

Sous le haut patronage



Avec le soutien



28 octobre
2020 en distanciel

SOLS ACIDES ET SOLS CALCAIRES – MÉCANISMES D'ACIDIFICATION



SOLS ACIDES ET SOLS CALCAIRES – RAPPEL DES MÉCANISMES D'ACIDIFICATION

Intervenant : Cambier Philippe, INRAE

principales sources : COMIFER (*brochure chaulage*) ;
Julien et al. *L'acidification des sols*, 2011 ; Sposito, *The
chemistry of soils*, 2016 ; W. de Vries and coll.

Sous le haut
patronage

INTRODUCTION – RAPPELS DE NOTIONS DE CHIMIE

– l'acide AH donne 1 H⁺ et sa base conjuguée A⁻ $AH \rightarrow A^{-} + H^{+}$ (1)

– la base B avec H⁺ donne l'acide conjugué BH $B + H^{+} \rightarrow BH^{+}$ (2)

(écriture simplifiée, omettant H₂O: H⁺ au lieu de H₃O⁺...)

Exemple NH₃ → NH₄⁺ ; ou bien anion B⁻ → BH⁰

aussi espèces amphotères: ex. HCO₃⁻ $\xrightarrow{+H^{+}}$ H₂CO₃ ou $\xrightarrow{-H^{+}}$ CO₃²⁻, selon pH(milieu)

Réactions réversibles, respectant des équations d'équilibres ; exemple avec réaction (1) :

$(A^{-}) \times (H^{+}) / (AH) = K_a \Leftrightarrow \log(A^{-}) + \log(H^{+}) - \log(AH) = \log(K_a) \Rightarrow pK_a = pH(\text{équiv.})$

DEFINITIONS: ACIDIFICATION, POUVOIR TAMPON...

Evaluer I/O de protons dans le sol et leur bilan: **bilan > 0 = acidification**

Remarque: **Bilan(H⁺) > 0** => (généralement) **pH_(solution sol) ↓**

Mais en sol carbonaté, possible **Bilan(H⁺) > 0** sans effet sur le pH

Rappels: acides et bases respectivement **sources** et puits de protons

Puits de protons (ou puits d'acidité) = source d'alcalinité (ou de basicité) ; cf. en particulier **Capacité Neutralisante** du sol, ou simplement **Alcalinité du sol**.

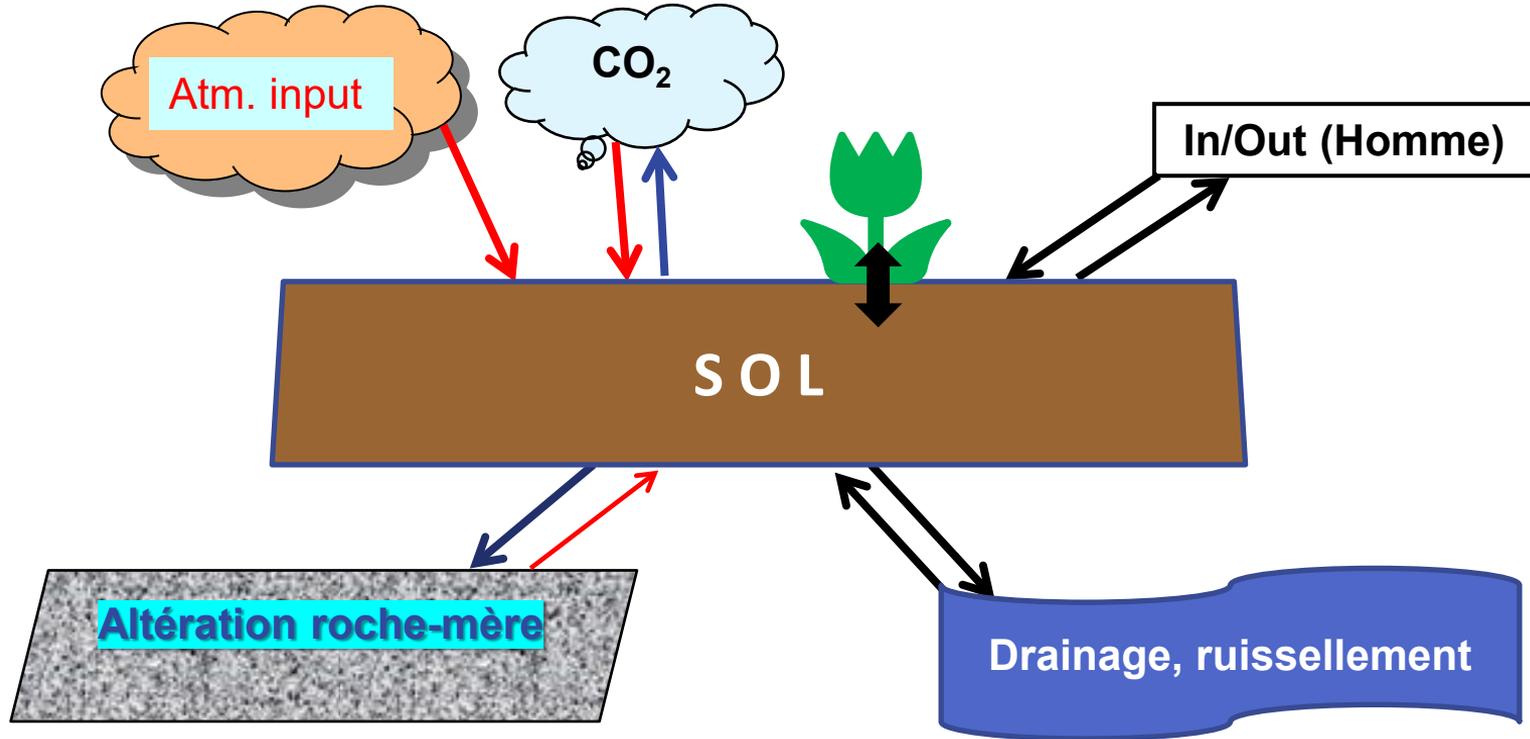
Bilan(H⁺) > 0 => (toujours) **alcalinité du sol ↓**

Pouvoir Tampon du sol = Qté(H⁺) neutralisée par unité pH (dérivée de f° input(H⁺) vs pH)

Sous le haut patronage

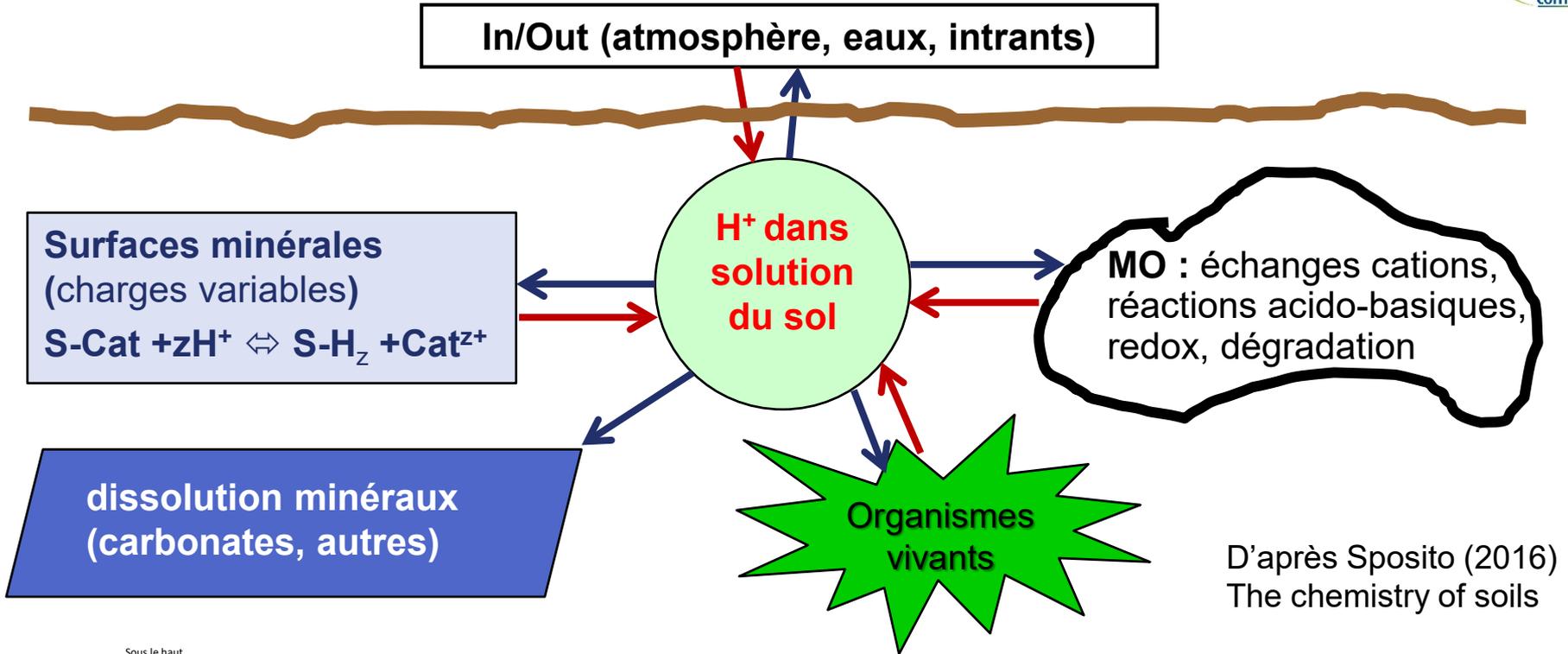


SCHÉMA I/O DE PROTONS DANS LE SOL



Sous le haut patronage

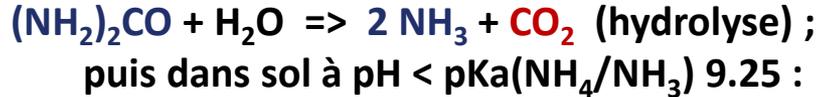
Schéma I/O d'H⁺ en solution du sol (où mesure pH)



D'après Sposito (2016)
The chemistry of soils

Sous le haut patronage

EXEMPLE DE RÉACTIONS FAISANT SUITE À FERTILISATION : DEVENIR DE L'URÉE DANS SOL-EAU-PLANTE(-ATMOSPHÈRE)



- puis absorption NH_4^+ / racine qui doit être neutralisée (N.E.) / **exsudation H^+**
- ... mais si nitrification avant absorption :
- $2 \text{NH}_4^+ + 4 \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ (nitrification = oxydation + **acidification**)
- puis absorption NO_3^- / racine qui doit être **neutralisée**, etc.

} Bilan
 H^+ nul
ou > 0

Sous le haut
patronage

CONCLUSION D'INTRODUCTION – APERÇU PLAN

Pour étudier les mécanismes d'acidification, pour faire le bilan de protons dans le sol, considérer 1 élément oui!, mais pas 1 réaction isolée! Étudier son devenir complet dans un agrosystème englobant le sol: ~ atmosphère-intrants-plante-sol-eau

PLAN

Processus dans des systèmes des +simples à +complexes :

1. $\text{CO}_{2(\text{atm})} + \text{CaCO}_{3(\text{sol})} + \text{solution}_{(\text{sol})}$
2. Cycle C en "système naturel" (forêt) : air-plante-MO-sol-eau
3. "Cycle N" dans agrosystèmes (air-intrant-plante-MO-sol-eau)

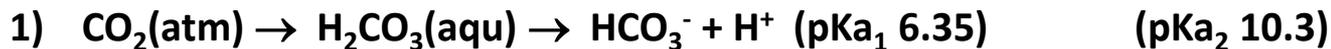
Retour sur capacité neutralisante et pouvoir tampon du sol

CYCLE C – 1^{ER} MÉCANISME D'ACIDIFICATION, SIMPLE

CO₂(atm)

Système inclut : CO₂(atm), solution sol, CaCO₃(solide)

Réactions en jeu :



L'entrée de CO₂(atm) déplace les réactions vers droite mais...

c'est réversible (par ex. réprécipitation si séchage) et **déterminé à l'équilibre par les lois entre phases (solide, aqueuse, gaz) et entre acides et bases**

Ce système simple multi-phases est très contraint (à l'équilibre), 1! degré de liberté; par exemple, à P(CO₂) atm, pH_{équil.} = 8.3 (si P_{CO2} × 10, pH 7.7)

Donc pas d'effet/pH_{équil.}, cependant, si HCO₃⁻ et Ca lixiviés (respectant N.E.), CaCO₃ solide ↘ (capacité neutralisante ↘) → pérennisation de l'input de H⁺

solution
du sol

2 HCO₃⁻
+ Ca²⁺

Sous le haut
patronage

MÉCANISME SEMBLABLE SUR SOL NON CARBONATÉ (TOUJOURS CYCLE C ABIOTIQUE, AVEC MOS)

$\text{CO}_2(\text{atm})$

Système = $\text{CO}_2(\text{atm})$, solution sol, complexe échange cationique(sol)

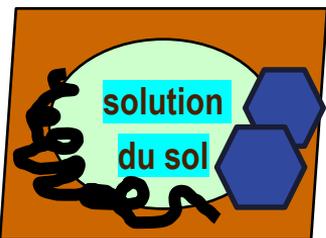
Réactions:

- $\text{CO}_2(\text{atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aqu}) \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ (pKa 6.35)
- $2 \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{CEC}.\text{Ca}_{(\text{sol})} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}_{(\text{aqu})} + \text{CEC}.\text{H}_2(\text{sol})$

après CaCO_3 , 2^e Alcalinité du sol = charges variables de surface et réactions avec sites acido-complexant des MOS (type R-COO⁻) ; en bref CEC.

Tjrs réversible, selon autres lois d'équilibres (échanges, site acido-complexant)

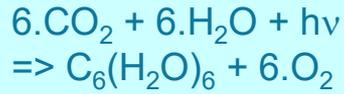
Tjrs la lixiviation pérennisant l'entrée de H^+ , Alcalinité $\searrow \Leftrightarrow \text{fraction}(\text{H}^+)_{\text{surf}} \nearrow$, et cette fois $\text{pH}_{\text{solution}} \searrow$ car fractions $(\text{H}^+)/(\text{Ca}^{2+})$ liées en solution et en surface



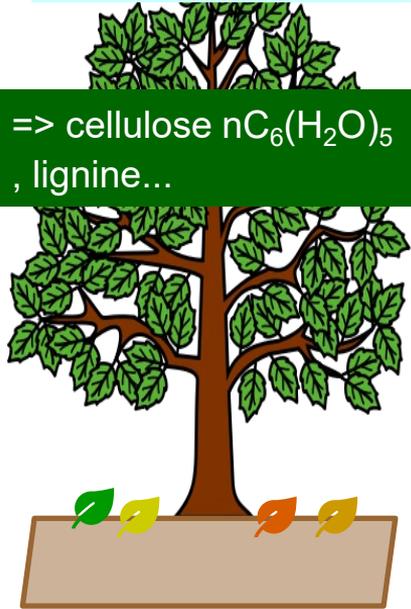
2HCO_3^-
+ Ca^{2+}

Sous le haut patronage

CYCLE C AVEC PLANTE, MO... – SUITE MÉCANISMES



=> cellulose $n\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_5$, lignine...



Sous le haut patronage

Photosynthèse: fixation C(atm) en hydrate de Carbone: sucre simple..., cellulose (principal constituant des plantes), ...

puis C(végétal) → Sol via:

- Exsudats (/racines & microorganismes)
- Dégradation (litière, racine morte)
 - Minéralisation complète = retour à $\text{CO}_2(\text{atm})^*$
 - **Humification****

* miné totale ⇔ inverse photosynthèse; **végétal ↗ flux C //syst(atm-sol)**; tjrs acidification pérennisée si sortie ($\text{CAT}^+ \text{An}^-$) par lixiviation ou **exportation**

Humification** (aérobie) = oxydation partielle, condensation, f° acides
 Ex: $2.\text{C}(\text{H}_2\text{O}) + 3/2 \text{O}_2 \Rightarrow (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (acide oxalique)

Plus généralement, très approximativement: $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y \rightarrow \text{Hum}(\text{COOH})_z$
 Anions⁻ lixiviés: le végétal ajoute (à HCO_3^-) Bases orga. de pKa << 6.3

RÉSUMÉ SUR LES MÉCANISMES D'ACIDIFICATION LIÉS AU CYCLE DU CARBONE



$\text{CO}_2(\text{atm})$ est une source majeure, naturelle, d'entrée de protons dans le sol, via les précipitations et le couvert végétal

Le sol et les organismes vivants réémettent du CO_2 vers l'atmosphère mais le bilan est généralement positif = acidification du sol

Le végétal et la *biodégradation* de MO poussent l'acidification plus loin que CO_2 seul

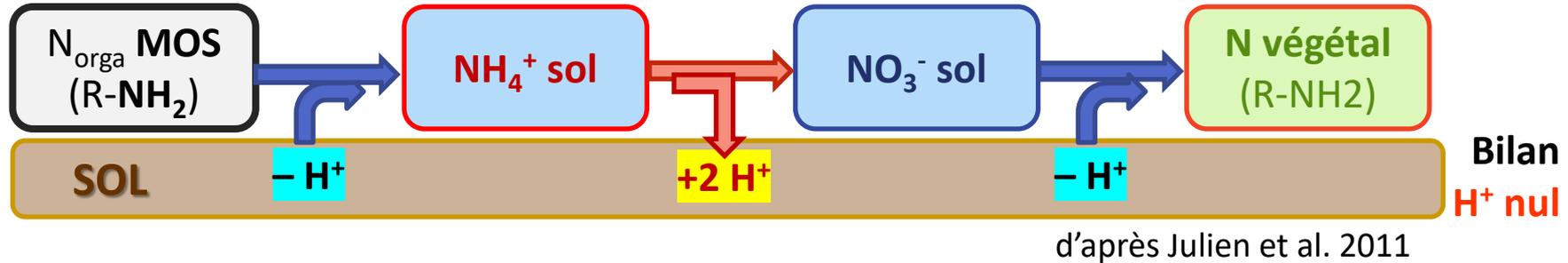
L'input de protons est pérennisé et accumulé grâce aux sorties de cations majeurs des constituants du sol et d'anions associés (HCO_3^- , Anions organiques)

En sols calcaires, alcalinité(CaCO_3) entamée par acidification, sans effet notable sur pH

En sol non carbonaté, et domaine de réactions de surface avec H^+ (charges variables), acidification => (H^+) \nearrow dans complexe d'échange et en solution

Sous le haut patronage

CYCLE N ET ACIDIFICATION, SANS ENGRAIS: N_{MOS} NOURRIT LA PLANTE

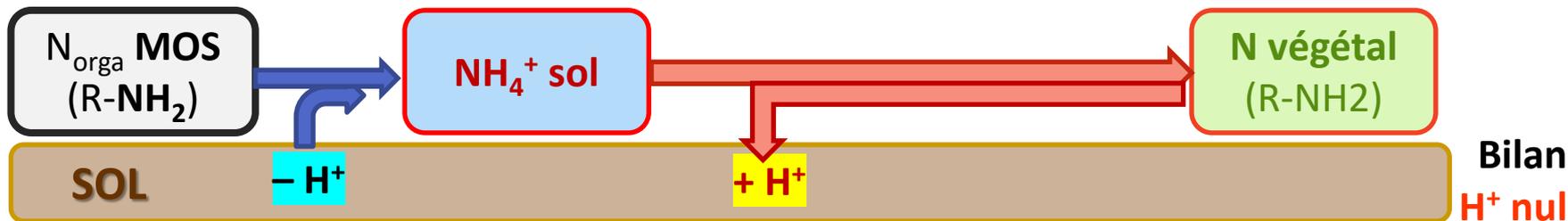


En effet, minéralisation peut s'écrire: $R-NH_2 + x O_2 + H^+ \rightarrow m CO_2 + n H_2O + NH_4^+$
 ex. (ac. aminé glycine) $HOOC-CH_2-NH_2 + 3/2 O_2 + H^+ \rightarrow 2 CO_2 + H_2O + NH_4^+$

Nitrification globale: $NH_4^+ + 2 O_2 \rightarrow NO_3^- + 2 H^+ + H_2O$

Absorption de NO₃⁻ compensée (N.E.) par absorption H⁺ (↔ exsudation OH⁻)

CYCLE N ET ACIDIFICATION, SANS ENGRAIS, N_{MOS} NOURRIT LA PLANTE



En effet, minéralisation peut s'écrire: $R-NH_2 + x O_2 + H^+ \rightarrow m CO_2 + n H_2O + NH_4^+$
 ex. (ac. aminé glycine) $HOOC-CH_2-NH_2 + 3/2 O_2 + H^+ \rightarrow 2 CO_2 + H_2O + NH_4^+$

Absorption de NH₄⁺ compensée (N.E.) par exsudation H⁺

AUTRES INTERACTIONS AZOTE – PROTON

Fixation N₂ : $N_2 + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow 2 NH_3 + H_2 \uparrow$ (niveau cellule)

mais la source d'e⁻ (réducteur) qui s'oxyde, ~ neutralise l'effet alcalinisant,

in fine, +important = input NH₄⁺ dans le sol

Apport d'engrais NH₄⁺



Plante qui absorbe CAT⁺ en excès neutralise (N.E.) par exsudation H⁺
 => **Bilan > 0 pour le sol**

Apport d'engrais NO₃⁻



Plante absorbant anions en excès neutralise par OH⁻ ou HCO₃⁻, ou en absorbant H⁺ du sol.
Bilan < 0 pour le sol

Engrais organique: cf. N_{orga}(MOS)

Sous le haut patronage

APERÇU SUR RÉACTIONS EN MILIEU ANOXIQUE



Dénitrification: $4 \text{ NO}_3^- + 5(\text{CH}_2\text{O}) + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ N}_2 + 5 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ (alcalinisant...,
à part CO_2)

En début de période anaérobie, souvent $\text{P}(\text{CO}_2)_{\text{sol}} \nearrow \Rightarrow \text{pH} \searrow$: acidifiant

Réduction – dissolution de Mn et Fe: la **dissolution consomme beaucoup de H^+**
 \Rightarrow **alcalinisant**

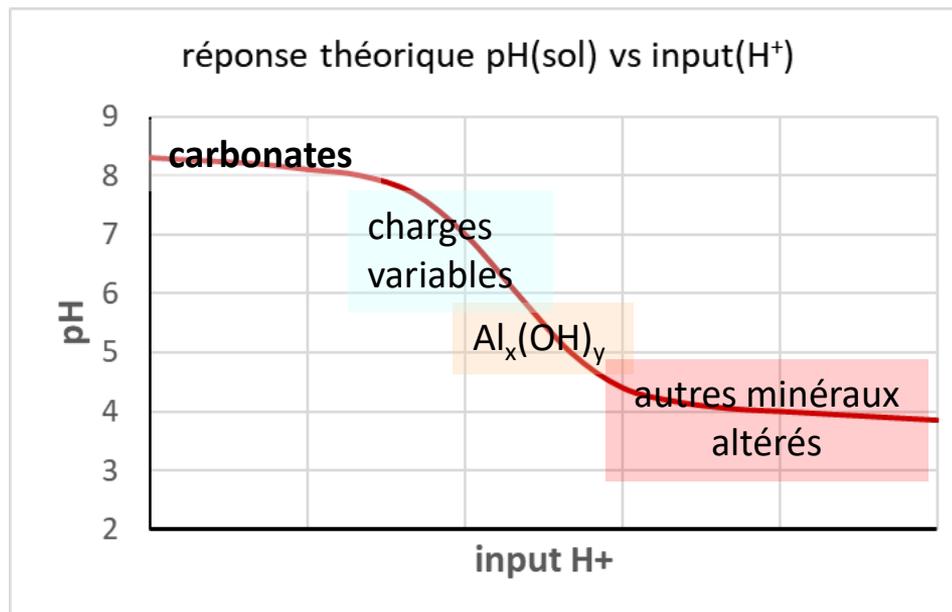
Ex. $8 \text{ FeOOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 17 \text{ H}^+ \rightarrow 8 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ CO}_2 + 14 \text{ H}_2\text{O}$

Sous le haut
patronage

APERÇU SUR LES POUVOIRS TAMPONS DU SOL

Série des bases présentes dans le sol (initialement calcaire) neutralisant (partiellement) l'acidification (durant des millénaires)

//abscisse \Leftrightarrow
capacité de
neutralisation (ex.
 $\text{mol}(\text{H}^+)/\text{kg}$)
Pente faible \Leftrightarrow
pouvoir tampon
élevé (dérivée
inverse $\delta Q_{\text{H}^+}/\delta \text{pH}$)



d'après Julien et al. 2011

RÉSUMÉ ET CONCLUSION QUALITATIVE



Acidification du sol \Leftrightarrow Bilan de $H^+ > 0$

Neutralisation par les bases du sol (= Capacité Neutralisante ou Alcalinité)

Sources(H^+) et mécanismes : CO_2 (atm) et autres retombées acides; oxydation Soufre; dégradation MO aérobie; apport NH_4^+ et absorption/ végétal; sorties de cations majeurs et anions = nitrate, bases conjuguées des sources de H^+ (HCO_3^- , RO^-_{orga})

Principaux constituants du sol contribuant à sa capacité de neutralisation des H^+ , avec différents pouvoirs tampons: carbonates, MOS, et en zone de pH plus critique: Al-hydroxyde et autres minéraux

Sous le haut patronage

MERCI POUR VOTRE ATTENTION



sol sur limon colluvionné,
quelques cailloux calcaires,
roche calcaire sous jacente

Photo J. Michelin

Sous le haut
patronage