

# 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<sup>+</sup> libres, (dans la solution du sol)

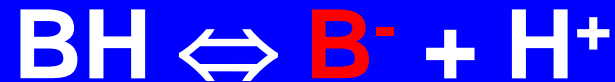


B<sup>-</sup> : les bases susceptibles de capter des protons

BH : les acides susceptibles de donner des protons

Mesure estimée par le « pH du sol »

# L'alcalinité



**Alcalinité = concentration en bases B<sup>-</sup>  
(essentiellement phase solide du sol)**

**C'est la capacité à capter des protons,**

**L'acidification = baisse de B<sup>-</sup>**

**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 :

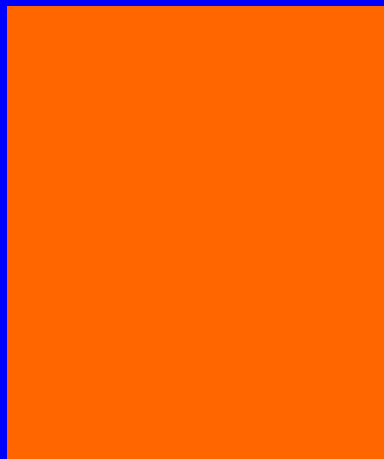
$$= \text{H}^+(\text{entrés} + \text{produits}) - (\text{sortis} + \text{consommés})$$

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

**Son estimation : nous la verrons plus loin**

# pH, acidification et bilan de protons

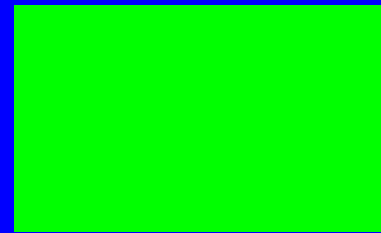
Données en  $\text{kmolc.ha}^{-1}$   
(kilo mole de charge)



**BH**

**200**

**Sites acides**



**B<sup>-</sup>**

**100**

**Sites basiques**

**+**

**.**

**H<sup>+</sup>**

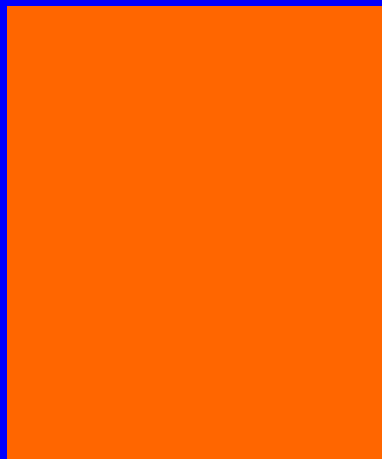
**0.0005**

**Protons  
dans l'eau**

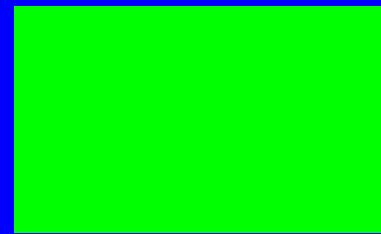
# pH, acidification et bilan de protons

Données en kmolc.ha<sup>-1</sup>  
(kilo mole de charge)

Acidification : 1 H<sup>+</sup>



**BH**  
**200**



**B<sup>-</sup>**  
**100**

+



.

**H<sup>+</sup>**

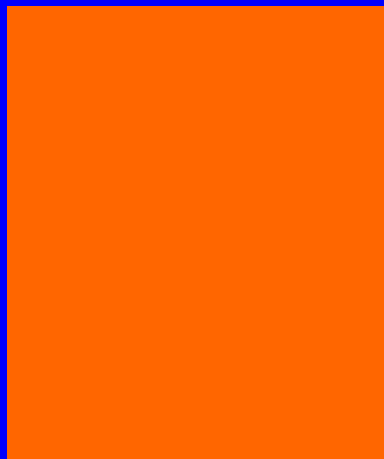
**0.0005**

Note : pour neutraliser 1 kmolc de H<sup>+</sup>, il faut 50 kg de CaCO<sub>3</sub>

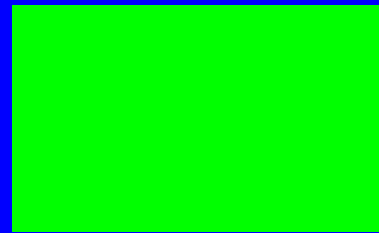


# pH, acidification et bilan de protons

Données en kmolc.ha<sup>-1</sup>  
(kilo mole de charge)



**BH**  
**201**



**B<sup>-</sup>**  
**99**

**+**

**.**

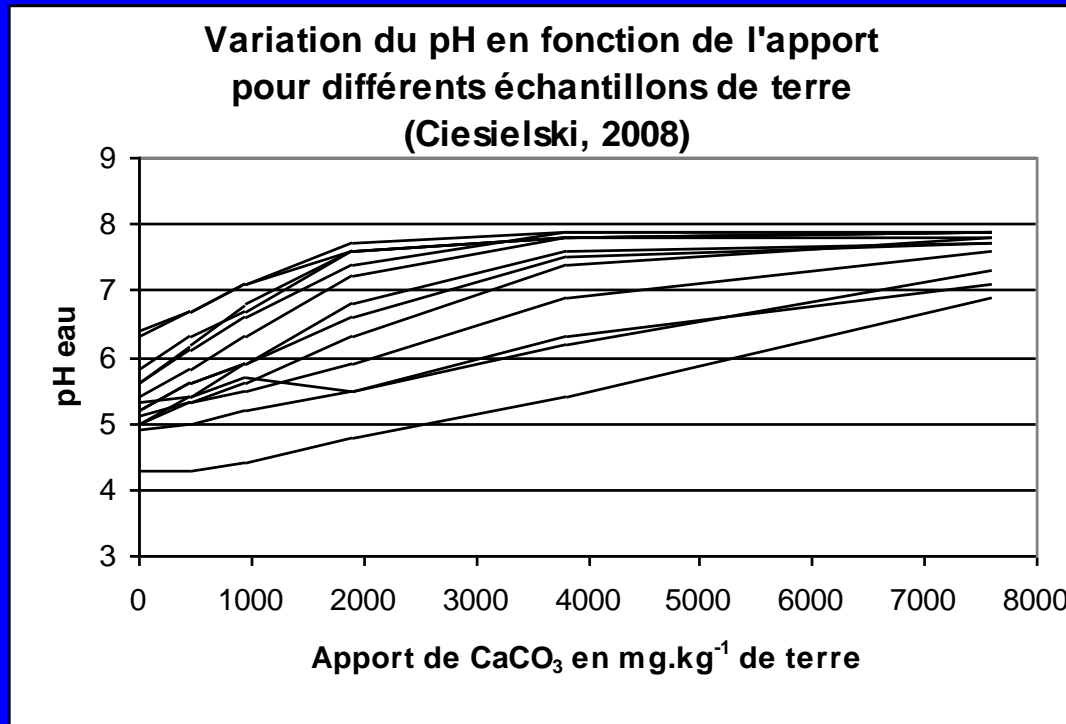
**H<sup>+</sup>**

**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**

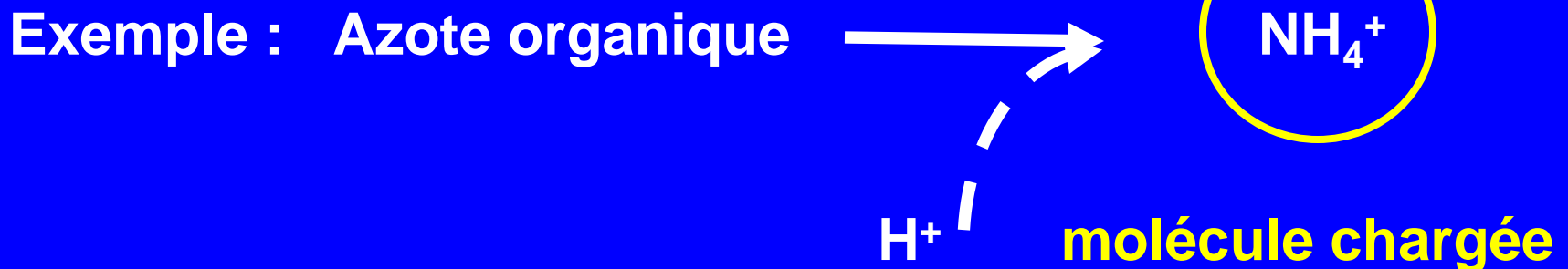
**Conséquence : pour une même acidification (un même bilan de protons), plus le PT est élevé, plus la variation de pH est faible.**

**Mesure délicate, non normalisée.**

# Principe du bilan de protons

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

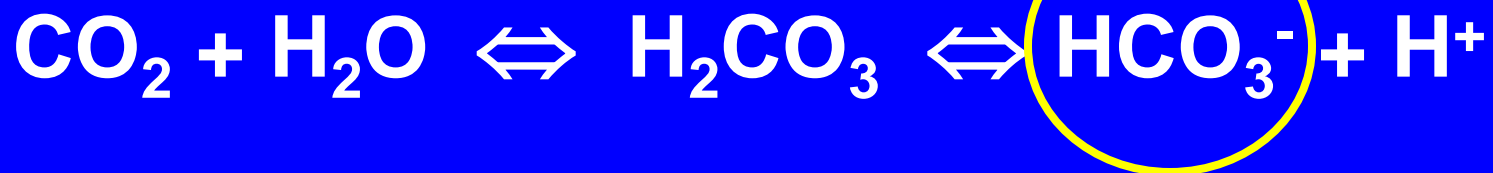
Principe du bilan de protons : Estimer la variation de la quantité de protons grâce à des traceurs, les « molécules chargées » issues d'une production ou d'une consommation de protons



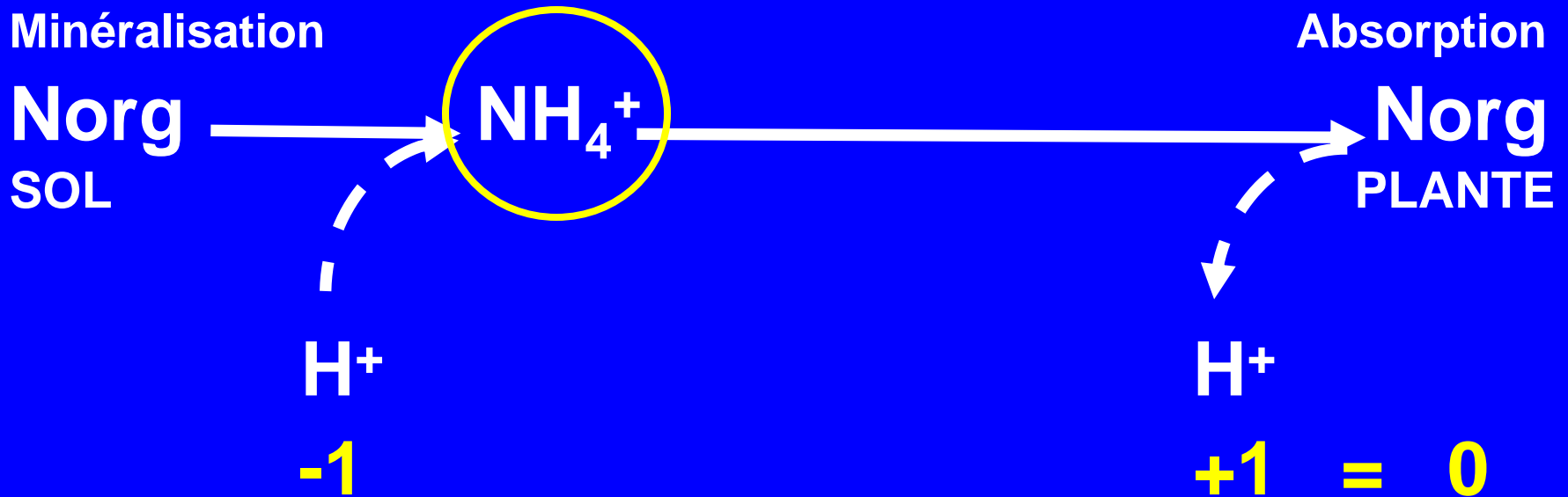
# Principe du bilan de protons

Conséquence : on ne tient pas compte de la variation de la quantité des molécules neutres comme le  $\text{CO}_2$  ou  $\text{NH}_3$ ,

Pour ce type de cas, on suivra  $\text{HCO}_3^-$ , (ou  $\text{NH}_4^+$ ).

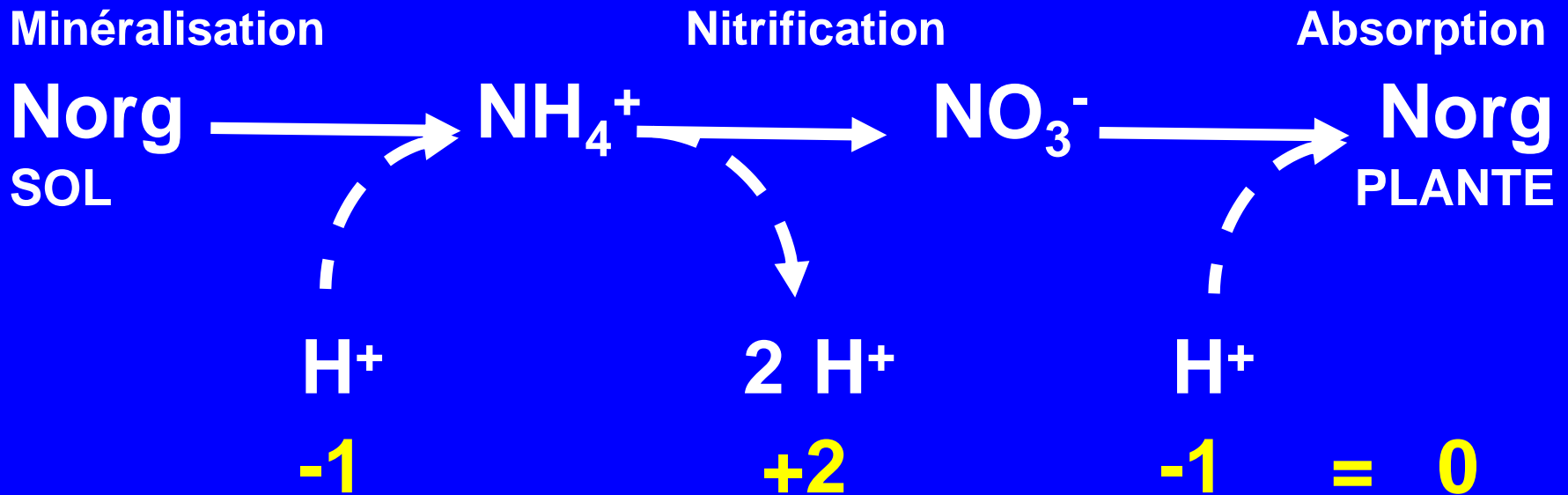


# Le cycle de l'azote source de protons



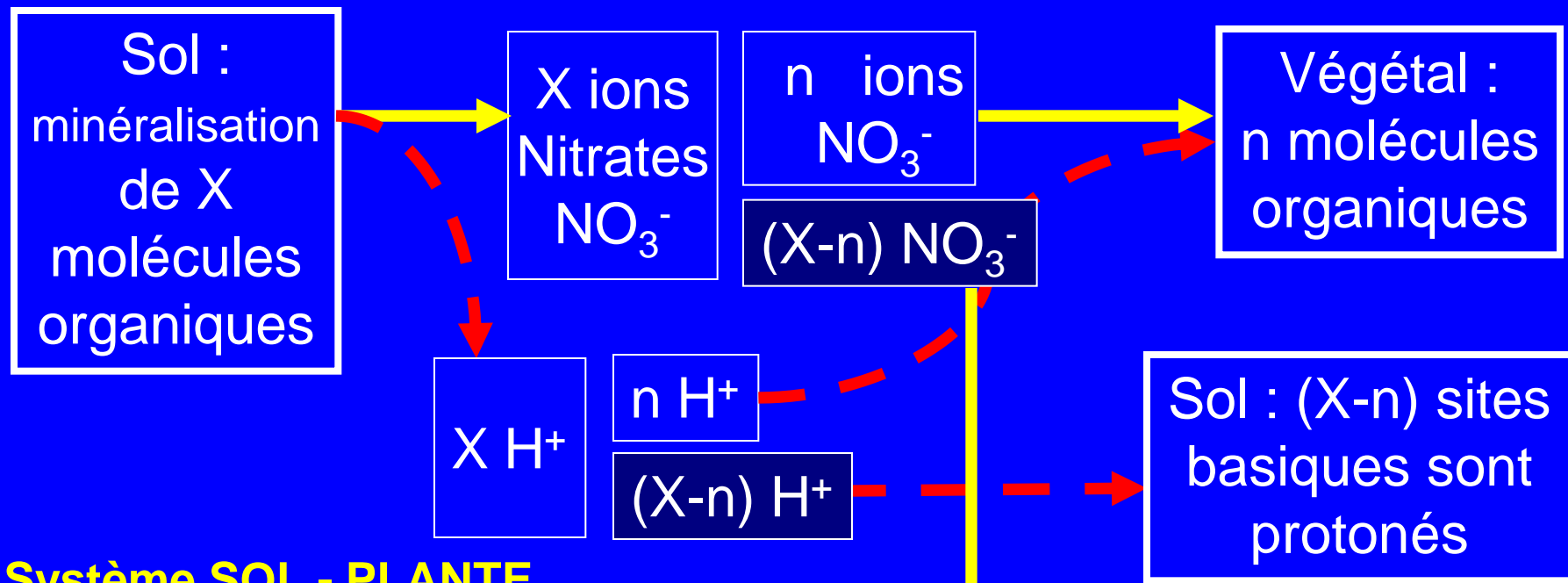
Au sein du système SOL – PLANTE, le bilan de protons est nul.

# 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



**Système SOL - PLANTE**

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**

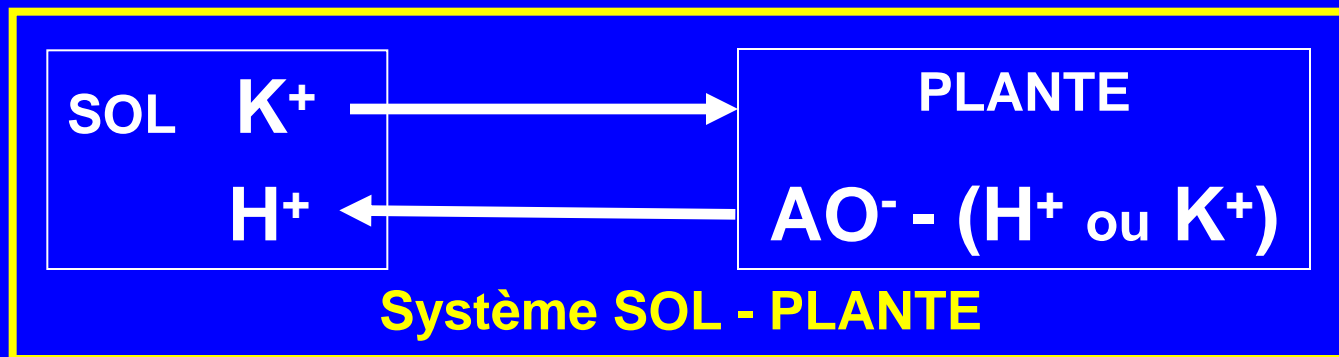
**Estimer les sorties de  $\text{NO}_3^-$**

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

**Le même bilan doit être fait pour  $\text{SO}_4^{2-}$ .**

# 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  
=  $\Sigma$  cations absorbés  
-  $\Sigma$  anions absorbés

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

Exprimés  $\text{kmolc.ha}^{-1}$

# 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 :  $\text{NH}_4^+$

Molécules de référence : leur bilan ne modifie pas le bilan de protons. Ex :  $\text{CO}_2, \text{NH}_3$

Molécules issues d'une production de protons. Ex :  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$

$\text{H}^+$  libres

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

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

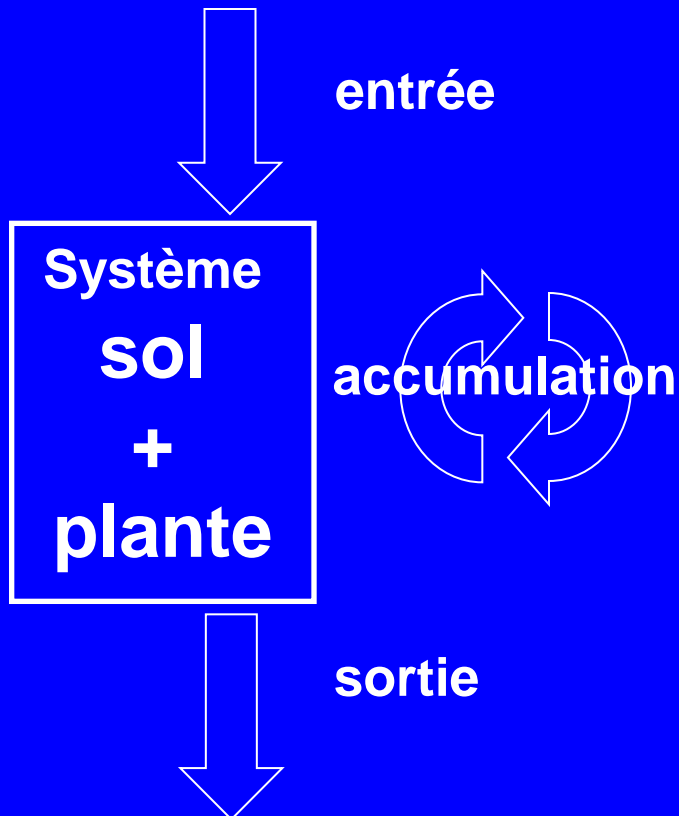
Système SOL - PLANTE

# Le bilan de protons

Bilan de protons :

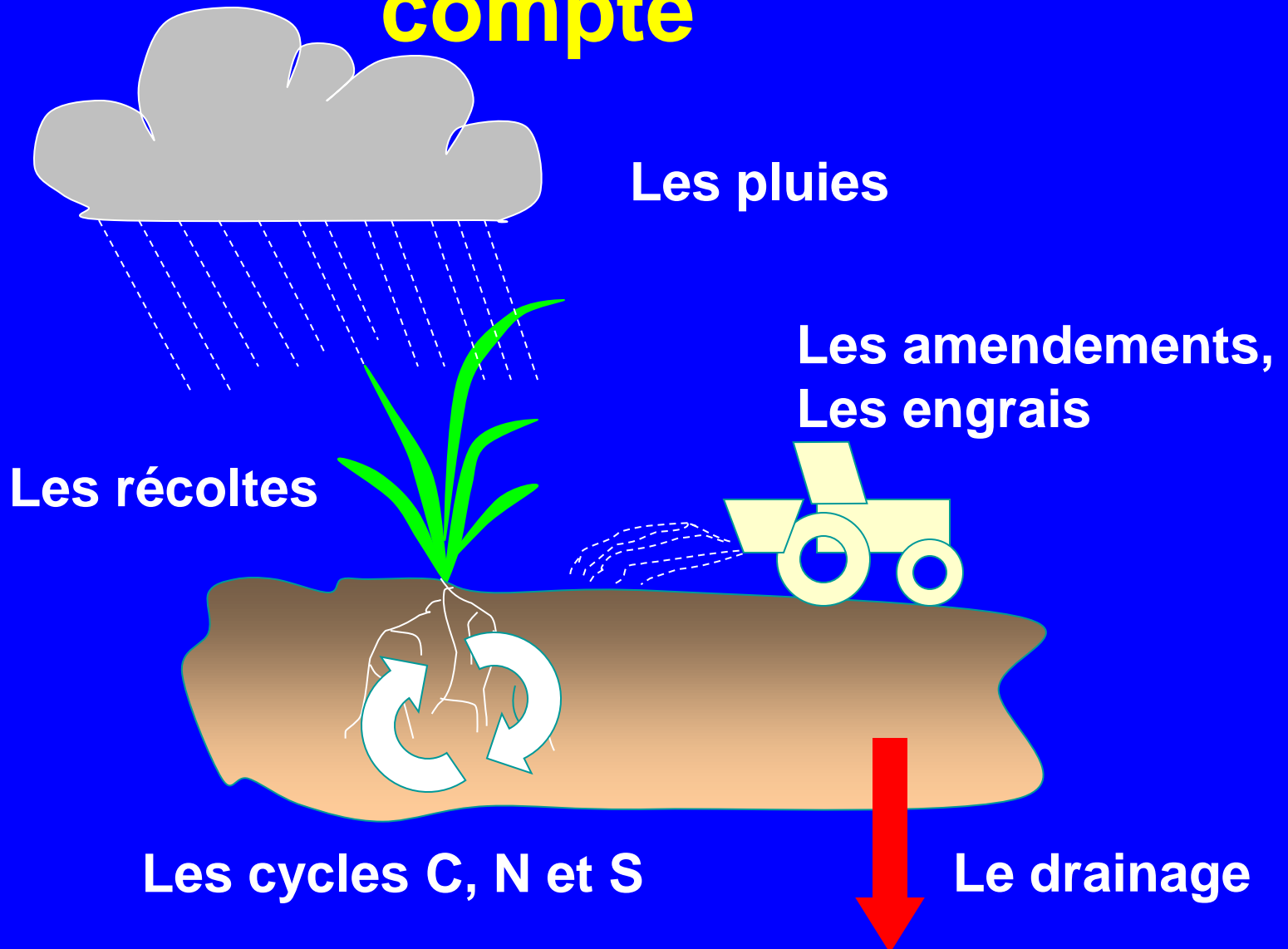
= Bilan des « molécules chargées » (attention au signe de la molécule) ,

= entrée – sortie – accumulation



	Cas 1 $\text{NO}_3^-$	Cas 2 $\text{NO}_3^-$	Cas 3 $\text{NH}_4^+$	Cas 4 $\text{NH}_4^+$
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  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , ( $\text{HCO}_3^-$  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,

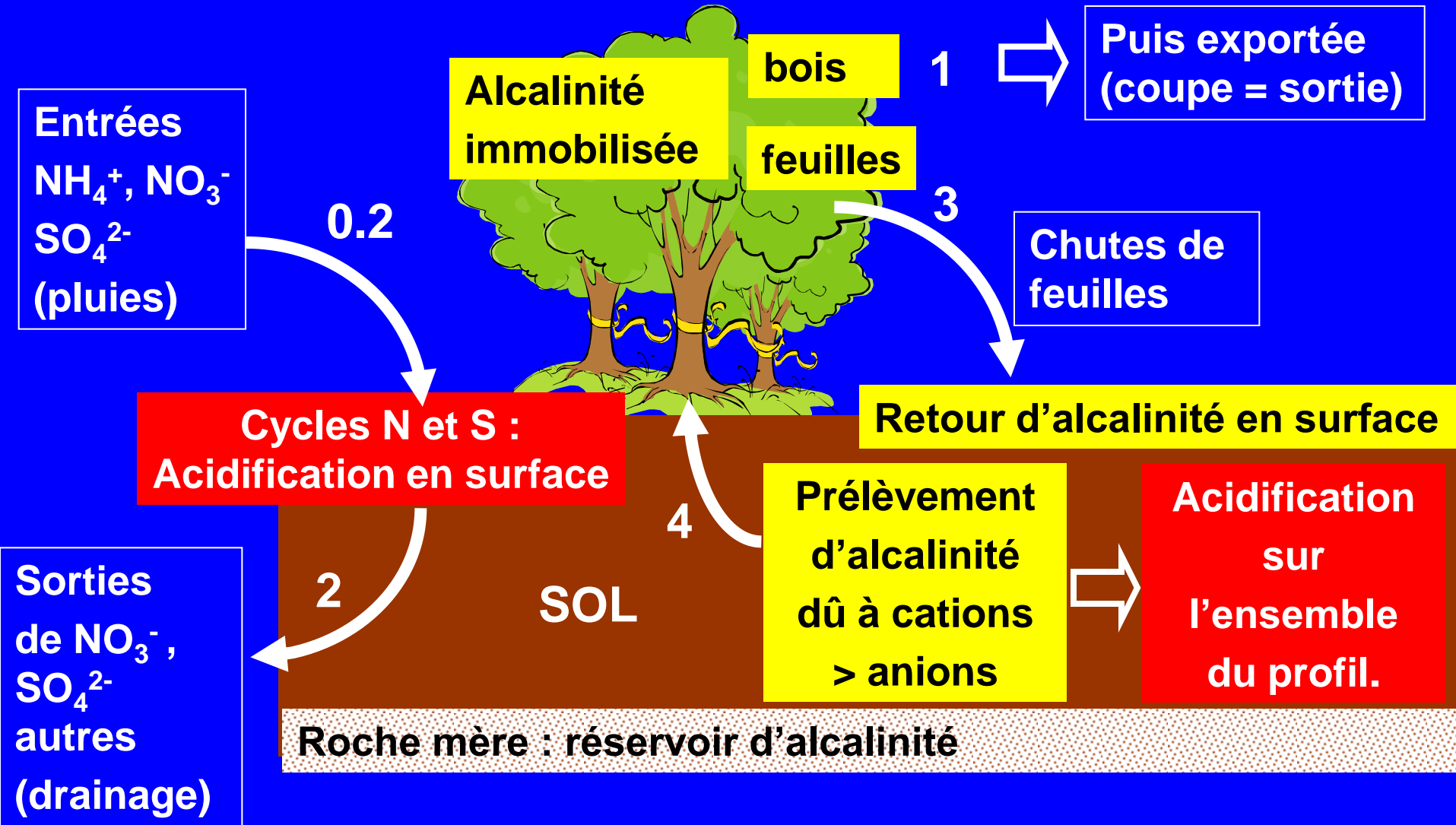
Les entrées dues aux pluies.

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

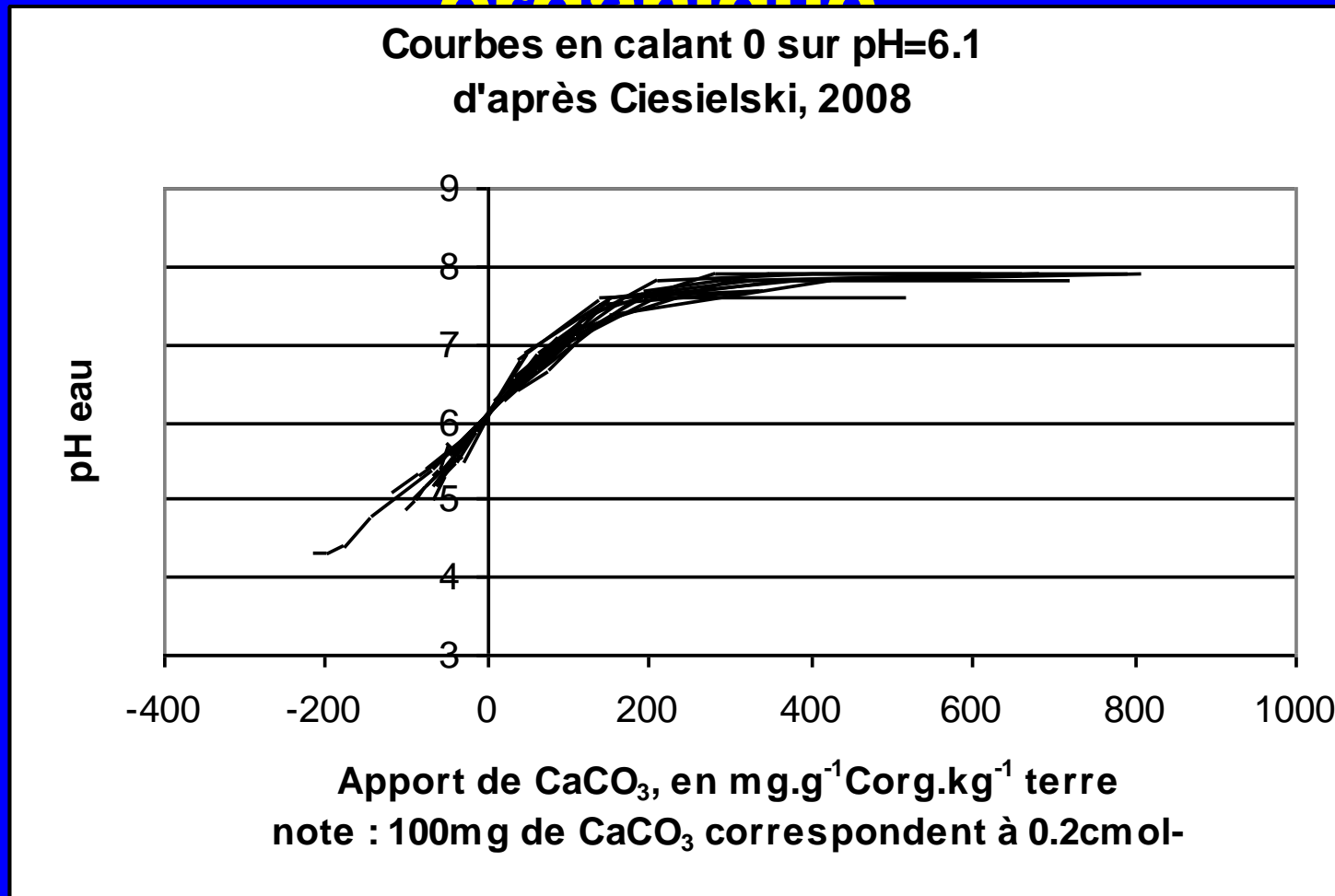
Le contrôle s'effectue sur une période plutôt longue (5-10 ans).

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 (CaCO<sub>3</sub>)*. 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 alkalization of soils*. Plant & Soil. 75,3: 283-308.