

# Déterminisme de la capacité des sols à réduire le gaz à effet de serre N<sub>2</sub>O par leurs propriétés physico-chimiques et implications pour la gestion des émissions

Hénault Catherine (1,2), Bourennane Hocine (2), Ayzac Adeline (2), Céline Ratié (3), Saby Nicolas (3), Véricel Grégory (4), Eglin Thomas (5), Le Gall Cécile (6)

- (1) AgroEcologie, AgroSup Dijon, INRA, Univ. Bourgogne Franche-Comté, F-21000 Dijon, France
- (2) UR SOLS, INRA, 45075 Orléans, France
- (3) InfoSol, INRA, 45075 Orléans, France
- (4) Arvalis-Institut du Végétal, Station inter-instituts - 6, chemin de la côte vieille, 31450 Baziège, France
- (5) ADEME, direction Productions et Energies Durables, Service Forêts, Alimentation et BioEconomie, F-49000 Angers, France
- (6) Terres Inovia, avenue Lucien Brétignières, 78850 Thiverval Grignon, France

**Mots-clés** : gaz à effet de serre N<sub>2</sub>O, sols, pH

## Acte

---

### I. Introduction

L'inventaire français des émissions anthropiques de gaz à effet de serre, attribue aux émissions de N<sub>2</sub>O (oxyde nitreux) par les sols fertilisés une contribution d'environ la moitié des émissions par le secteur agricole, soit 10 % des émissions totales (CITEPA, 2014). N<sub>2</sub>O est un gaz présentant un très fort pouvoir de réchauffement global, de l'ordre de 300 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) sur une base molaire. N<sub>2</sub>O intervient aussi dans la destruction de l'ozone stratosphérique (UNEP, 2013). Dans les sols, ce gaz est essentiellement produit au cours de processus respiratoires microbiens, les premières étapes de la dénitrification et la nitrification. Le seul mécanisme terrestre connu d'élimination de ce gaz est la dernière étape de la dénitrification, la réduction de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> (Butterbach-Bahl *et al.*, 2013). La dénitrification étant un mécanisme respiratoire alternatif, les émissions de N<sub>2</sub>O par les sols sont discontinues et apparaissent sous forme de pics, ponctuels dans l'espace et dans le temps (Hénault *et al.*, 2012). La méta-analyse des émissions de N<sub>2</sub>O par les sols, conduite par Stehfest et Bouwman, (2006) indique que les facteurs qui influencent significativement l'intensité des émissions de N<sub>2</sub>O sont les pratiques agronomiques (fertilisation azotée, type de culture et forme des fertilisants) et les caractéristiques des sols (teneur en carbone organique, pH et texture). A l'échelle globale, ces auteurs ont dégagé une relation linéaire entre l'intensité des flux (kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>) et les quantités d'azote apportées à la parcelle (kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>). Hénault *et al.*, 2009 ont proposé deux grandes classes de stratégies pour limiter les émissions de N<sub>2</sub>O par les sols (1) améliorer l'efficacité de l'utilisation de l'azote à l'échelle de la culture, et (2) intervenir sur le fonctionnement des processus microbiens impliqués dans les émissions de N<sub>2</sub>O. Depuis, l'étude conduite par Pellerin *et al.*, 2017 a permis d'analyser les potentialités d'atténuation des émissions de gaz à effet de serre en relation avec la gestion de l'azote dans les systèmes de culture. Au cours du projet SOLGES financé par l'ADEME et associant l'INRA, Arvalis-Institut du végétal et Terres Inovia, nous avons étudié la répartition et le déterminisme de la capacité microbienne des sols français à réduire N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> en vue de la gestion des émissions de N<sub>2</sub>O par le secteur agricole en favorisant cette transformation.

### II. Méthodologie de caractérisation de la capacité des sols à réduire N<sub>2</sub>O

La première étape de ce travail a consisté à mettre au point un protocole de caractérisation de la capacité des sols à réduire N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>. Cette mesure se fait au laboratoire sur du sol remanié. Le protocole, initialement présenté dans

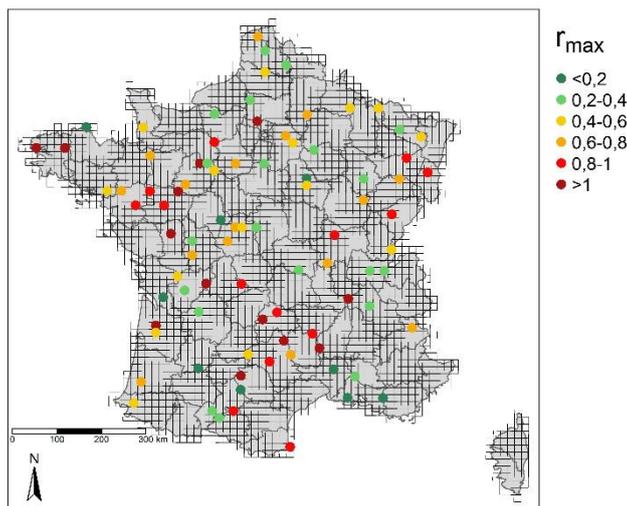
Hénault *et al.*, 2001, fait maintenant l'objet d'une norme technique ISO (ISO/TS20131-2 :2018). Il permet de déterminer deux indices,  $r_{max}$  et index, révélateurs de la capacité des sols à réduire  $N_2O$ .  $r_{max}$  est compris entre 0 et 1.2 et index entre 0 et 200. Plus ces indicateurs sont élevés et moins le sol présente la capacité à réduire  $N_2O$ . Par extension du concept de « Phénotype des sols » (Phillips, 2009) et par avis d'expert, nous avons proposé de classer les sols en 3 catégories de capacité de réduction de  $N_2O$  en  $N_2$  (tableau 1).

Phénotype	Caractéristique de fonctionnement du sol	Règle
$N_2ORED+$	Présente la capacité de réduire $N_2O$	$r_{max}$ et index respectivement inférieur à 0.4 et 30
$N_2ORED-$	Présente une très faible capacité à réduire $N_2O$	$r_{max} > 0.8$ ou index $> 50$
$N_2ORED+/-$	Présente une capacité intermédiaire à réduire $N_2O$	autres

**Table 1** : Règles de classification des sols vis-à-vis de leur capacité à réduire  $N_2O$  après réalisation du test ISO/TS20131:2

### III. Capacités de sols français à réduire $N_2O$

La seconde étape de ce travail a été d'appliquer ce protocole sur un panel de sols représentatifs des sols français. Sur la base du Réseau de Mesure de la Qualité des sols (Arrouays *et al.*, 2003) et en mobilisant la méthode de sélection des sites proposée par Minasny et Mc Bratney (2006), nous avons mesuré la capacité de 90 sols français à réduire  $N_2O$  en  $N_2$ , la sélection de sites RMQS retenue permettant de couvrir spatialement le pays, d'étudier des sols cultivés, des sols en prairie et des sols forestiers, et de couvrir la gamme de pH et de teneur en carbone organique des sols français. Les sols des sites retenus ont été ré-échantillonnés entre septembre 2012 et décembre 2015. Nous avons détecté 36 sites, soit 40 % de l'échantillonnage, présentant une très faible capacité à réduire  $N_2O$  [sol] $_{PHN_2ORED-}$ , 29 sites, soit 32 % de l'échantillonnage, présentant la capacité à réduire  $N_2O$  [sol] $_{PHN_2ORED+}$ , et 25 sites, soit 28 % de l'échantillonnage, présentant des résultats intermédiaires [sol] $_{PHN_2ORED+/-}$ . La figure 1 présente la répartition spatiale de l'indicateur  $r_{max}$ .



**Figure 1** : Indicateur  $r_{max}$  de la capacité des sols à réduire  $N_2O$  des sites ré-échantillonnés et positionnés sur la grille RMQS

### IV. Déterminisme de la capacité des sols à réduire $N_2O$

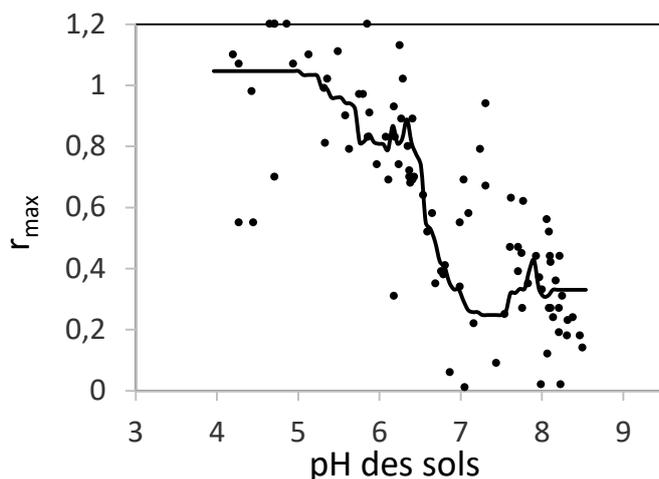
La troisième étape de ce travail a consisté à étudier le déterminisme de la capacité des sols à réduire  $N_2O$  en  $N_2$  par leurs propriétés physico-chimiques, i.e. les 22 paramètres physico-chimiques déterminés lors de la 1<sup>ère</sup> campagne RMQS (Jolivet *et al.*, 2006). Des relations quantitatives ont pu être établies. Quelle que soit la méthode statistique utilisée (Wold *et al.*, 1984, Friedman, 2002, Breiman *et al.*, 1984 ; Tomassone *et al.*, 1988), le pH des sols est apparu le facteur essentiel de contrôle de cette fonction, avec amélioration de la capacité des sols à réduire  $N_2O$  lors de l'augmentation du pH des sols et une contribution de l'ordre de 60 % de ce paramètre à la variabilité des indicateurs

$r_{max}$  et index. Contrairement à l'une de nos hypothèses, le carbone organique des sols n'est pas apparu comme un déterminant de la capacité des sols à réduire  $N_2O$ . D'une part, nous avons défini des fonctions de pédo-transfert basées sur le pH des sols, leur capacité d'échange cationique déterminé par la méthode Cobalt-Hexamine (NF X31-130 ( $cmol\ kg^{-1}$ )) et la teneur en argile ( $g\ kg^{-1}$ ) des sols (équations 1 et 2, avec  $r$  le coefficient de corrélation linéaire entre valeurs mesurées et valeurs prédites de chaque indicateur).

$$r_{max} = -0.4\ pH + 0.026\ CEC - 0.001\ Argile + 3.13 \quad r = 0.88 \quad (\text{Equation 1})$$

$$index = -94.18\ pH + 7.47\ CEC - 0.25\ Argile + 645.12 \quad r = 0.90 \quad (\text{Equation 2})$$

D'autre part, nous avons obtenu grâce à la méthode de traitement statistique GBM (Friedman, 2002), une fonction en escalier, reliant l'indicateur  $r_{max}$  au pH des sols (figure 2).



**Figure 2:**  $r_{max}$  vs pH des sols : points expérimentaux et ajustement par une fonction GBM

Le coefficient de détermination de cette fonction a été estimé à 0.64 avec un RMSE de 0.22. Cette fonction suggère que (i) les sols ayant un pH < 6.4 présentent une faible capacité à réduire  $N_2O$ , ce qui coïncide avec la valeur de  $r_{max} > 0.8$  qui avait été défini par avis d'expert, (ii) les sols ayant un pH > 6.8 réduisent  $N_2O$  efficacement, ce qui coïncide aussi avec la valeur de  $r_{max} < 0.4$  qui avait été défini par avis d'expert et (iii) que la réduction de  $N_2O$  en  $N_2$  des sols devient efficace dans la gamme de pH compris entre 6.4 et 6.8. L'ensemble de ces résultats suggèrent que le pH des sols peut aussi être utilisé comme un indicateur de la capacité des sols à réduire  $N_2O$ .

## V. Application au champ

La quatrième étape de ce travail a permis de tester *in situ* l'effet du chaulage de sols acides sur leur capacité à réduire  $N_2O$  en  $N_2$  et sur leurs émissions de  $N_2O$ . L'expérimentation a été conduite sur une parcelle du domaine de La Jaillière (Arvalis-Institut du Végétal) entre 2013 et 2015. Le sol de cette parcelle est limoneux sableux avec un pH initial < 6.0. Pendant l'expérimentation, cette parcelle a été successivement cultivée en Maïs puis en Blé. Pendant la 1<sup>ère</sup> année, la fertilisation azotée a été appliquée au stade 3 feuilles en mai 2014 à raison de 60 kg N (33.5 % ammonium nitrate). Pendant la 2<sup>nde</sup> année, 3 apports d'azote sous forme ammonium nitrate ont été appliqués, 70 kg N  $ha^{-1}$  le 9/03/2015, 50 kg N  $ha^{-1}$  le 30/03/2015 et 60 kg N  $ha^{-1}$  le 10/05/2015. L'expérimentation a consisté à la mise en place de 2 traitements sur la parcelle cultivée. Chaque traitement a mis en jeu, 3 sous parcelles en blocs randomisés. Le premier traitement était un témoin et le second traitement a consisté en l'apport de produit chaulant sur les sous-parcelles, soit un apport de CaO (1 t  $ha^{-1}$ ) en septembre 2013 et en septembre 2014. Sur chacune des 6 sous-parcelles, 3 chambres de mesure manuelle des émissions de  $N_2O$  ont été installées (photo 1, 2, 3). Les émissions de  $N_2O$  ont été mesurées régulièrement, accompagnées d'un suivi de l'humidité massique, de l'azote minéral et de la température du sol. Par ailleurs, un suivi du pH du sol et de sa capacité à réduire  $N_2O$  a aussi été réalisé. Ces

mesures ont été réalisées à partir d'échantillons composites de sol par sous-parcelle, prélevés à la tarière sur 0-20 cm, à raison de 10 prélèvements par échantillon composite.



**Photo 1 :** Dispositif expérimental sur le domaine de la Jaillière avec des embases au sol pour les mesures d'émission de N<sub>2</sub>O



**Photo 2 :** Réalisation des prélèvements d'échantillons gazeux au terrain permettant de déterminer le flux d'émission de N<sub>2</sub>O



**Photo 3 :** Constitution d'échantillons composite de sol pour la détermination des variables auxiliaires

Nous avons classiquement observé des pics d'émission de N<sub>2</sub>O après les apports de fertilisants azotés. La dynamique des émissions de N<sub>2</sub>O est apparue significativement différente entre les 2 traitements, i.e. les parcelles témoin et les parcelles chaulées, avec des pics de plus faible intensité pour le traitement avec chaulage (figure 3).

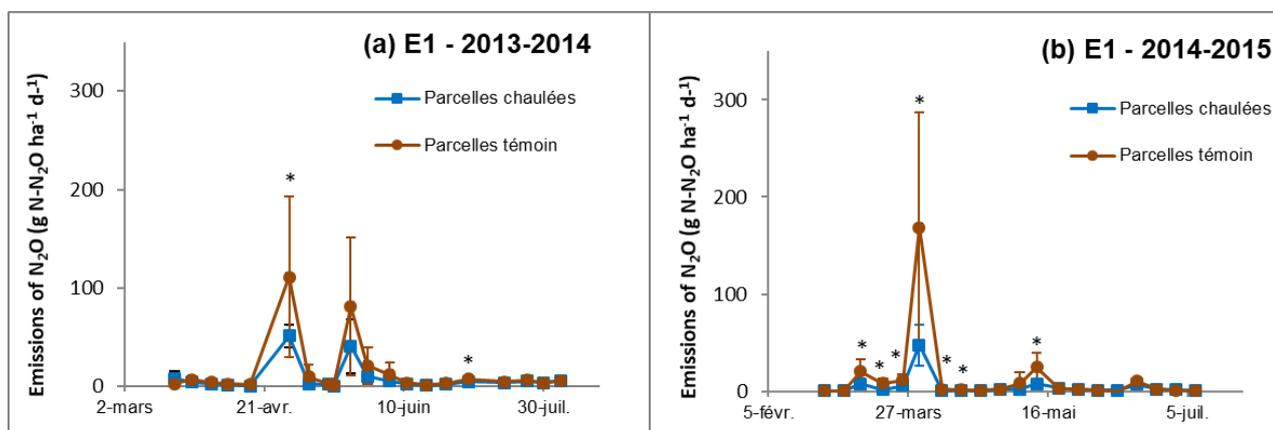
Défini selon l'équation 3, l'abattement des émissions de N<sub>2</sub>O engendré par le chaulage des sols a été estimé sur cet essai de 49 % en 2013 - 2014 et de 66 % en 2014 - 2015.

$$\text{abattement} = \frac{\text{moyenne}(N_2O)_{\text{témoin}} - \text{moyenne}(N_2O)_{\text{chaulées}}}{\text{moyenne}(N_2O)_{\text{témoin}}} \quad (\text{Equation 3})$$

Avec

Moyenne(N<sub>2</sub>O)<sub>témoin</sub> : moyenne des émissions annuelles mesurées sur les parcelles témoin (g N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> année<sup>-1</sup>)

Moyenne(N<sub>2</sub>O)<sub>chaulées</sub> : moyenne des émissions annuelles mesurées sur les parcelles chaulées (g N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> année<sup>-1</sup>)



**Figure 3 :** Emissions de N<sub>2</sub>O mesurées à l'aide de la technique des chambres au sol sur les parcelles témoin et sur les parcelles chaulées. \* indique les dates de mesures où les émissions de N<sub>2</sub>O ont été significativement différentes entre les parcelles chaulées et les parcelles témoin (test t de student, p<0.05)

Outre l'effet attendu du chaulage sur le pH du sol, l'étude a permis de montrer une diminution des indicateurs r<sub>max</sub> et index après apport révélant une meilleure capacité du sol à réduire N<sub>2</sub>O (figure 4). On attribue ainsi l'atténuation des

pics d'émission de N<sub>2</sub>O à une réduction plus importante du N<sub>2</sub>O formé en N<sub>2</sub>.

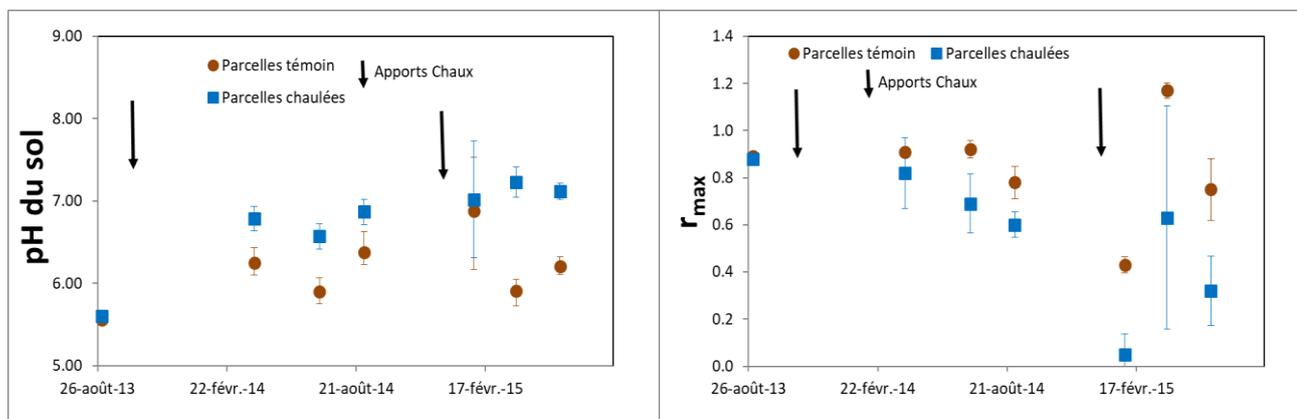


Figure 4 : Effet des apports de produits chaulant sur le pH du sol et l'indicateur  $r_{max}$  de la capacité du sol à réduire N<sub>2</sub>O

## VI. Discussion

Parmi tous les facteurs physico-chimiques mesurés sur les échantillons de sol issus du RMQS, le pH des sols est ressorti comme celui expliquant le plus fortement la variabilité de la capacité des sols à réduire N<sub>2</sub>O.

Le rôle du pH des sols sur les émissions de N<sub>2</sub>O par les sols a déjà été reporté dans la littérature. Il est expliqué principalement par les contraintes d'assemblage fonctionnel de l'enzyme N<sub>2</sub>O réductase aux faibles pH (Liu et al., 2014). Cette étude précise la relation entre pH des sols et capacité à réduire N<sub>2</sub>O tant au niveau des valeurs clé de pH qu'au niveau du type de la relation. Bien que l'hypothèse d'une relation linéaire entre pH et capacité des sols à réduire N<sub>2</sub>O ne soit pas rejetée au cours de l'étude, celle-ci propose un ajustement plus performant sous la forme d'une fonction en escalier, cohérent avec la relation non linéaire observée par Sun *et al.*, 2012. Nous avons observé que la réduction de N<sub>2</sub>O était très peu efficace aux pH inférieurs à 6.4, efficace aux pH supérieurs à 6.8, la zone intermédiaire permettant l'activation de la réduction. Ces valeurs de pH sont cohérentes avec les résultats observés par Liu *et al.*, 2014, leurs expérimentations conduites aux valeurs de pH de 4.0, 6.1 et 8.0 permettant de démontrer un ralentissement de la réduction de N<sub>2</sub>O aux faibles pH. L'intérêt d'atteindre une valeur de pH > 6.8 pour réduire les émissions de N<sub>2</sub>O par les sols est ressorti de notre étude. Récemment Wang *et al.*, 2018 ont aussi fait ressortir cette valeur, pH = 6.8, en observant à l'échelle de la Chine que le coefficient d'émission de N<sub>2</sub>O proposé par l'IPCC serait pertinent jusqu'à cette valeur de pH et augmenterait ensuite avec la diminution du pH.

D'un point de vue appliqué, le pH est un facteur physico-chimique du sol sur lequel il est possible d'agir par exemple en chaulant les sols acides, ce qui peut être réalisé en mobilisant différents types de produits (Goulding, 2016) ou en évitant l'acidification des sols (Merry, 2009). Récemment, Holland *et al.*, 2018, ont proposé une synthèse bibliographique sur l'impact du chaulage sur les sols et les cultures. Ces auteurs ont souligné des impacts positifs pour les cultures par une meilleure disponibilité en P, une diminution de la toxicité de certains métaux lourds et une préservation/amélioration des propriétés physiques des sols. Néanmoins, malgré une courbe de réponse de la production, positive au chaulage, pour de nombreuses cultures, il apparaît aussi que dans certains cas, le chaulage peut favoriser le développement de maladies et l'apparition de déficiences en éléments trace, ce qui est à prendre en compte dans les raisonnements du chaulage. Dans notre étude, la prise en compte de la CEC des sols permet d'améliorer légèrement la prédiction de la capacité des sols à réduire N<sub>2</sub>O, ce qui est cohérent avec la prise en compte de ce paramètre dans le calcul des doses de produits chaulant à apporter par certaines méthodes de calcul, du fait de son rôle dans le pouvoir tampon des sols (Goulding, 2016). L'ensemble des fonctions de pédotransfert qui ont été définies dans ce travail sont basées sur des données acquises à la fois sur des sols cultivés, de prairie et forestiers, sans spécificité de résultats en fonction de ces modes d'occupation. Ceci est en accord avec les travaux présentés par Čuhel et Šimek, 2011 proposant que le ratio des produits de la dénitrification, i.e. N<sub>2</sub>O / (N<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>) dépend du pH du sol plutôt que du type de sol.

Au cours de notre expérimentation au champ, nous avons observé une atténuation des émissions de N<sub>2</sub>O sur les parcelles chaulées en comparaison avec les parcelles témoin sachant que les variables de contrôle plus classiques

des émissions de N<sub>2</sub>O (humidité du sol, température, teneur en azote minéral) n'ont pour leur part pas été affectées par le chaulage. Les valeurs d'abattement des émissions observées (49 %, 66 %) sont apparues cohérentes avec les observations de Mc Millan *et al.*, 2016 ; Shaaban *et al.*, 2015 qui ont rapporté des valeurs d'abattement des émissions de N<sub>2</sub>O comprises entre 16 et 73 % en lien avec le chaulage de sols acides.

Pour calculer le potentiel d'atténuation des émissions de gaz à effet de serre issues de l'agriculture par différentes mesures, Pellerin *et al.*, 2017, ont associé le calcul d'un potentiel d'abattement (i.e. la différence d'émission entre une situation de référence et une situation avec application d'une mesure spécifique, rapportée aux émissions de la situation de référence, equation 3) et d'un potentiel technique d'applicabilité (i.e. la surface sur laquelle l'application de la mesure est techniquement possible). Dans notre cas, ce potentiel technique d'applicabilité pourrait correspondre à la surface de sols fertilisés présentant un pH inférieur à 6.8. Au-delà de ce potentiel technique d'applicabilité, plusieurs critères agronomiques, environnementaux et socio-économiques doivent être pris en compte pour définir l'applicabilité de cette pratique pour réduire les émissions de N<sub>2</sub>O. En ce qui concerne le critère agronomique, il s'agira d'estimer les surfaces en cultures vulnérables à une remontée de pH par développement de maladies ou par déficience en éléments trace. En ce qui concerne le critère environnemental, il est essentiel de prendre en considération l'impact du chaulage sur l'ensemble des gaz à effet de serre et notamment les émissions de CO<sub>2</sub> issues du carbone des produits chaulants (Shaaban *et al.*, 2017 ; De Klein *et al.*, 2006). Une rapide première approche, selon laquelle la totalité du carbone des carbonates serait émis sous forme CO<sub>2</sub> l'année d'application et l'effet du chaulage sur le sol serait mono-annuel, conduit à estimer des émissions de CO<sub>2</sub> issu du carbone contenu dans amendements basiques carbonatés (CaCO<sub>3</sub> par exemple) du même ordre de grandeur que les émissions de N<sub>2</sub>O évitées grâce à cette pratique. Toutefois, le devenir du carbone des carbonates constitue actuellement un sujet en débat, notamment du fait de l'entraînement possible du carbone sous forme dissoute et son restockage en milieu aquatique qui pourraient concerner 50 % du carbone des carbonates apportés (West *et al.*, 2005). Par ailleurs, Pagani et Mallarino (2012) ainsi que Flower et Cabtree (2011) ont présenté des effets d'apports de produits chaulants sur le pH des sols se prolongeant sur plusieurs années, ce qui est en cohérence avec les préconisations concernant cette pratique auprès de la profession agricole. Enfin, l'effet de l'augmentation du pH du sol sur le stockage de carbone reste peu documenté (Paradelo *et al.*, 2015) tandis que pour Hamilton *et al.*, 2007, le chaulage peut favoriser le stockage de carbone. Si des travaux expérimentaux pour consolider ces aspects s'avèrent nécessaires à ce stade pour préciser le cycle de vie des produits chaulants et clarifier l'intérêt ou non de l'usage de ces derniers pour réduire les émissions de GES par les sols, la prise en compte de ces éléments bibliographiques va néanmoins dans le sens d'un intérêt du chaulage par rapport au problème des émissions de N<sub>2</sub>O par le secteur agricole dans le cas de sols acides (pH < 6.8).

Concernant l'aspect socio-économique de la pratique, des réflexions sont actuellement en cours pour trouver les outils économiques permettant de faire partager les coûts des pratiques permettant le stockage du carbone ou l'évitement d'émission de N<sub>2</sub>O aux différents bénéficiaires de ce service de régulation du climat rendu par les sols (Smith *et al.*, 2014).

**En conclusion**, cette étude a permis d'obtenir des précisions mécanistiques et quantitatives de la relation entre les propriétés physico-chimiques des sols et leurs capacités à réduire N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> et en particulier elle a mis en évidence l'importance du pH des sols. Elle a ainsi permis de connaître les pH des sols sur lesquels agir et les pH à viser. Elle a aussi permis de dépasser les étapes de preuve de concept de laboratoire, en observant *in situ* une atténuation des émissions de N<sub>2</sub>O sur un sol acide chaulé. Le développement de ces travaux nécessite maintenant de prendre en compte des critères agronomiques, environnementaux et socio-économiques supplémentaires, notamment via la réalisation d'une analyse poussée du cycle des produits chaulants envisagés.

## Références bibliographiques

- Arrouays, D., Jolivet, C., Bouillon, L., Bodineau, G., Ratié, C., Saby, N., Grolleau, E. Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols de France (RMQS). *Etude et Gestion des Sols*, **10**, 241-250 (2003).
- Breiman, L., Friedman, J.H., Olshen, R.A., Stone, C.J. Classification and Regression trees. Wadsworth, (1984).
- Butterbach-Bahl, K., Baggs, E., Dannenmann, M., Kiese, R., Zechmeister-Boltenstern, S., Nitrous oxide emissions from soils : how well do we understand the processes and their controls. *Phil. Trans. R. Soc. B*. **368**, 20130122 (2013).

- Čuhel, J., Šimek, M. Effect of pH on the denitrifying enzyme activity in pasture soils in relation to the intrinsic differences in denitrifier communities. *Folia Microbiol.* **56**, 230-235 (2011).
- CITEPA. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format SECTEN (2014).
- De Klein, C., Novoa, R.S., Ogle, S., Smith, K.A., Rochette, P., Wirth, T.C. N<sub>2</sub>O emissions from managed soils, and CO<sub>2</sub> emissions from lime and urea application. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use. 54 p. (2006).
- Flower, K.C., Crabtree, W.L. Soil pH change after surface application of lime related to the levels of soil disturbance caused by no-tillage seeding machinery. *Field Crops Res.* **121**, 75-87 (2011).
- Friedman, J.H. Stochastic Gradient Boosting. *Comput Stat Data An.* **38** (4), 367-378 (2002).
- Goulding, K.W.T. Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. *Soil Use Manage.* **32**, 390-399 (2016).
- Hamilton, S., Kurzman, A., Arango, C., Jin, L., Robertson, P. Evidence for carbon sequestration by agricultural liming. *Global Biogeochem Cy.* **21**, GB2021 (2007).
- Hénault C., Cellier P., Jeuffroy M.H., Nicolardot B., Revellin C. Réduire les émissions par les sols du gaz à effet de serre, N<sub>2</sub>O. COMIFER-GEMAS – 9ème rencontres de Blois – Fertilisation raisonnée et analyses de terre : quoi de neuf en 2009 ? Blois, 25-26 nov 2009. (communication orale invitée, résumé, texte intégral 9p), (2009)
- Hénault, C., Chèneby, D., Heurlier, K., Garrido, F., Perez, S., Germon, J.C. Laboratory kinetics of soil denitrification are useful to discriminate soils with potentially high levels of N<sub>2</sub>O emission on the field scale. *Agronomie.* **21**, 713-723 (2001).
- Hénault, C., Grossel, A., Mary, B., Rousset, M., Léonard, J. Nitrous oxide emission by Agricultural Soils : A review of spatial and temporal variability for mitigation. *Pedosphere.* **22**, 426-433 (2012).
- Holland, J.E., Bennett, A.E., Newton, A.C., White, P.J., McKenzie, B.M., George, T.S., Pakeman, R.J., Bailey, J.S., Fornara, D.A., Hayes, R.C. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK : A review. *Sci. Total Environ.* **610-611**, 316-332 (2018)
- Jolivet, C., Boulonne, L., Ratié, C. Manuel du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols. Edition 2006, Unité InfoSol, INRA Orléans, France, 190 p. (2006).
- Liu, B., Frostegård, Å., Bakken, L. Impaired reduction of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> in acid soils is due to a posttranscriptional interference with the expression of *nosZ*. *mBio.* **5**, e0183-14 (2014).
- McMillan, A.S., Pal, P., Phillips, R.C., Palmada, T., Berben, P.H., Jha, N., Saggari, S., Luo, J. Can pH amendments in grazed pastures help reduce N<sub>2</sub>O emissions from denitrification? – The effects of liming and urine addition on the completion of denitrification in fluvial and volcanic soils. *Soil Biol Biochem.* **93**, 90-104 (2016).
- Merry, R.H. Acidity and alkalinity of soils. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). ISBN-978-1-84826-206-5. Eolss Publishers Co. Ltd, Oxford, UK. pp 115-131, (2009)
- Minasny, B., McBratney, A.B. A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. *Comput Geosci-UK.* **32**, 1378-1388 (2006).
- Pagani, A., Mallarino, A. Soil pH and crop grain yield as affected by the source and rate of lime. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **76**, 1877-1886 (2012).
- Paradelo, R., Virto, I., Chenu, C. Net effect of liming on soil organic carbon stocks: A review. *Agric. Ecosys. Env.* **202**, 98-107 (2015).
- Pellerin, S., Banière, L., Angers, D., Béline, F., Benoit, M., Butault, J.P., Chenu, C., Colenne-David, C., De Cara, S., Delame, N., Doreau, M., Dupraz, P., Faverdin, P., Garcia-Launay, F., Hassouna, M., Hénault, C., Jeuffroy, M.H., Klumpp, K., Metay, A., Moran, D., Recous, S., Samson, E., Savini, I., Pardon, L., Chemineau, P. Identifying cost-competitive greenhouse gas mitigation potential of French agriculture. *Environ. Sci. Policy.* **77**, 130-139 (2017).
- Phillips, D.J. Soils as extended composite phenotypes. *Geoderma*, **149**, 143-151 (2009).
- Shaaban, M., Peng, Q., Hu, R., Wu, Y., Lin, S., Zhao, J. Dolomite application to acidic soils: a promising option for mitigating N<sub>2</sub>O emissions. *Environ Sci Pollut Res.* **22**, 19961-19970 (2015).
- Shaaban, M., Wu, L., Peng, Q., van Zwieten, L., Chhajro, M.A., Lin, S., Ahmed, M.M., Khalid, M.S., Abid, M., Hu, R. Influence of ameliorating soil acidity with dolomite on the priming of soil C content and CO<sub>2</sub> emission. *Environ Sci Pollut Res.* **24**, 9241-9250 (2017).
- Smith, P., Bustamante, M., Ahammad, H., Clark, H., Dong, H., Elsiddig, E.A., Haberl, H., Harper, R., House, J., Jafari, M., Masera, O., Mbow, C., Ravidranath, N.H., Rice, C.W., Robledo Abad, C., Romanovskaya, A., Sperling, F., Tubelio, F. Agriculture, forestry and other land use (AFOLU). In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of working group III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2014).

- Stehfest, E., Bouwmann, L. N<sub>2</sub>O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* **74**, 207-228 (2006).
- Sun, P. Zhuge, Y. Zhang, J., Cai, Z. Soil pH was the main controlling factor of the denitrification rates and N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O emission ratios in forest and grassland soils along the Northeast China Transect (NECT). *Soil Sci. Plant Nutr.* **58**: 517-525 (2012).
- Tomassone, R., Danzart, M., Daudin, J.J., Masson, J.P. Discrimination et classement. Masson, Paris (1988).
- UNEP, Drawing down N<sub>2</sub>O to protect climate and ozone layer. A UNEP synthesis report. United Nations Environment Programme (UNEP). Nairobi, Kenya, (2013).
- Wang, Y., Guo, J., Vogt, R.D., Mulder, J., Wang, J., Zhang, X. Soil pH as the chief modifier for regional nitrous oxide emissions: new evidence and implications for global estimates and mitigation. *Glob Change Biol.* **24**, e617-e626 (2018).
- West, T.O., McBride, A.C. The contribution of agricultural lime to carbon dioxide emissions in the United States: dissolution, transport, and net emissions. *Agr Ecosyst Environ.* **108**, 145-154 (2005).
- Wold, S., Ruhe, A., Wold, H., Dunn III, W.J. The collinearity problem in linear regression. The partial least squares (PLS) approach to generalized inverses. *SIAM J Sci Stat Comput.* **3**, 735-743 (1984).