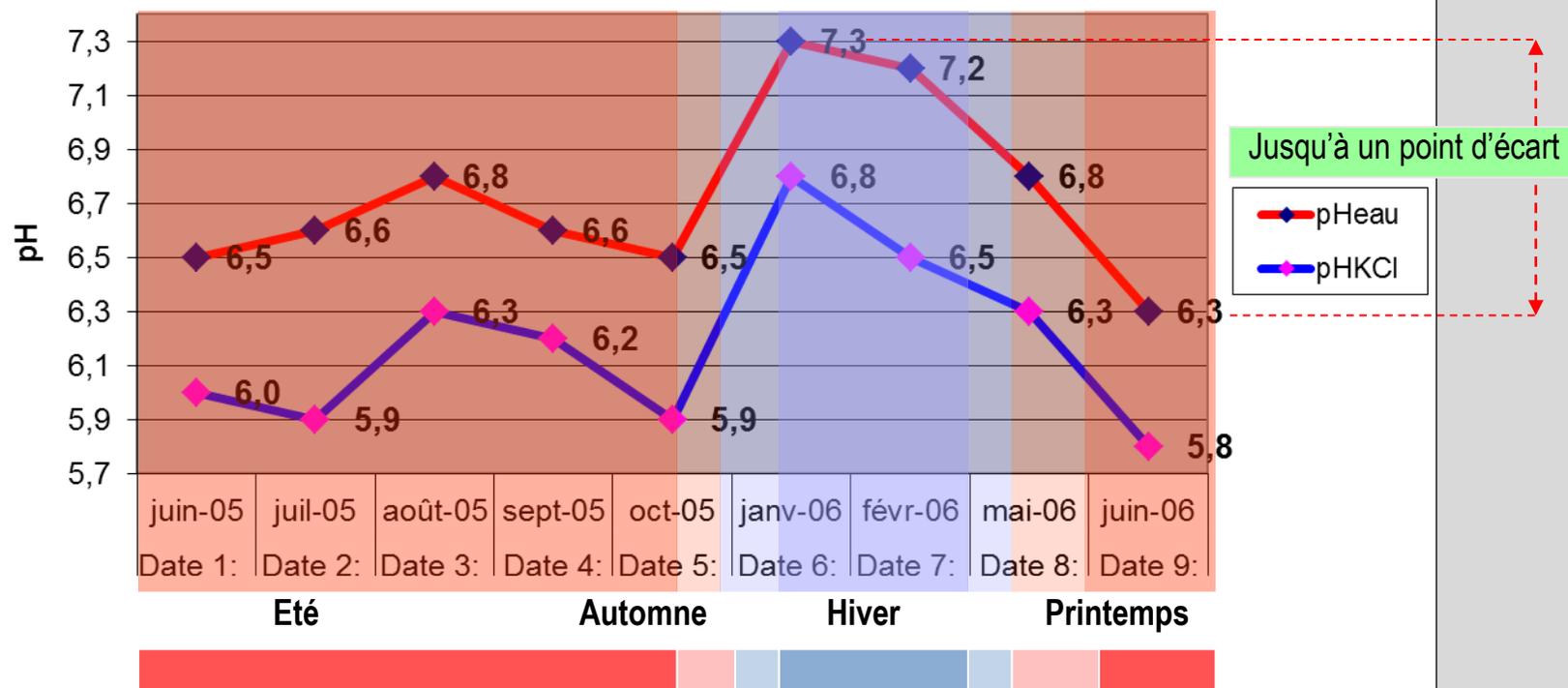
Les périodes favorables à l'activité biologique correspondent à une acidification du sol

Exemple d'un suivi du pH_{eau} et pH_{KCl} sur une parcelle (9 dates de prélèvements)
Monoculture Maïs grain **irrigué**, commune de St SEVER 40500

Rappel

**Variations saisonnières du pHeau et du pHKCl
Maisadour 2005-2006 (sol de Limon)**

Sol de Limon : argile = 12,5% - Matières organiques = 1,3% - CECMetson = 72 meq/kg



Savoir faire Denis Baize

Guide des analyses en **pédologie**

3^e édition revue et augmentée

éditions Quæ

GUIDE DES ANALYSES EN PÉDOLOGIE

Les pH

non dissocié, fixés sur certains composants solides du sol tels que les minéraux argileux, les matières organiques et certains composés dans lesquels l'aluminium est associé à des molécules d'eau et à des OH⁻.

Ces composés solides, par leur aptitude à fixer des ions H⁺ ou OH⁻, tempèrent les variations de pH du sol. La résistance que celui-ci offre au changement est nommée **pouvoir tampon**. Celui-ci sera d'autant plus fort que le sol possède une CEC importante, donc qu'il contiendra davantage d'argile et de matières organiques. Ce pouvoir tampon aura une importance pour (par exemple) faire passer le pH d'un sol cultivé de 6 à 7 par apports d'amendements calciques.

Le pH_{eau} est un mode d'expression de la concentration en ions H⁺ d'un liquide (au laboratoire, il s'agit du liquide surnageant dans un bécher, après agitation d'une certaine quantité d'un échantillon de sol dans de l'eau distillée). Il s'exprime selon une échelle de 0 à 14. Les valeurs faibles indiquent une acidité, les valeurs > 7 correspondent à un caractère basique.

Sous climats tempérés, le pH d'un même horizon a tendance à baisser en été et à augmenter en hiver. Ces fluctuations s'expliquent en hiver par la dilution des ions H⁺ dans la solution du sol sous l'effet des pluies, en été par la production d'acides organiques due à l'activité biologique, maximale à cette époque. La variation saisonnière atteint, en général, quelques dixièmes d'unité pH mais peut atteindre 0,5 voire 1 unité pH dans le cas des sols calcaires.

Tableau 11.1. Les 7 domaines de pH_{eau} distingués par le *Référentiel pédologique* (Afé, 2009) pour des horizons de sols et les qualificatifs correspondants.

pH inférieur à 3,5	hyperacide
pH entre 3,5 et 4,2	très acide
pH entre 4,2 et 5,0	acide
pH entre 5,0 et 6,5	peu acide
pH entre 6,5 et 7,5	neutre
pH entre 7,5 et 8,7	basique
pH supérieur à 8,7	très basique

Il est toujours utile de préciser la méthode de mesure et le rapport pondéral ou volumique terre/eau, qui peut varier. Par exemple, le tableau 11.1 est proposé pour un rapport terre/eau de 1/2,5.

Étant donné la grande variabilité spatiale et temporelle des équilibres régissant le pH dans les sols, il est tout à fait inutile d'exprimer le pH avec une précision plus grande que le dixième d'unité. D'autant que l'incertitude de la mesure est estimée à 0,2 unité par Marx *et al.* (2017).

Détermination du pH dans KCl ou CaCl₂

Dans une suspension de terre dans de l'eau, tous les ions H⁺ ne sont pas dissociés. Une partie d'entre eux est retenue énergiquement par des molécules organiques ou par des minéraux argileux. Les ions H⁺ dissociés conditionnent le pH_{eau} = acidité **actuelle** ; ceux qui ne sont pas dissociés constituent une **acidité potentielle**. Pour déterminer cette acidité potentielle, il faut mettre en solution tous les ions H⁺ adsorbés. Pour atteindre cet objectif, l'échantillon de sol est mis en suspension dans une solution de KCl normal (1 mol/l) ou à 0,1 mol/l ou dans une solution de chlorure de calcium (0,01 mol/l) avec un rapport volumique terre/solution de 1/5. Les ions K⁺ ou Ca²⁺ ainsi ajoutés en grande quantité déplacent la quasi-totalité des autres cations adsorbés, notamment les H⁺, vers la solution où le pH est mesuré.

Comparaison des résultats des trois mesures de pH sur 877 échantillons de sols luxembourgeois, Marx *et al.* (2017)

L'étude a consisté en la réalisation des trois types de mesures de pH sur 877 échantillons de sols agricoles luxembourgeois appartenant à quatre grands types texturaux et originaires des diverses régions naturelles du Grand-Duché (horizons de surface, prélevés en hiver). L'objectif était d'établir des fonctions de pondération entre leurs résultats.

De cette étude il résulte que :

- le pH_{KCl} est légèrement inférieur au pH_{eau} ;
- le pH_{CaCl2} est systématiquement inférieur au pH mesuré dans l'eau, inférieur de 0,2 à 1 unité pH, le plus souvent de 0,5 à 0,8 unité ;
- l'estimation du pH_{eau} à partir du pH_{KCl} via un modèle linéaire est très satisfaisante avec un R² compris entre 0,93 et 0,96 selon le type de sol ;
- des résultats similaires en termes de qualité de prédiction ont été obtenus pour le pH_{Ca}.

Utilité

Les déterminations des pH sont à la fois utiles, peu coûteuses et faciles à réaliser soi-même en faisant appel à un appareillage simple (pH-mètre courant).

pH_{eau}

Le pH dans l'eau a peu d'intérêt en sols calcaires (car il est en général compris entre 7,9 et 8,5). Il est surtout intéressant en sols neutres ou acides. Un seuil majeur est à souligner : la valeur de pH_{eau} = 5,0 en dessous duquel la présence d'aluminium échangeable entraîne des risques certains de toxicité aluminique pour les cultures telles que blé, orge, maïs, luzerne. En dessous de ce seuil, on se trouve dans un milieu physico-chimique particulier, dominé par l'aluminium et/ou par une acidité d'origine organique.

Tous les traités d'agronomie insistent à juste titre, sur l'influence du pH du sol sur l'assimilabilité des principaux éléments fertilisants et des oligo-éléments. Au plan agronomique, l'optimum peut être fixé entre pH 6,5 et 7,5 (en sols non calcaires). En outre, le pH est universellement reconnu comme un facteur d'importance primordiale pour la mobilité des éléments traces et leur disponibilité *vis-à-vis* des êtres vivants. Ainsi, la rétention du cadmium par la phase solide croît exponentiellement avec les pH croissants et devient très forte au-delà du pH_{eau} 6,5 (Halen, 1993). Il y a donc risque de phyto-disponibilité de Cd en dessous de ce seuil.

120 121

Page 121

GUIDE DES ANALYSES EN PÉDOLOGIE

Les pH

En règle générale, plus le pH d'un horizon est bas et plus le taux de saturation risque d'être bas, lui aussi. Cependant, il n'y a pas proportionnalité rigoureuse. En effet, pour une même valeur de S/CEC, le complexe adsorbé d'un sol à forte capacité d'échange pourra libérer dans la solution beaucoup plus d'ions H⁺ qu'un sol à faible CEC. L'origine des ions H⁺ ainsi que l'intensité de leur liaison avec les colloïdes jouent également un rôle. C'est pourquoi la détermination du pH ne suffit pas (Félix-Faure *et al.*, 2013). Elle devra être complétée par celle de la capacité d'échange et par celle des cations échangeables (y compris Al³⁺ pour les sols acides et très acides).

« Le plus souvent, pour qualifier le statut acido-basique (SAB), seul le pH_{eau} est indiqué. Il serait souhaitable que cet indicateur soit présenté systématiquement et complété par d'autres : cations échangeables, CEC effective et CEC Metson, S/CEC, pH_{KCl}, calcique total, aluminium échangeable. Cela permettrait de mieux comprendre et utiliser les résultats obtenus. » (Gauumont, 2005)

pH_{KCl}

Dans le cas des sols acides, il est intéressant de déterminer le pH d'une suspension de sol dans une solution de chlorure de potassium (pH_{KCl}). La valeur ainsi mesurée est inférieure à celle obtenue dans l'eau. La différence entre pH_{eau} et pH_{KCl} (le delta pH) donne une bonne idée de l'**acidité potentielle**. Cette différence varie de 0,5 à 1,5 unité pH. Elle renseigne sur les risques d'acidification d'une parcelle, dont on connaît par ailleurs le pH_{eau}.

Dans certains pays, germaniques notamment, seul le pH_{KCl} est réalisé. Les agronomes y estiment que le pH_{eau} est trop variable selon les années et les conditions de prélèvements, alors que le pH_{KCl} est un paramètre plus stable dans le temps et refléterait mieux les échanges de la vie du sol.

pH_{CaCl2}

La concentration de la solution utilisée est proche de celle de la solution du sol. Cette détermination est peu utilisée pour le moment en France, elle est pourtant la méthode de référence retenue en Allemagne et, sur le plan international, par exemple en cas d'épandage de boues d'épuration. Comme elle est très rarement utilisée en France, sauf pour certains sols forestiers, on ne dispose pas encore d'un référentiel satisfaisant.

Sols à pH extrêmes

Sols salsodiques

Plusieurs catégories de sols dits « salsodiques » (*Référentiel pédologique*, Afes, 2009) présentent des pH_{eau} très élevés, supérieurs à 8,5 (**alcalinisation**). Ce sont :

- les Salsols Carbonatés dont la salure est dominée par des sels alcalins, observés le plus souvent dans des milieux continentaux ;
- les Sodsols Indifférenciés (ou « sodiques ») dans lesquels le pH_{eau} est généralement supérieur à 8,7 ;
- les Sodsols Sodiosités (ou « dégradés »), dans lesquels le pH s'abaisse dans les horizons supérieurs jusqu'à des valeurs comprises entre 4 et 5 mais s'élève considérablement en profondeur, dans l'horizon NaBT, enrichi en sodium (pH_{eau} compris entre 9 et 10).

Sols « sulfatés acides »

Le pH est le principal caractère chimique qui sert à définir ces sols (Thiosols et Sulfosols du *Référentiel pédologique*, Afes, 2009). En effet, mesuré sur place à l'état humide (pH_{eau in situ}), il est généralement voisin de la neutralité ou très légèrement acide (compris entre 6 et 7). Mesuré sur échantillon séché à l'air, il peut s'abaisser à des valeurs inférieures à 3,5. L'acidité qui se développe au cours du séchage des échantillons est aussi une « **acidité potentielle** », elle correspond à la différence pH_{eau in situ} moins pH_{eau sec}.

Un matériau et un horizon de référence sont définis, parmi d'autres critères, par leur pH :

- le matériau sulfidique (ou matériau thionique, codé TH) : par assèchement naturel ou par drainage artificiel, les sulfures contenus dans ce matériau s'oxydent et produisent de l'acide sulfurique. Le pH voisin de la neutralité peut s'abaisser au-dessous de 2 ;
- l'horizon sulfaté (codé U) : c'est un horizon minéral ou organominéral qui a toujours un pH_{eau} < 3,5 (rapport terre fine sur eau 1/1).

Pour en savoir plus

Afé (2009) ; Baize et Jabiol (2011) ; Félix-Faure *et al.* (2013).

122 123

par des minéraux argileux. Les ions H^+ dissociés conditionnent le $pH_{eau} = \text{acidité actuelle}$; ceux qui ne sont pas dissociés constituent une acidité potentielle.

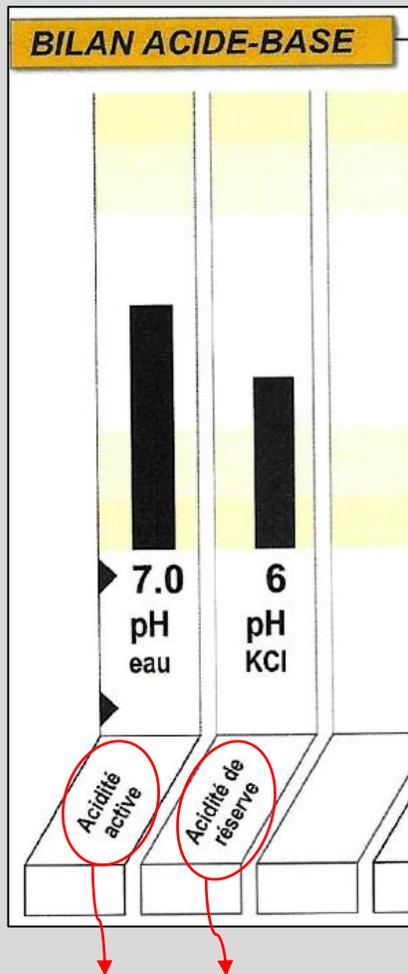
Pour déterminer cette acidité potentielle, il faut mettre en solution tous les ions H^+ adsorbés. Pour atteindre cet objectif, l'échantillon de sol est mis en suspension dans une solution de KCl normal (1 mol/l) ou à 0,1 mol/l ou dans une solution de chlorure de calcium (0,01 mol/l) avec un rapport volumique terre/solution de 1/5. Les ions K^+ ou Ca^{++} ainsi ajoutés en grande quantité déplacent la quasi-totalité des autres cations adsorbés, notamment les H^+ , vers la solution où le pH est mesuré.

pH_{KCl}

Dans le cas des sols acides, il est intéressant de déterminer le pH d'une suspension de sol dans une solution de chlorure de potassium (pH_{KCl}). La valeur ainsi mesurée est inférieure à celle obtenue dans l'eau. La différence entre pH_{eau} et pH_{KCl} (le delta pH) donne une bonne idée de l'**acidité potentielle**. Cette différence varie de 0,5 à 1,5 unité pH. Elle renseigne sur les risques d'acidification d'une parcelle, dont on connaît par ailleurs le pH_{eau} .

Dans certains pays, germaniques notamment, seul le pH_{KCl} est réalisé. Les agronomes y estiment que le pH_{eau} est trop variable selon les années et les conditions de prélèvements, alors que le pH_{KCl} est un paramètre plus stable dans le temps et refléterait mieux les échanges de la vie du sol.

Ni le pH_{KCl} ni sa différence avec pH_{eau} ne sont des indicateurs fiables de l'acidité potentielle. Cette différence ne renseigne pas sur les risques d'acidification d'une parcelle.



● **Explication :**

→ Evolution de la différence : $D = (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_{\text{KCl}})$ en allant des sols basiques aux sols acides
Voir les slides qui suivent :

Remarque 1 :

A mesure que l'on passe de sols basiques aux sols acides, de plus en plus de H^+ sont apportés au sol ou formés dans le sol.

Remarque 2 :

La valeur de la différence D ne renseigne pas sur les différences de concentrations de H^+ .

Exemple : $D = 1$ (1 point pH)

1 point de pH pour pH 4-3 et 7-6 et 8-7, mais les différences de concentrations de H^+ sont très différentes.

Conséquence deux parcelles pour lesquelles D a la même valeur mais pour des pH différents, ne consommeraient pas la même quantité de base pour augmenter leur pH de la même quantité.

Même en l'absence de toute autre cause.

De plus, même si les pH sont égaux, le risque d'acidification dépend de plusieurs facteurs (pouvoir tampon pH)

▪ Termes utilisés « d'acidité active » et « acidité de réserve » non appropriés

Remarque 3 : exceptés pour les sols tropicaux, pour les sols de France D est positif ($\text{pH}_{\text{eau}} > \text{pH}_{\text{KCl}}$)

Différence entre pH_{eau} et pH_{KCl} (le delta pH)

1) CaCO_3 est présent donc le pH est basique : (pH 7,5 – 8,5)

Denis Baize précise « dans le cas des sols acides », donc dans ce cas là l'utilisation de **D** n'est pas à considérer.

On rencontre pourtant l'utilisation de cette notion d'acide potentielle ou d'acidité de réserve même dans ces situations.

Dans ces situations il n'y a pas de H^+ , par contre sur les adsorbants (CEC) le Ca^{2+} est abondant (taux de saturation > 100%).

Utiliser le terme d'acidité potentielle dans ces situations revient à prétendre que K^+ met en solution des H^+ adsorbés.

Ce qui est complètement faux.

Alors pourquoi le pH_{KCl} est-il inférieur au pH_{eau} ?

On apporte K^+ en excès

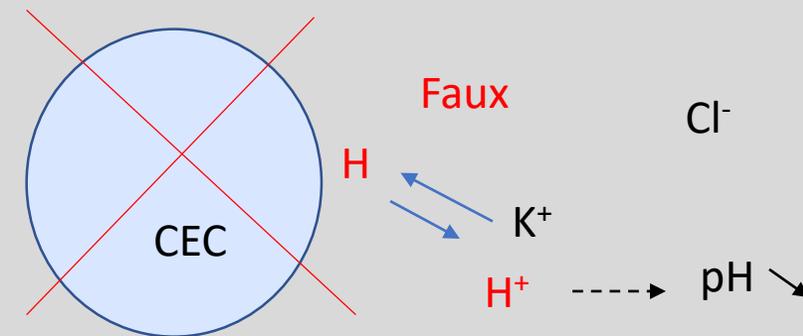
K^+ désorbe les Ca^{2+} fixés sur le complexe adsorbant en prenant leur place.

$[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{Ca}^{2+}]$ sont en équilibre dans la solution du sol (le sol est en lien avec l'atmosphère).

Si $[\text{Ca}^{2+}]$ augmente dans la solution du sol, alors pour conserver l'équilibre $[\text{CO}_3^{2-}]$ précipite avec $[\text{Ca}^{2+}]$ pour former CaCO_3

$[\text{CO}_3^{2-}]$ diminue, et comme $[\text{CO}_3^{2-}]$ est une base, le pH diminue.

Différence entre pH_{eau} et pH_{KCl} (le delta pH)



2) CaCO_3 est absent et Al^{3+} échangeable est absent, donc le pH est neutre ou légèrement acide (pH entre 5,8 – 7,0)

Sur la MO, les minéraux, les phyllosilicates (argile) se trouvent fixés des OH et des O^- .

Dans OH, le H est lié par des liaisons de covalences à O (liaison faible).

H est attiré par les molécules de H_2O et souhaiterait former H_3O^+

Mais O^- à proximité le retient et empêche la formation de H_3O^+

→ La molécule d'eau H_2O est une molécule polaire

Apport de KCl : K^+ est en excès

K^+ est attiré par O^- et il masque alors la charge négative de O^- .

Et donc le H de OH peut alors former plus facilement avec H_2O : H_3O^+ (acide) : le pH diminue

Différence entre pH_{eau} et pH_{KCl} (le delta pH)

3) Al^{3+} échangeable est présent : $\text{pH} < 5,8$ (sols acides)

Apport de KCl : K^+ est en excès

K^+ en excès déplace des Al^{3+} qui ont une acidité notable.

$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ donne $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ → acide le pH diminue

$\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ donne $\text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$ → acide le pH diminue

$\text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ donne $\text{Al(OH)}_3 + \text{H}^+$ → acide le pH diminue