

Le bilan de protons : théorie et pratique

Jean-Luc JULIEN



Sommaire

Variables liées à l'acidification

Principe du bilan de protons

Sources de protons :

Le cycle de l'azote

Le cycle du carbone

Pratique du bilan de protons

Exemple de bilan sous forêt

Contrôle des estimations

Variables liées à l'acidification

L'acidité active,

L'alcalinité,

Le bilan de protons,

Le pouvoir tampon,

L'acidité active

Acidité active = la concentration en protons, les H⁺ libres, (dans la solution du sol)



B⁻ : les bases susceptibles de capter des protons

BH : les acides susceptibles de donner des protons

Mesure estimée par le « pH du sol »

L'alcalinité



**Alcalinité = concentration en bases B⁻
(essentiellement phase solide du sol)**

C'est la capacité à capter des protons,

L'acidification = baisse de B⁻

**Mesure : titration lente de l'échantillon de
sol par un acide fort**

Le bilan de protons

Variation de la quantité totale de protons dans un système pendant une période donnée :

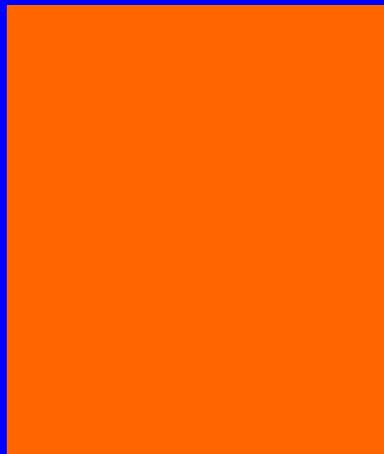
$$= \text{H}^+(\text{entrés} + \text{produits}) - (\text{sortis} + \text{consommés})$$

Si le bilan de protons est positif, il y a acidification

Son estimation : nous la verrons plus loin

pH, acidification et bilan de protons

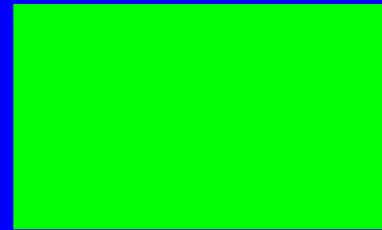
Données en kmolc.ha^{-1}
(kilo mole de charge)



BH

200

Sites acides



B⁻

100

Sites basiques

+

.

H⁺

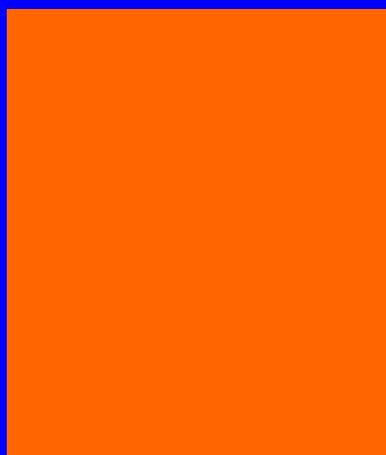
0.0005

**Protons
dans l'eau**

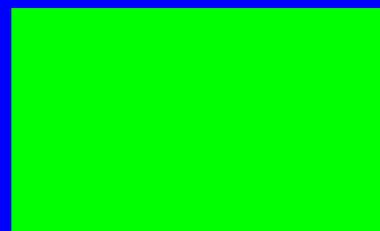
pH, acidification et bilan de protons

Données en kmolc.ha⁻¹
(kilo mole de charge)

Acidification : 1 H⁺



BH
200



B⁻
100

+



.

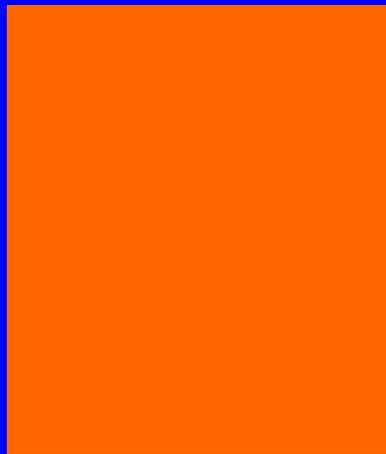
H⁺

0.0005

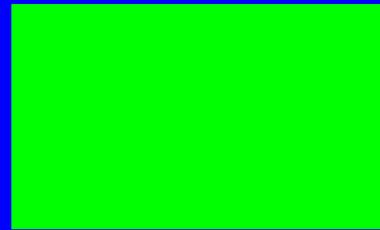
Note : pour neutraliser 1 kmolc de H⁺, il faut 50 kg de CaCO₃

pH, acidification et bilan de protons

Données en kmolc.ha⁻¹
(kilo mole de charge)



BH
201



B⁻
99

+

.

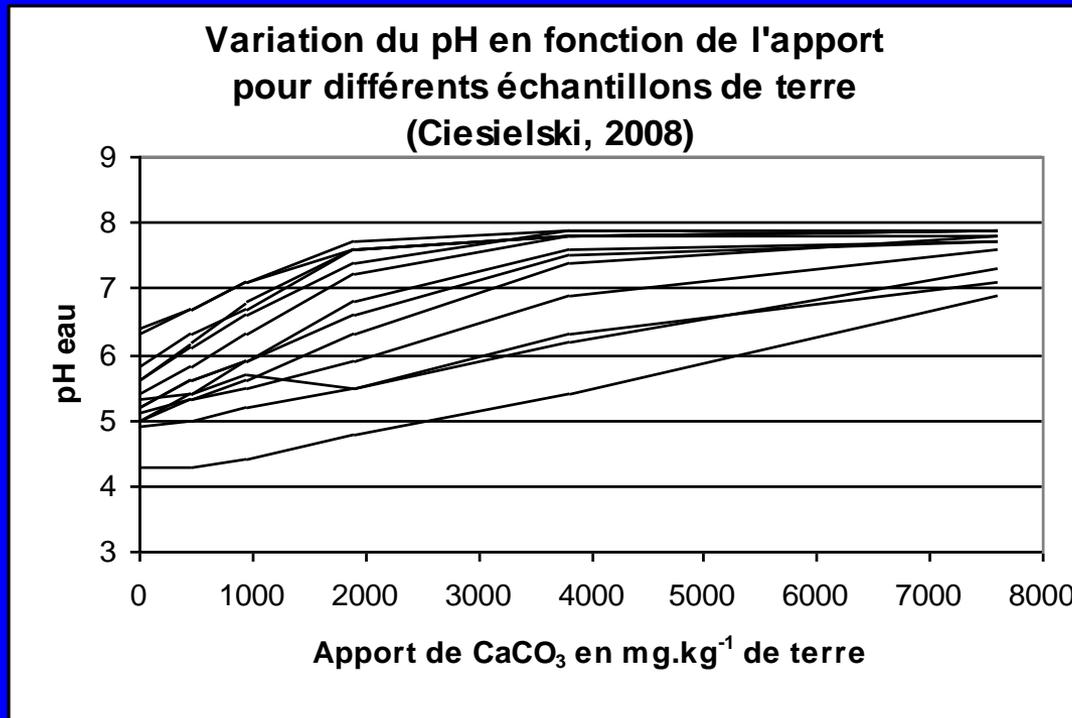
H⁺

0.000502

La variation de pH est faible par rapport au bilan de protons

Notion de pouvoir tampon

La pente de la relation pH / bilan de protons est variable (pour un sol et entre sols) :



Le pouvoir tampon, PT

PT : Capacité du sol à maintenir constante la concentration en H^+ lors d'apport de H^+

**Acidification = $\Sigma(\Delta pH * PT * masse)$
pour les différents horizons du sol**

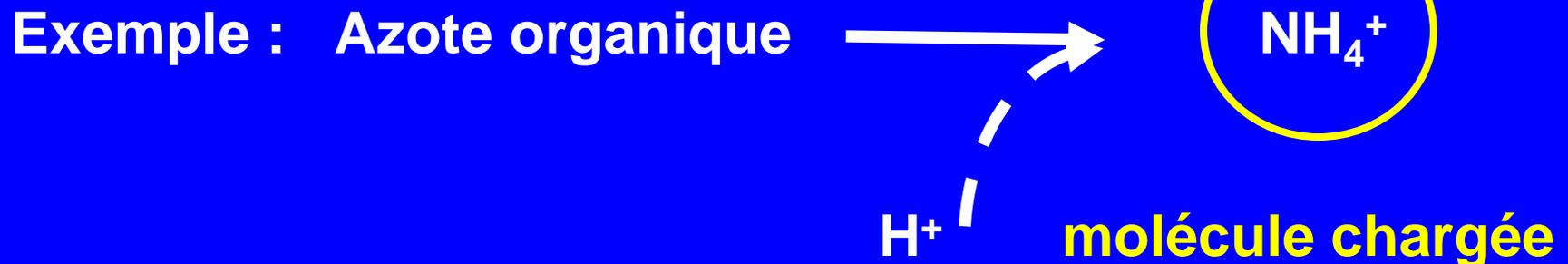
Conséquence : pour une même acidification (un même bilan de protons), plus le PT est élevé, plus la variation de pH est faible.

Mesure délicate, non normalisée.

Principe du bilan de protons

Les protons bougent très vite dans le sol. On ne peut pas les « suivre » directement.

Principe du bilan de protons : Estimer la variation de la quantité de protons grâce à des traceurs, les « molécules chargées » issues d'une production ou d'une consommation de protons



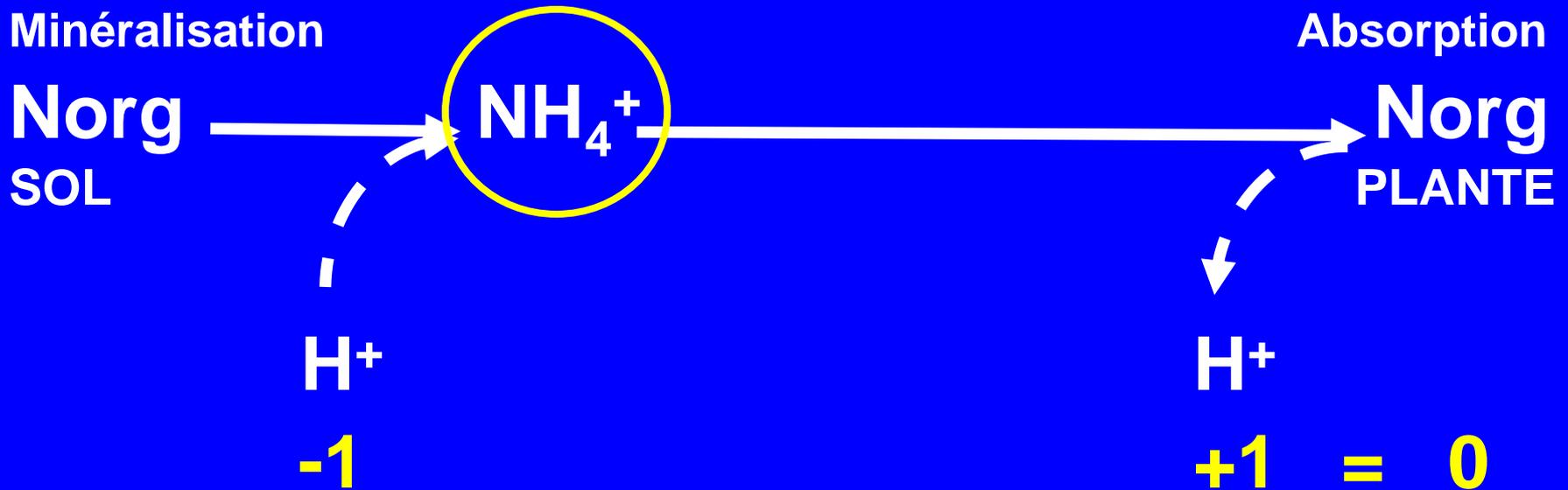
Principe du bilan de protons

Conséquence : on ne tient pas compte de la variation de la quantité des molécules neutres comme le CO_2 ou NH_3 ,

Pour ce type de cas, on suivra HCO_3^- , (ou NH_4^+).

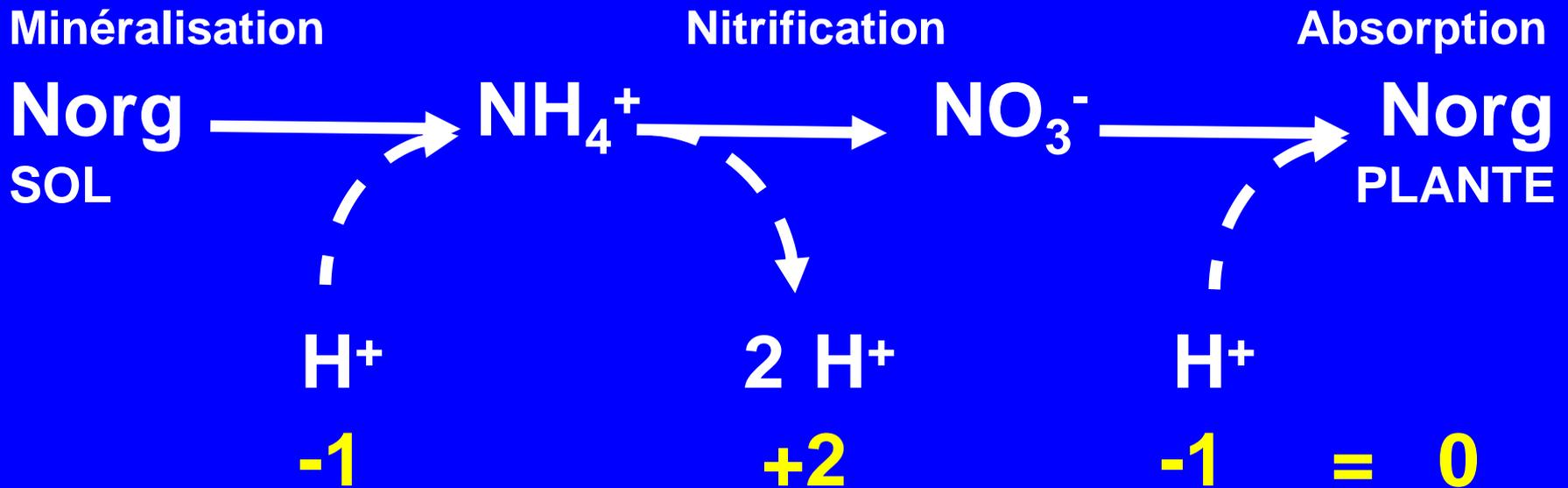


Le cycle de l'azote source de protons



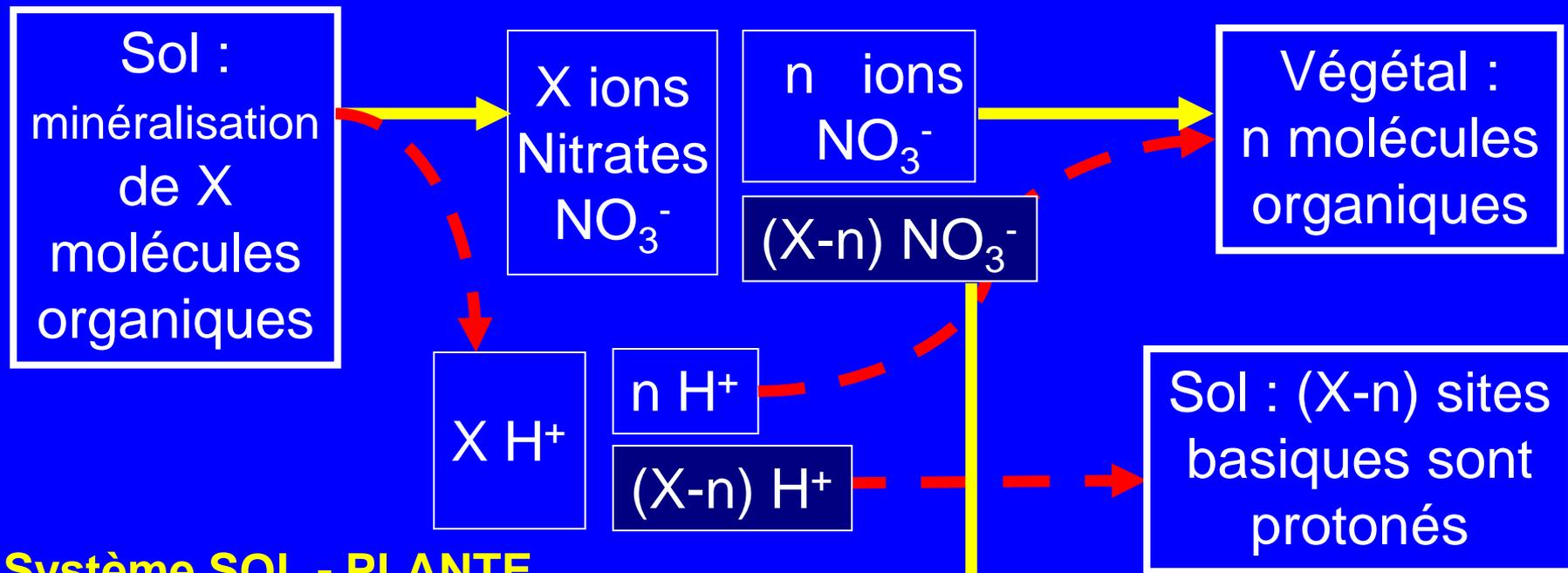
Au sein du système SOL – PLANTE, le bilan de protons est nul.

Le cycle de l'azote source de protons



Dans ce cas également, le bilan de protons est nul. (C'est bien utile pour la suite).

Le cycle de l'azote : principe général de l'estimation



Les nitrates « tracent » l'acidification. Il faudra aussi comptabiliser les entrées.

Si les (X-n) nitrates sortent du système : acidification pérenne

Ainsi pour le cycle de l'azote

L'acidification due au cycle de l'azote devient irréversible si les nitrates sortent du système.

Pour estimer les sorties de nitrates :
mesures dans la nappe phréatique ou
les eaux de drainage des nitrates ou,
indirectement, des cations.

En résumé pour le cycle de l'azote

Le système considéré : SOL - PLANTE

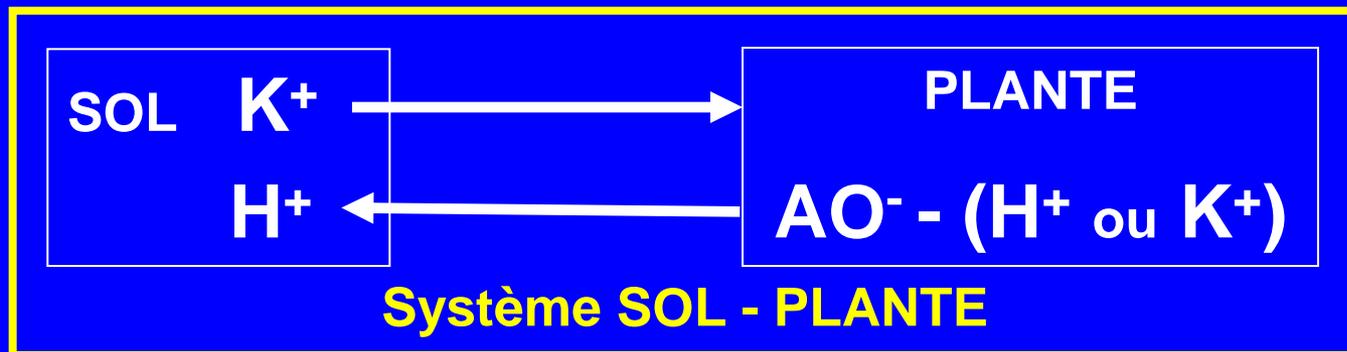
Estimer les sorties de NO_3^-

Tenir compte aussi des entrées (on verra plus loin les apports d'engrais)

Le même bilan doit être fait pour SO_4^{2-} .

Le cycle du carbone source de protons

Les plantes absorbent plus de cations que d'anions (sans N et S)



⇒ Acidification du sol et accumulation d'alcalinité dans la cellule sous forme d'anions organiques (AO^-)

Estimation de l'alcalinité dans la production végétale

Alcalinité = Quantité d'anions organiques
= Σ cations absorbés
- Σ anions absorbés

$$= (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}) - (\text{P}^{-} + \text{Cl}^{-})$$

Exprimés kmolc.ha^{-1}

Bilan du cycle du carbone

La partie exportée de la production représente une sortie d'alcalinité, donc une acidification du système.

La partie restituée (pailles, racines...) reste dans le système SOL - PLANTE.

On ne comptabilise que les exportations.

Pratique du bilan de protons

Sources ou puits hors du système

Molécules issues d'une consommation de protons. Ex : NH_4^+

Molécules de référence : leur bilan ne modifie pas le bilan de protons. Ex : CO_2, NH_3

Molécules issues d'une production de protons. Ex : HCO_3^- , NO_3^-

H^+ libres

$+\text{H}^+ - \text{H}^+$

$+\text{H}^+ - \text{H}^+$

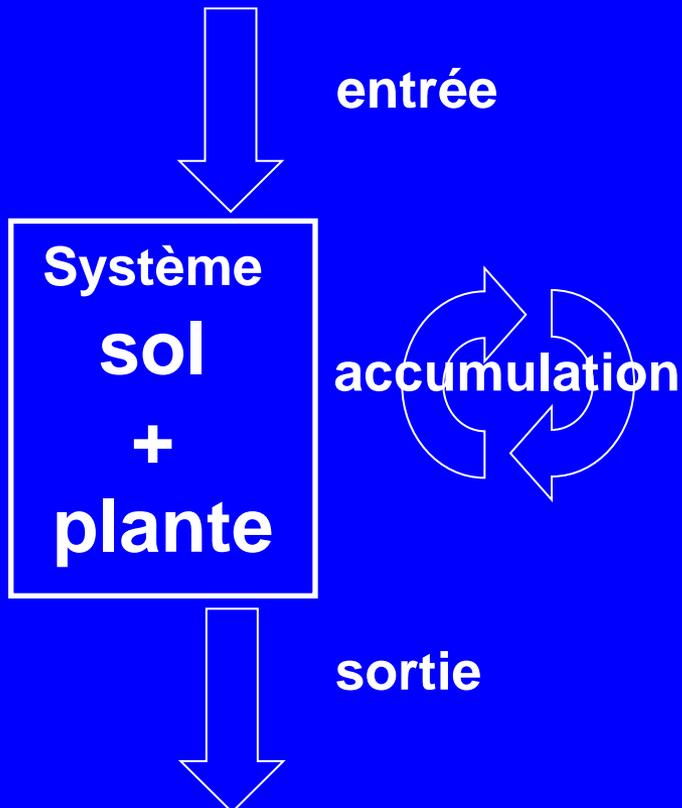
Système SOL - PLANTE

Le bilan de protons

Bilan de protons :

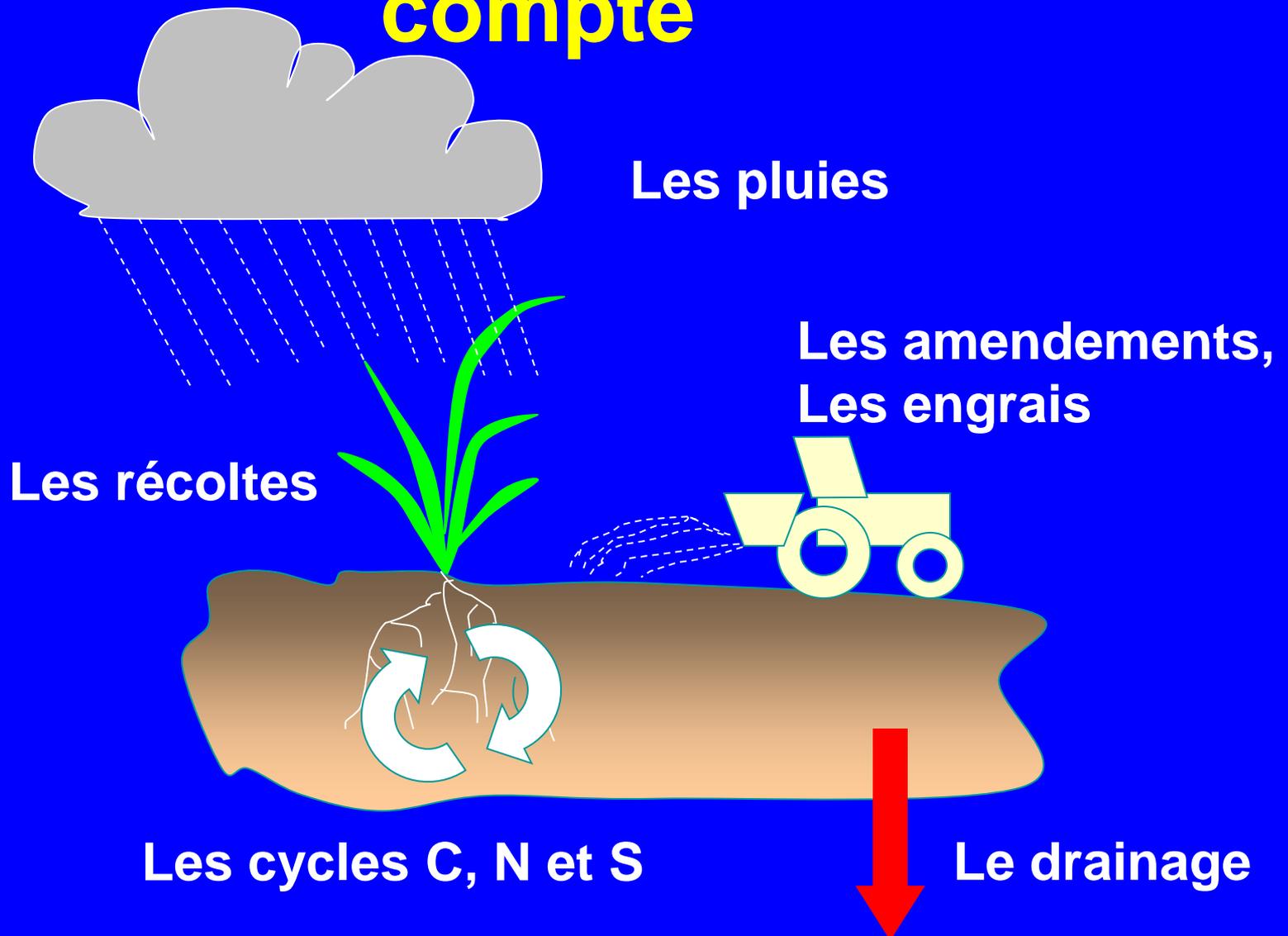
= Bilan des « molécules chargées » (attention au signe de la molécule) ,

= entrée – sortie – accumulation



	Cas 1 NO_3^-	Cas 2 NO_3^-	Cas 3 NH_4^+	Cas 4 NH_4^+
entrée	0	+ 1	+ 1	+ 1
accumul.	0	0	0	+ 1
sortie	- 1	0	0	0
bilan	+ 1	- 1	+ 1	0

Les postes à prendre en compte



Les postes à prendre en compte

Les sorties de NO_3^- et SO_4^{2-} , (HCO_3^- sols alcalins)

Les exportations par les cultures,

Les entrées dues aux engrais azotés : MAP, DAP et nitrate de calcium,

Les entrées dues aux produits organiques,

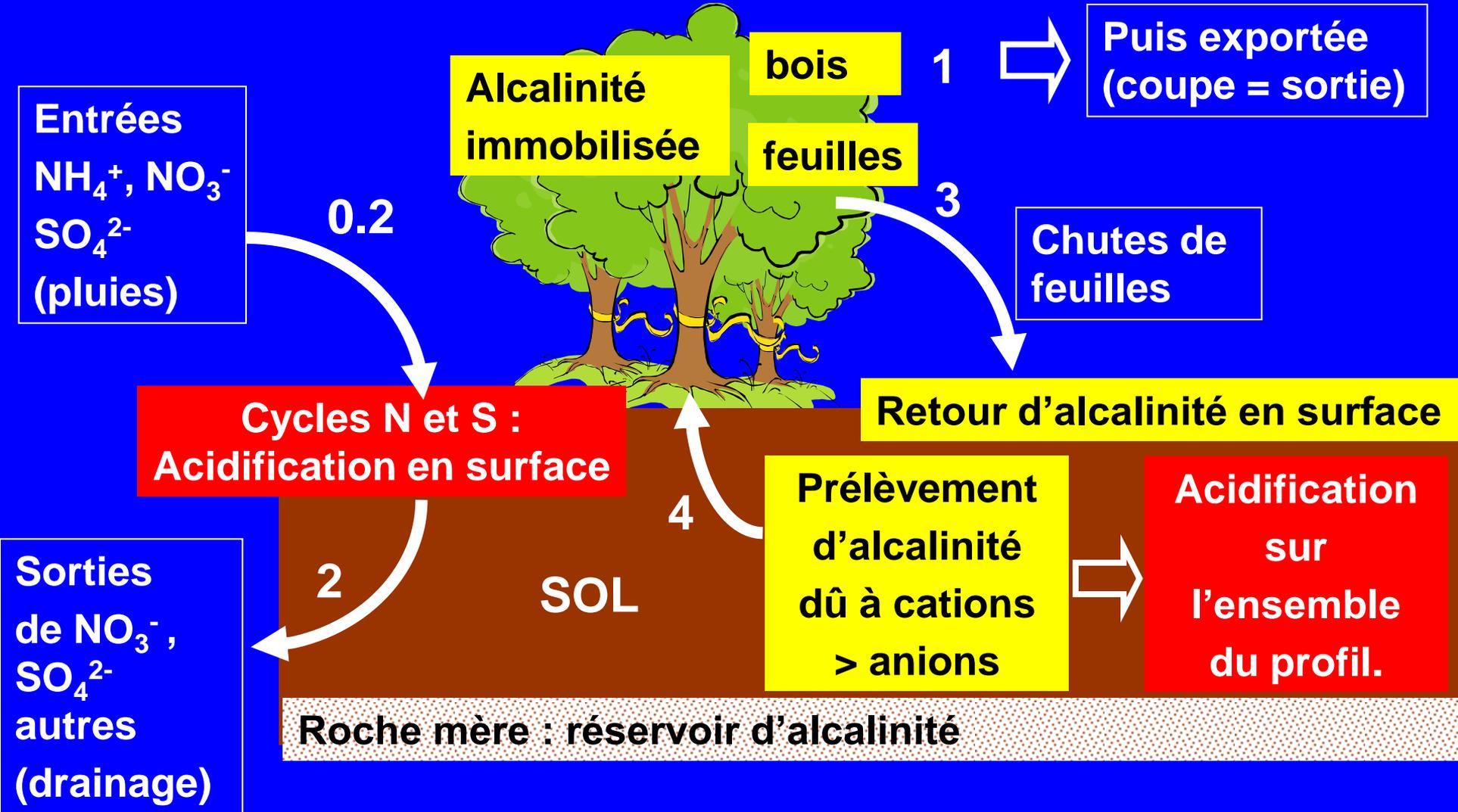
Les entrées dues aux pluies.

On va voir l'exemple de FX.

Rappel, on néglige les accumulations.

Un exemple de bilan sous forêt

données en $\text{kmolc} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, d'après Ranger 1996



Contrôle des calculs

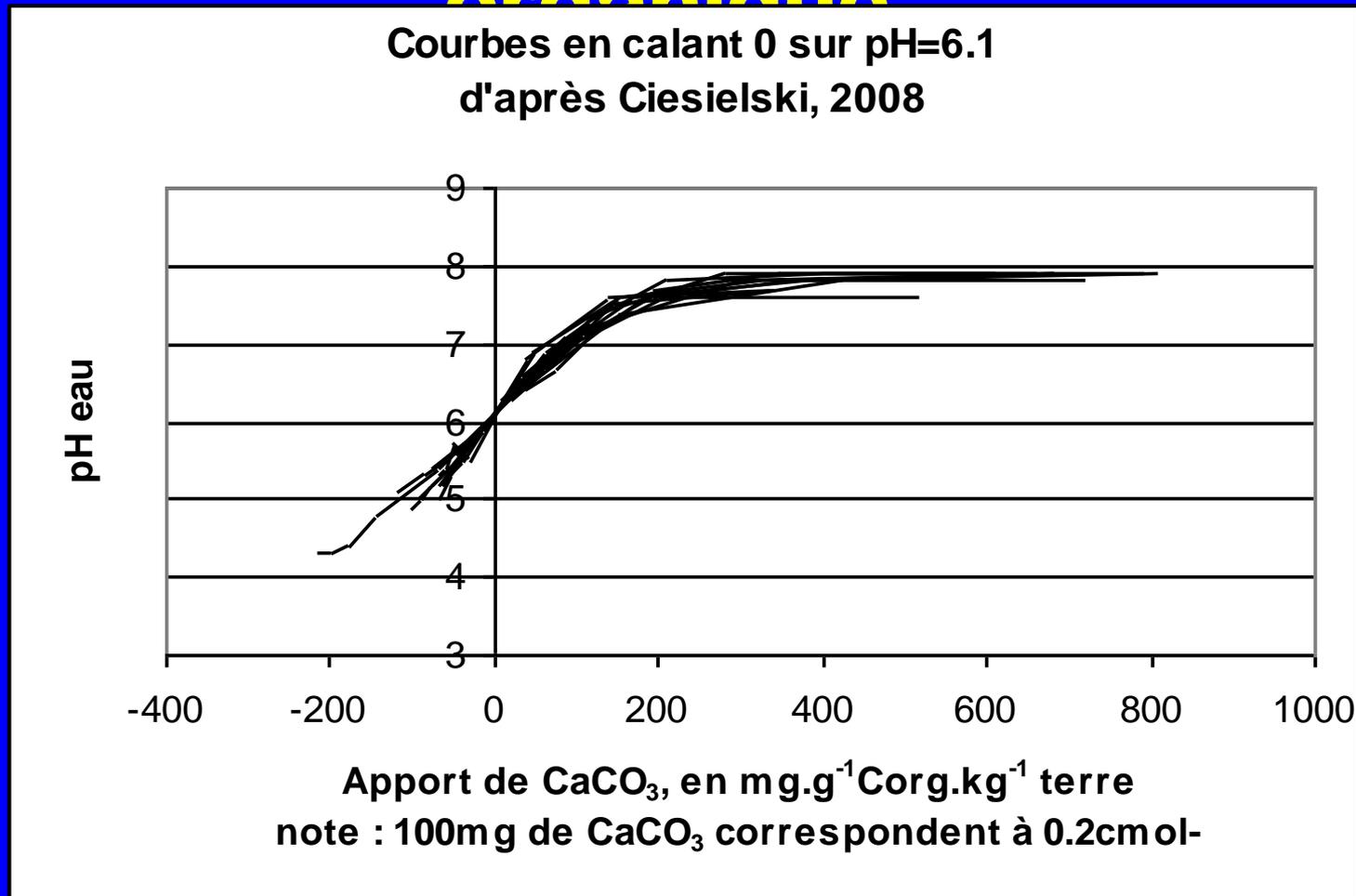
Le contrôle s'effectue sur une période plutôt longue (5-10 ans).

Première méthode :

Si on connaît le pouvoir tampon du sol PT et la variation de pH :

Bilan de protons $\approx \Delta\text{pH} * \text{PT} * \text{masse de terre}$

Le pouvoir tampon est fonction de la teneur en carbone organique



Contrôle des calculs

Deuxième méthode :

La production de protons entraîne la protonation de sites basiques :



La CEC effective diminue :

Bilan de protons $\approx \Delta$ CEC effective * masse de terre

CONCLUSION : **de l'intérêt du bilan de** **protons**

D'accord, ce n'est pas simple. Mais :

Le calcul est faisable, voir l'exemple de FX,

**Les mécanismes à l'origine de l'acidification
sont explicités,**

**La contribution de chacun de ces mécanismes
à l'acidification est estimée,**

**Dès lors, différents moyens de limiter
l'acidification peuvent être imaginés,**

Et, enfin, on ne parle plus de calcium...

Bibliographie succincte

- Ciesielski H., Sterckeman T., Baliteau J.Y., Caria G., Goutiers V., Willery J.P., 2008. *Evolution du pH et de la capacité d'échange cationique de sols du Nord de la France en fonction des doses de chaulage (CaCO₃)*. Etudes et gestion des sols, 13-3 : 161-170.
- Helyar K.R., Porter W.M. 1989. *Soil acidification, its measurement and the processes involved*. In Soil Acidity and Plant Growth (A.D. Robson Ed.). Academic Press, Sydney. pp 61-101.
- Julien J.L., Charlet L., Dambrine E., Delvaux B., Dufey J., Fardeau J.C., Le Cadre E. et Tessier D., 2005. *L'acidification des sols*, in « Sols et Environnement », Dunod. pp 516 – 537.
- Ranger J. et Colin-Belgrand M (1996) *Nutrient dynamics of chestnut tree (Castanea sativa Mill.) coppice stand*. Forest Ecology and Management. 86: 259-277.
- Turpin A. 1990. Cours de chimie du sol. Document manuscrit ENFA Toulouse.
- van Breemen N., Mulder J., Driscoll C.T. 1983. *Acidification and alkalinization of soils*. Plant & Soil. 75,3: 283-308.