



HAL
open science

Histoire de trois concepts du sol mal maîtrisés : le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique

Jean-Luc Julien, Guilhem Bourrié, Ary Bruand, Christian Feller, Pierre Morlon, Folkert van Oort, Daniel Tessier

► To cite this version:

Jean-Luc Julien, Guilhem Bourrié, Ary Bruand, Christian Feller, Pierre Morlon, et al.. Histoire de trois concepts du sol mal maîtrisés : le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique. *Étude et Gestion des Sols*, 2023, 30, pp.365-381. insu-04220866

HAL Id: insu-04220866

<https://insu.hal.science/insu-04220866>

Submitted on 28 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Histoire de trois concepts du sol mal maîtrisés : le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique

Jean-Luc Julien ^(1*), Guilhem Bourrié ⁽¹⁾, Ary Bruand ^(1,2), Christian Feller ⁽¹⁾, Pierre Morlon ⁽¹⁾, Folkert van Oort ⁽³⁾, Daniel Tessier ⁽¹⁾

1) Membre de l'Académie d'Agriculture de France, 18 rue de Bellechasse, 75007, Paris, France.

2) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 7327 CNRS/INSU-UO-BRGM, Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre, Université d'Orléans, 1A Rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France.

3) Inrae, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, UMR 1402 ECOSYS, Ecotoxicologie/Science du Sol, Centre de Recherches Ile-de-France Versailles-Grignon, RD-10, F-78026 Versailles Cedex, France

* Auteur correspondant : jeanluc_julien@yahoo.fr, 35 avenue Jean Jaurès, 15130 Arpajon sur Cère.

Titre courant : Histoire de trois concepts du sol mal maîtrisés

Résumé

Cet article retrace à grands traits l'évolution des connaissances scientifiques sur les acides, les bases, les cations et les anions, depuis la première tentative d'explication de la nature des acides et des bases (1675) jusqu'à leurs ultimes définitions (1925). Parallèlement, l'évolution des connaissances sur les cations échangeables et la capacité d'échange des sols est racontée depuis 1840 jusqu'à nos jours avec, en contrepoint, la représentation qu'ont les agronomes et les pédologues, principalement français, de ces différents concepts. Enfin, l'histoire de l'intérêt du chaulage, pratiqué depuis l'antiquité romaine, est racontée telle que l'apprécient les agronomes depuis le début du XVII^e siècle.

Ces histoires parallèles mettent en lumière le décalage important entre les acquis scientifiques et les écrits de nombreux agronomes et pédologues de 1925 à 2000 : les cations sont dits « basiques », la capacité d'échange cationique est supposée « constante » et le pH du sol est censé dépendre du « taux de saturation » de la capacité d'échange par les cations basiques, ces derniers chassant les H⁺ « échangeables ». En France, à partir de 1995, des agronomes ont mené de nombreuses actions pour corriger ces idées fausses présentes même chez les chercheurs en Science du sol.

Cette correction de la représentation des cations échangeables et de la capacité d'échange a des conséquences de plusieurs types. Tout d'abord, le pH du sol apparaît contrôlé par l'état des sites à charges variables sur une large gamme de pH. Ensuite, l'agronome peut enfin expliquer les effets du chaulage, connus depuis si longtemps : la hausse du pH et celle de la CEC effective sont étroitement corrélées. Et c'est l'augmentation de la CEC effective, pas celle du pH, qui explique l'amélioration de l'affinité pour l'eau et de la stabilité structurale du sol. Enfin, le mécanisme à la base de cette amélioration est dû à la nature polaire des molécules d'eau et aux forces de Coulomb entre molécules de charges opposées.

40 **Mots-clés**

41 Histoire, agronome, chimie, pH du sol, cation échangeable, capacité d'échange, chaulage,
42 affinité pour l'eau, stabilité structurale.

43

44 **SUMMARY**

45 **Chronicle of three poorly mastered soil concepts: the soil pH, the exchangeable cations and**
46 **the cation exchange capacity**

47 This paper outlines changing insight into scientific knowledge on acids, bases, cations and
48 anions, from the first attempt to explain the nature of acids and bases, around 1675, until
49 their ultimate definitions (1925). At the same time, growing knowledge on the soil's
50 exchangeable cations and cation exchange capacity is described from 1840 to current days,
51 and in parallel, the representation that agronomists and soil scientists, mainly French, have of
52 these different concepts. Finally, the interest of soil liming, practiced since Roman antiquity,
53 is described as considered by the agronomists since the beginning of the 17th century.

54 These three parallel stories highlight the significant gap between the scientific knowledge and
55 the writings by many agronomists and soil scientists from 1925 to 2000. Thus, cations are
56 characterized as being "basic", the cation exchange capacity being assumed to be "constant"
57 and the pH of the soil is considered as depending on the "saturation rate" of the exchange
58 capacity by the base cations, the latter removing the "exchangeable" H⁺. In France, since 1995,
59 agronomists have carried out numerous actions to correct these misconceptions, also in use
60 by some soil scientists.

61 Such a changing representation of the exchangeable cation complex involves various
62 consequences. Firstly, the soil pH appears to be controlled by the status of exchange variable
63 charges sites, for a wide range of pH. Secondly, agronomists finally explain the well-known
64 effects of liming: both the increase of pH and of the effective CEC are closely correlated. In
65 addition, it is the increase in the effective CEC, and not in the pH, that explains the increase in
66 the affinity for water and in soil structure stability. Finally, the mechanism underlying this
67 increase is related to the polar nature of water molecules and the Coulomb forces between
68 molecules with opposite charges.

69 **Key-words**

70 History, agronomy, chemistry, soil pH, exchangeable cation, cation exchange capacity, liming,
71 affinity for water, structure stability.

72

73 **Resumen**

74 **Historia de tres conceptos del suelo mal entendidos: el pH del suelo, los cationes**
75 **intercambiables y la capacidad de intercambio catiónico**

76 Este artículo describe a grandes rasgos la evolución de los conocimientos científicos sobre los
77 ácidos, las bases, los cationes y los aniones, desde el primer intento de explicar la naturaleza
78 de los ácidos y de las bases (1675) hasta sus últimas definiciones (1925). Paralelamente, la
79 evolución de los conocimientos sobre los cationes intercambiables y la capacidad de

80 intercambio de los suelos se cuentan desde 1840 hasta nuestros días con la representación
81 que los agrónomos y los edafólogos, principalmente franceses, tienen de estos diferentes
82 conceptos. Por último, la historia del interés del encalado, practicado desde la antigüedad
83 romana, se cuenta tal como lo perciben los agrónomos desde principios del siglo XVII.

84 Estas historias paralelas ponen de relieve el importante desfase entre los logros científicos y
85 los escritos de numerosos agrónomos y edafólogos de 1925 a 2000: los cationes se llaman
86 «básicos», la capacidad de intercambio catiónico se supone «constante» y se supone que el
87 pH del suelo depende de la «tasa de saturación» de la capacidad de intercambio por los
88 cationes básicos, estos últimos expulsando los H⁺ «intercambiables». En Francia, desde 1995,
89 los agrónomos llevaron a cabo numerosas acciones para corregir estas ideas falsas presentes
90 incluso entre los investigadores en ciencia del suelo.

91 Esta corrección de la representación de los cationes intercambiables y de la capacidad de
92 intercambio tiene consecuencias de varios tipos. En primer lugar, el pH del suelo parece estar
93 controlado por el estado de los sitios con cargas variables en una amplia gama de pH. En
94 segundo lugar, el agrónomo puede finalmente explicar los efectos del encalado, ya conocidos
95 desde hace tanto tiempo: el aumento del pH y el de la CEC efectiva están estrechamente
96 correlacionados. Y es el aumento de la CEC efectiva, no del pH, lo que explica la mejora de la
97 afinidad por el agua y la estabilidad estructural del suelo. Finalmente, el mecanismo detrás de
98 esta mejora está debido a la naturaleza polar de las moléculas de agua y las fuerzas de
99 Coulomb entre moléculas de cargas opuestas.

100 **Palabras clave:** Historia, agronomía, química, pH del suelo, catión intercambiable, capacidad
101 de intercambio, encalado, afinidad por el agua, estabilidad estructural.

102

103

104 **Introduction**

105 La notion d'acidité est connue depuis l'antiquité romaine, de même que la pratique du
106 chaulage¹. La notion d'alkali, contraire de l'acide, date du Moyen Âge. Le chaulage n'a été
107 associé réellement à l'acidité du sol qu'au milieu du XIX^e siècle.

108 Pour comprendre l'acidité du sol et l'effet du chaulage sur le sol, la maîtrise de trois concepts
109 est nécessaire : le pH du sol, les cations échangeables et la capacité d'échange cationique. Les
110 connaissances scientifiques sur ces thèmes ont profondément évolué en 300 ans. Et la
111 représentation de ces concepts par les agronomes et les pédologues a aussi évolué. Par
112 exemple, les cations échangeables ont été longtemps considérés comme des cations
113 « basiques » ; cette appellation inappropriée perdure d'ailleurs encore (Lambers et Barrow,
114 2020). Revisiter cette histoire permet de comprendre une réalité qui se « voit » au champ et
115 qui ne s'explique qu'à l'échelle nanométrique.

116 Ce texte est un condensé, un peu enrichi, de trois articles parus dans « Les Mots de
117 l'Agronomie » (Julien *et al.*, 2022a, b et c). Le cas des sols très acides, des sols salés et des sols

¹ Le chaulage est entendu dans cet article comme l'apport d'amendement basique au champ, quelle que soit la forme de l'amendement (chaux, calcaire ou marne).

118 hydromorphes n'est pas abordé. L'histoire se limite à la France mais elle aurait pu être
119 racontée pour bien d'autres pays du monde.

120 **1. Acidité et chaulage de l'antiquité romaine au Moyen Âge**

121 La notion d'acide, contrairement à celle de base, est connue de tous : nous savons reconnaître
122 si un aliment a une saveur acide. Le mot acide vient du latin *acidus*, aigre, et le premier acide
123 connu est le vinaigre. Jusqu'au XVIII^e siècle, son opposé est le terme alkali, de l'arabe *al-kali*,
124 cendre de plantes.

125 Au VIII^e siècle, Geber (Abu Musa Jâbir Ibn Hayyan Al-Sufi, 721-815), le plus célèbre alchimiste
126 arabe, fut l'un des premiers à préparer et utiliser « l'huile de vitriol »² (l'acide sulfurique),
127 « l'eau forte » (l'acide nitrique) et « l'eau régale », dénommée ainsi car elle avait pour
128 propriété de dissoudre le « roi » des métaux, l'or, (mélange d'acides chlorhydrique et
129 nitrique). Il savait préparer l'alkali végétal caustique (la potasse caustique) à partir des cendres
130 et aussi la chaux par calcination du calcaire (Ouertatani et Dumon, 2007 ; Berthelot, 1893 ;
131 Lory, 1983).

132 Dans l'antiquité romaine, Pline l'Ancien parle ainsi de la chaux : « les Grecs n'ont pas non plus
133 omis ce procédé [...] Il convient de traiter avec soin de cet engrais qui enrichit la Gaule et la
134 Grande-Bretagne [...] On y distingue deux propriétés : la marne est rude ou grasse. L'emploi
135 en est double : on s'en sert pour la production des céréales ou pour celle des fourrages »
136 (Pline, vers 77, livre XVII, (IV), [1] et [2]).

137 **2. Acidité et chaulage aux XVII^e et XVIII^e siècles**

138 Pour les chimistes du XVII^e siècle, « l'acidité d'une liqueur consiste dans des particules de sel
139 pointues, lesquelles sont en agitation » et « l'alkali est une matière composée de parties
140 roides et cassantes, dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées
141 elles (se) brisent » (Lemery, 1675, pp. 17-18). Pour savoir si une solution ou une suspension
142 est acide ou alcaline, les chimistes utilisent des indicateurs colorés, étudiés systématiquement
143 par Boyle (1627-1691) (Massain, 1979, p 84). Au XVIII^e siècle, Rouelle introduit le terme de
144 base : « Un sel est formé par l'union d'un acide et d'une substance quelconque qui lui sert de
145 base » (Rouelle, 1754, pp. 573-574).

146 Olivier de Serres considère que « la chaux neufve est de grande efficace pour telles choses,
147 laquelle meslee avec quelques terriers, balieures, ou autres fumiers, & jettée au champ au
148 commencement de l'Hyver, l'engraisse tres-bien : & selon son naturel chaud, tue les bestioles
149 & les racines des herbes nuisantes » (Serres, 1600, p. 127). Plus tard, Duhamel du Monceau
150 est « déterminé à détailler la culture des terres qui est pratiquée en Basse Normandie ... pour
151 donner une idée de la façon d'améliorer les terres au moyen de la chaux vive ; Cette pratique
152 pourrait être avantageuse à ceux qui ayant des terres légères, se trouveraient dans une
153 Province où le bois & la pierre à chaux ne sont pas rares » (Duhamel du Monceau, 1754, pp. 44-
154 45).

155 **3. Fin XVIII^e - début XIX^e, les chimistes tentent de définir les acides, les agronomes 156 mesurent l'acidité**

² Pour les alchimistes qui cherchaient la pierre philosophale, VITRIOL signifie, dit-on, *Visita Interiora Terrae Rectificando Invenies Occultum Lapidem*, « visite l'intérieur de la terre et, en rectifiant, tu trouveras la pierre cachée ».

157 À la fin du XVIII^e siècle, pour les chimistes, « la définition de l'acide est, à vrai dire, la clé de la
158 chimie... Ce sont les acides qui produisent les plus beaux phénomènes » (Guyton de Morveau,
159 1786, p. 27). Lavoisier pense que l'oxygène est à l'origine des propriétés des acides et des
160 bases. C'est « le principe oxygène » : un acide = radical + oxygène, une base = métal + oxygène
161 et un sel = base + acide (Lavoisier, 1778). Berthollet remet en question ce principe dès 1803 ;
162 puis de nombreuses hypothèses furent formulées (Thénard et Gay-Lussac, 1809a et b ; Davy,
163 1815 ; Dulong, 1815). Enfin, Liebig propose que « **la faculté d'une base de neutraliser un acide**
164 **... dépend de son contenu en oxygène** » (Liebig, 1837, p.174) et que « **la capacité de**
165 **saturation d'un acide dépend de la quantité d'hydrogène qu'il contient** » (Liebig, 1838, p.81 ;
166 Ouertatani et Dumon, 2007).

167 Parallèlement, Volta invente en 1800 la pile qui porte son nom. Ce premier générateur
168 électrique connaît un succès foudroyant et entraîne le développement de « l'électrochimie »
169 (Petit, 2013, pp. 19-20). En 1811, Berzelius introduit le concept d'électropositivité, tendance
170 d'un corps chimique à aller vers le pôle négatif, et de façon symétrique celui
171 d'électronégativité. Estimant inadaptée la terminologie utilisée, Faraday « se propose
172 désormais d'employer certains autres termes » (Faraday, 1834, p. 77). Il remplace le mot pôle
173 par électrode et invente le terme électrolyte désignant le corps décomposé par le passage du
174 courant. Puis, il crée les termes d'anode, cathode, ion, anion et cation (Faraday, 1834, pp. 78-
175 79 ; Petit, 2013, pp. 92-95). Mais il faudra près d'un siècle pour définir précisément
176 l'électricité, les ions, les acides et les bases.

177 Comme les chimistes, les agronomes estiment le caractère acide ou basique d'une solution
178 grâce aux indicateurs colorés. L'Abbé Rozier décrit comment extraire les sels du sol et précise :
179 « s'il est acide, si on le fait dissoudre dans une portion d'eau, et si on verse cette eau sur du
180 sirop de violette..., la couleur violette de cette eau sirupeuse deviendra rouge. Si, au contraire,
181 le sel est alcali, la couleur violette verdira. Mais si le sel est neutre, la couleur restera intacte »
182 (Rozier, 1796, t. 9, p. 400). Thaer, le père de la théorie de l'humus, écrit que l'on « découvre
183 l'acidité de l'humus en plongeant une bande de papier teint en bleu avec du tournesol, dans
184 une pâte liquide faite avec la terre qu'on analyse et de l'eau. Si ce papier devient rouge, c'est
185 signe qu'il y a de l'acide » (Thaer, 1812, t. 2, pp. 121-122 ; p 127 de l'original allemand de
186 1810). Il parle des prairies qui sont qualifiées de « prairies aigres et acides avec des eaux acides
187 et ferrugineuses » (Thaer, 1814, t. 3, pp. 233-234). Les agronomes commencent ainsi à
188 employer les termes d'acide ou d'alcali.

189 **4. 1840 – 1925, l'ère des stations agronomiques**

190 Appelée ainsi par Pédro, c'est aussi l'ère du « règne sans partage de la chimie » (Pédro, 2005,
191 p. 137).

192 **4.1. Découverte de l'échange de cations**

193 En 1840, Liebig pose les bases de la théorie de la nutrition minérale des plantes.

194 En 1847, H. S. Thompson, un fermier du Yorkshire, fait les premières mesures quantitatives
195 sur l'échange de cations dans les sols (Thompson, 1850). Il parle de ses résultats à Way, un
196 jeune chimiste de la Royal Agricultural Society. Ce dernier réalise près d'une centaine de
197 mesures sur des cylindres remplis de différents types de sol, en y ajoutant des solutions de
198 pratiquement tous les ions que l'on rencontre dans les sols (Way, 1850). Pour les anglophones,
199 « Way, et pas Liebig, est le père de la chimie du sol » (revue historique de Thomas, 1977,

200 p.230). Way observe que les anions ne sont pas retenus par le sol. Pour les cations, il note
201 deux cas, un avec échange et un autre avec seulement adsorption sans échange (Way, 1850,
202 expériences 82 et 83, pp. 358-359), cas qui ne sera expliqué que beaucoup plus tard (Demolon,
203 1932, p. 216 ; Julien *et al.*, 2022c).

204 Deux des neuf règles établies par Way (1850) sont corrigées très tôt par Johnson (1859), un
205 élève de Liebig (en 1853-1854), qui refait ses expériences et synthétise de nombreux travaux.
206 Tout d'abord, l'échange est bien réversible (Johnson, 1859, p. 74). Ensuite, Way avait identifié
207 l'argile comme le support de l'échange de cations. Johnson y ajoute la matière organique
208 (Johnson, 1859, p. 85).

209 **4.2. Chaulage et propriétés des sols**

210 D'après Thomas (1977, p 231), « l'histoire de la recherche sur l'acidité du sol commence avec
211 le livre *Elements for Agricultural Chemistry* de Davy (1813) ... car il contient une méthode
212 d'analyse du CaCO_3 dans les sols. Ce livre est lu avec avidité par Ruffin, un jeune agriculteur
213 américain ». Ruffin devient un adepte des apports de calcaire qu'il relie bien à l'acidité du sol :
214 « l'augmentation de rendement n'est pas due à l'action directe de l'amendement calcaire
215 mais simplement à l'élimination de l'acidité » (Ruffin, 1832, p. 94). Pour Truog (1938), Ruffin
216 est le « père de la chimie du sol en Amérique ». En France, Gasparin (1843, p. 76) écrit que :
217 « on ne peut nier le bon effet de la chaux sur les terrains qui recèlent un principe acide »
218 (Gasparin, 1843, p. 76). Boussingault est plus précis : « La chaux est aussi nécessaire aux
219 plantes que les autres alcalis ; de plus, elle neutralise les acides développés dans certains sols »
220 (Boussingault, 1864, p. 170). Pour certains francophones, Boussingault est « le fondateur de
221 la chimie agricole » (Boulaine, 1986, p.1).

222 Certains agronomes préconisent le chaulage pour améliorer les propriétés physiques du sol.
223 Ainsi, à partir de 1895, Gaillot, directeur de la Station agronomique de l'Aisne, réalise une
224 carte des sols au 1/80 000^e. La légende de la carte précise « les terres réclamant les
225 amendements calcaires (marne) » (Julien, 2017, p. 145). En 1901, il écrit que « dans les limons
226 des plateaux du Soissonnais, la marne exerce sur le sol une action physique extrêmement
227 favorable » (Julien, 2017, p. 256). Garola, directeur de la Station agronomique de Chartres,
228 observe que « le calcaire diminue notablement la plasticité des terres argileuses et leur
229 ténacité. En facilitant l'écoulement des eaux, il accroît le réchauffement du sol et la faculté
230 d'évaporation » (Garola, 1903, p. 31). Hall, directeur de la Station expérimentale de
231 Rothamsted, note que « parmi toutes les méthodes d'amélioration du sol... il n'en est pas qui
232 soit plus importante que le chaulage ». Il ajoute que « l'infiltration de l'eau est facilitée... Le
233 chaulage facilite l'ascension capillaire de l'eau » (Hall, 1906, pp. 375-376).

234 **4.3. Échange de cations ou de « bases » ?**

235 Les concepts de cation et de base n'ont aujourd'hui pas le même sens. La question mérite
236 donc d'être posée de ce qu'a réellement découvert Way. Lorsque Way ajoute, par exemple,
237 du sulfate d'ammoniaque (« sulfate of ammonia ») dans sa colonne de terre, il observe à la
238 base de la colonne du sulfate de chaux (« sulphate of lime ») (Way, 1850, p. 330). Il en déduit
239 que « le sel n'est pas absorbé en entier, mais seulement la base » (Way, 1850, p. 330). Way,
240 un chimiste, sait qu'un sel résulte de la réaction entre un acide et une base. Seule la partie
241 correspondant à la base a été absorbée, l'ammoniaque a remplacé la chaux. Au contraire, le
242 sulfate, l'acide, n'a pas été retenu par le sol. Riche, professeur de chimie à l'École supérieure
243 de pharmacie de Paris, montre l'acidité ou la basicité des composants d'un sel : « en dirigeant

244 un courant électrique à travers une dissolution de sulfate de soude... colorée en violet par
245 l'infusion de chou rouge ... on voit la teinte devenir rouge au pôle positif, ce qui montre qu'un
246 acide s'y est porté, et cette teinte verdir au pôle négatif, ce qui indique en ce point la présence
247 d'une base. Donc, dans un sel, l'élément électro-négatif est l'acide » (Riche, 1876, pp. 13-15).
248 Et l'élément électro-positif, ici la soude, est une « base ». Way a donc découvert l'échange de
249 bases et c'est tout à fait à propos que Johnson invente cette expression *échange de bases*
250 (Johnson, 1859, p. 77 ; Thomas, 1977, p. 230). En 1877, Johnson devient directeur de la Station
251 expérimentale agricole du Connecticut. Cependant Way se demande avec justesse « sous
252 quelle forme la chaux doit-elle exister dans le sol pour jouer efficacement ce rôle. Est-ce du
253 carbonate de chaux, ou de la chaux caustique ou quel autre composé de cette base ? » (Way,
254 1850, p. 330). Dans tout son texte, Way désigne ces molécules avec des termes courants et
255 jamais avec les notations symboliques (Ca, K, CaCO₃ etc...) pourtant proposées par Berzelius
256 dès 1813-1814 et rapidement utilisées par la communauté scientifique (Dehon et Snauwaert,
257 2018, p. 24). Il lui est ainsi très difficile d'imaginer cet « autre composé de cette base ».

258 Tous les agronomes de cette période parlent des bases, même s'il existe une interrogation sur
259 leur forme, comme se le demande Way. Grandeau, créateur de la Station agronomique de
260 l'Est, commentant la théorie minérale de Liebig, écrit : « il est certain que les bases alcalines
261 (potasse, soude, chaux, magnésie) doivent ... être nécessaires à la végétation » (Grandeau,
262 1879, p. 66). Garola explique que « les propriétés absorbantes du sol pour les bases des sels
263 fertilisants des engrais sont bien l'apanage de l'argile et de l'humus » (Garola, 1903, p. 28).
264 Hall rappelant les expériences de Way dit que si « on maintient en contact avec de la terre une
265 solution de sulfate, de chlorure ou de nitrate d'ammoniaque, la base est absorbée, mais l'acide
266 du sel reste dans la solution à l'état de combinaison avec la chaux » (Hall, 1906, p. 309). Dans
267 sa thèse, Demolon, successeur de Gaillot à la Station agronomique de l'Aisne, parle de « la
268 matière argileuse ... qui donne avec les bases des complexes d'adsorption » (Demolon, 1926,
269 p. 94).

270 En conclusion, les agronomes et les chimistes du XIX^e siècle sont donc d'accord sur le fait que
271 ces molécules échangées, qu'ils n'appellent pas encore cations, sont des « bases ». Les
272 chimistes ne savent pas décrire précisément ces molécules mais ils savent qu'elles ont une
273 partie électro-positif. Quant aux anions, pour Demolon, l'argile est « suspensoïde
274 électro-négatif » (Demolon, 1926, p. 94), mais ne porte pas encore de charges négatives. Ces
275 points vont être remis en question et l'expérience de Riche, classique en électrochimie, ne
276 sera correctement interprétée que beaucoup plus tard³.

277 5. Les découvertes fondamentales des chimistes : 1884-1924

278 À la fin du XIX^e siècle, Arrhenius pressent dans sa thèse que les sels solides cristallins se
279 dissocient en particules chargées, les ions, lorsqu'ils sont dissous (Arrhenius, 1884). Dans une
280 extension de sa thèse, Arrhenius explique l'acidité par la théorie de la dissociation
281 électrolytique (Arrhenius, 1887) : « un acide donne H⁺, une base OH⁻ ». « Cette théorie fut
282 peut-être l'une des plus controversées de l'histoire de la chimie car aucune connaissance de
283 la structure de l'atome ne pouvait (alors) venir étayer la différence entre atomes et ions
284 monoatomiques » (Bardez, 2010, pp. 36-37). Un biochimiste, Sørensen (1909), mesure la

³ « À l'électrode négative, il y a un dégagement d'hydrogène et une accumulation des ions Na⁺ et OH⁻ constitutifs de la soude, correspondant à l'observation d'alcali du côté négatif. À l'électrode positive un dégagement d'oxygène et une accumulation des ions H⁺ et SO₄²⁻ constitutifs de l'acide sulfurique, correspondant à l'observation d'acide du côté positif » (Bardez, 2012, p. 25).

285 concentration en H^+ d'une solution ou suspension aqueuse avec une électrode à hydrogène
286 et une autre au calomel en référence ; il adopte une notation logarithmique p^+_H . Clark propose
287 la notation « pH » en 1920.

288 Pratiquement en même temps, les acides et les bases sont définis de deux façons qui ne se
289 recourent pas tout à fait : celles, identiques, de Brønsted (1923) et de Lowry (1923), « **un**
290 **acide donne un ion H^+ , une base l'accepte** » et celle, différente, de Lewis (1923) (certains
291 acides ou bases de Lewis ne le sont pas au sens de Brønsted et Lowry). La définition de
292 Brønsted et de Lowry est bien adaptée à l'étude de l'acidité des sols. En 1924, Sørensen et
293 Linderstrøm-Lang établissent que le pH est une mesure, non de la concentration, mais de
294 l'activité de H^+ . L'activité ionique, définie par Lewis (1907, p. 262), rend compte des
295 interactions entre ions en solution : c'est en quelque sorte la concentration efficace des ions.

296 Parallèlement, Nernst émet l'idée que les ions sont chargés électriquement. Il les note avec
297 les signes « + » et « - » en exposant, K^+ ou Cl^- (Nernst, 1889). J.J. Thompson découvre en 1897
298 l'existence des électrons. En 1911, Rutherford propose une structure de l'atome originale : un
299 noyau très petit chargé positivement et un nuage d'électrons chargés négativement
300 compensant la charge du noyau. Ce modèle continue d'évoluer de nos jours. Pour les
301 chimistes, les ions sont dès lors expliqués : **un anion a gagné un (ou plusieurs) électron(s), un**
302 **cation en a perdu.**

303 Enfin, l'attraction entre deux corps électriquement chargés est étudiée dès 1785 par Coulomb
304 (1785a et 1785b). L'étude du voisinage d'une surface chargée dans une solution aqueuse
305 concerne à la fois les physiciens, la variation du potentiel électrique, et les chimistes, l'état et
306 la distribution des ions entre la surface et la solution. Le modèle initial de « la double-couche
307 électrique » est établi par Helmholtz (1879), amélioré par Gouy (1910) et, indépendamment,
308 par Chapman (1913), puis par Stern (1924).

309 **6. 1925-2000 : des concepts mal maîtrisés par les agronomes et les pédologues**

310 **6.1. « Bases échangeables » et « cations basiques »**

311 Pour les chimistes, depuis Arrhenius (1887), l'acidité d'une solution est due aux ions H^+ . Les
312 acides, les bases et les ions étant définis, la représentation des cations par les agronomes
313 aurait dû évoluer : un cation comme Ca^{2+} ne peut pas être une base, c'est-à-dire accepter un
314 H^+ . En 1927, Demolon est nommé à Versailles ; il dirige la Station Centrale d'Agronomie (créée
315 en 1928) et prend en charge la revue *Annales agronomiques* dont il fonde la deuxième série
316 en 1931. Il fonde l'AFES, l'Association Française pour l'étude du sol, en 1934. Dans son ouvrage
317 de 1932, *La dynamique du sol*, Demolon note les ions comme Nernst Ca^{2+} ou K^+ . Mais il emploie
318 rarement le mot cation, préférant le mot « base ». Une des premières mentions du terme
319 « cation basique » (base cation) est due à des pédologues américains (Custer, 1923, p. 61 ;
320 Kirby, 1923, pp. 65-67 ; Sasser *et al.*, 1923, p. 78).

321 Dès le début du XX^e siècle, la présence d'aluminium dans les sols et son rôle dans l'acidité du
322 sol sont mis en évidence (Veitch, 1904 ; Lacroix, 1913 ; Rice, 1916), comme son rôle dans la
323 toxicité de certaines plantes (Miyake, 1916). Dans l'entre-deux guerres, les études sur
324 l'aluminium vont beaucoup se développer (Ségalen, 1973, p. 84), en particulier avec Bradfield
325 aux USA (Bradfield, 1923) et Kappen en Allemagne (Kappen, 1929). En France, Juste (1966)
326 étudie la toxicité aluminique des sols des Landes.

327 Jusqu'à la fin du XX^e siècle, deux types de cations échangeables se retrouvent dans quasiment
328 toutes les publications sur le sol, scientifiques ou de vulgarisation :

329 a) Les cations échangeables « basiques », ou « bases échangeables », Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ et Na⁺.
330 Ces cations « alcalins » sont censés neutraliser les H⁺ (Bruckert et Rouiller, 1994, p. 514 ;
331 Espiau, 1994, p. 500).

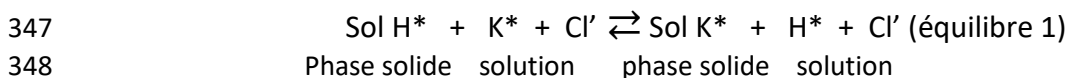
332 b) Les cations échangeables acides Al³⁺ et H⁺, appelés « acidité d'échange », présents
333 uniquement dans les sols acides (Espiau, 1994, p. 500).

334 Hall apparaît alors comme l'un des rares agronomes du XX^e siècle à avoir compris Arrhenius :
335 « il importe de bien se rendre compte que la chaux est nécessaire en tant que base et non en
336 tant que composé du calcium » (Hall, 1906, p. 381).

337 6.2. Émergence des concepts de « capacité d'échange » et de « taux de saturation »

338 Les pédologues américains cités précédemment suivent les recommandations du *Soil Survey*
339 *Manual* mis à jour régulièrement. Ils déterminent une « capacité d'échange de cations » à pH
340 7,0 dans leurs études de sol et Custer utilise même le sigle CEC (Custer, 1923, p. 60 ; Kirby,
341 1923, p. 65 ; Sasser *et al.*, 1923, p. 77). Ils déterminent aussi un taux de saturation de la CEC
342 et le pH du sol.

343 En 1925, en s'appuyant sur la théorie de la double-couche électrique, Hissink formule
344 l'hypothèse que l'adsorption est due à « l'attraction chimique » entre les cations et les anions
345 de l'argile et de l'humus (Hissink, 1925, pp. 553-554). Il prend pour exemple l'équilibre
346 suivant :



349 Il explique que, si l'équilibre se déplace vers la droite, le sol devient « *less unsaturated*, donc
350 moins acide » (Hissink, 1925, p.553). Comme Demolon, il parle généralement des « bases
351 échangeables » et très rarement de cation. On notera que, dans cet équilibre, Hissink utilise
352 la double flèche (une convention de Vant'Hoff, 1884, p.5), mais pas la notation des ions de
353 Nernst (1889). Et il note le cation calcium Ca^{**}.

354 Sans parler de capacité d'échange de cations, Hissink définit « la quantité totale « T » de
355 cations que le sol est potentiellement capable d'adsorber » (Hissink, 1925, p.556). Il définit
356 « S », la somme des bases échangeables « chaux, magnésie, potasse, soude et, quand elle est
357 présente, l'ammoniaque » (Hissink, 1925, p. 554). S et T sont exprimés en « équivalents ».

358 Enfin, il définit le « taux de saturation du sol (V) », avec V = S/T en %. L'originalité d'Hissink est
359 de noter une relation entre « V » et le pH du sol (Hissink, 1925, p. 556). À l'inverse des études
360 de sol des pédologues américains lues par un public restreint, cet article d'Hissink va avoir un
361 grand retentissement et le « **taux de saturation** » va être adopté dans le monde entier, avec
362 **des méthodes variées de mesure de « T »**. Ce concept induit une explication erronée des
363 variations de pH : ainsi, par exemple, Demolon explique que « l'acidification est liée à la
364 désaturation du complexe absorbant. L'action du chaulage réside dans le remplacement par
365 Ca d'ions H de ce complexe » (Demolon, 1932, p. 227 ; Demolon, 1952, p. 318).

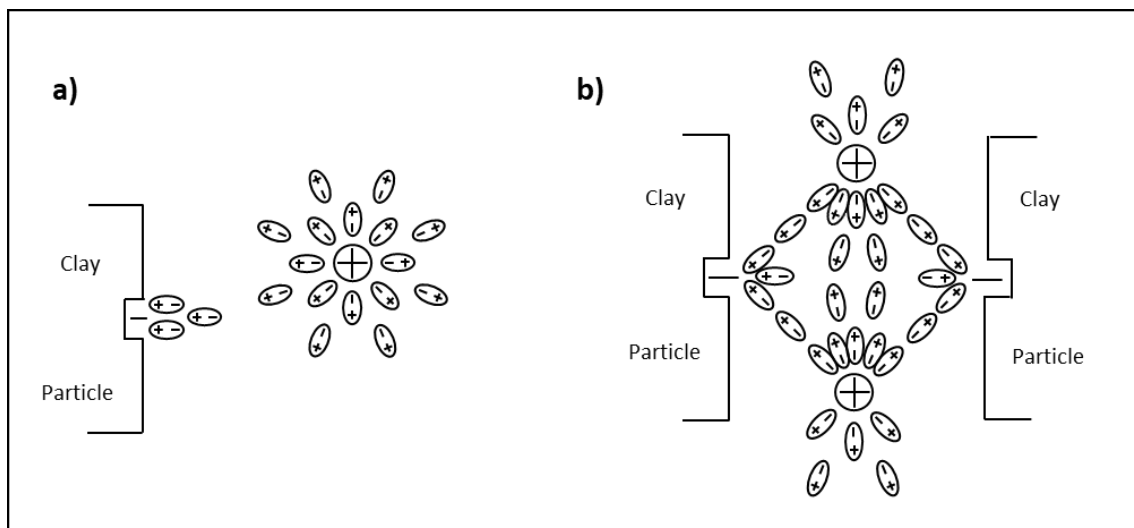
366 Le terme de taux de saturation par les bases provoque encore de nos jours « des confusions
367 chez les étudiants, les professionnels et même les professeurs et les chercheurs en Science du
368 sol » (Tiecher *et al.*, 2022).

369 La mesure du pH du sol devient très courante avec l'invention du pH-mètre en 1935, mesure
 370 effectuée en France dans une suspension sol/eau (voir § 8). Demolon a bien compris que le
 371 pH est une mesure « de la concentration en ion H » (Demolon, 1932, p.182). Pour lui, « la
 372 notion de pH d'un sol ne comporte pas de signification physique précise » (Demolon, 1932,
 373 p.189). En 1934, Demolon crée le Laboratoire des sols au CNRA⁴ de Versailles, contribuant
 374 ainsi à promouvoir de « véritables travaux de recherches en laboratoire sur les sols » (Pédro,
 375 2005, p.138).

376 7. Deux découvertes ignorées des agronomes et des pédologues

377 7.1. Rôle de la polarité des molécules d'eau

378 Demolon avait observé « qu'en remplaçant l'eau par un solvant organique comme le benzène,
 379 le xylol ou le chloroforme, l'absorption en volume est beaucoup moindre » et que dans une
 380 suspension eau/argile, « le liquide prend une certaine rigidité » (Demolon, 1932, pp. 75-76).
 381 Russel s'intéresse à la formation et la stabilité des agrégats. Comme Demolon, il observe « une
 382 interaction entre l'argile et le liquide » si le liquide est « polaire », comme l'eau (Russel, 1934,
 383 p. 361). En s'appuyant, comme Hissink, sur la théorie de la double-couche, il explique que
 384 « chaque cation et particule (d'argile) est entouré par une enveloppe de molécules d'eau
 385 orientées » (figure 1a ; Russel, 1934, p. 363).



386
 387 **Figure 1 :** Représentation d'une particule d'argile ou d'un cation monovalent entouré par les
 388 molécules d'eau polaire, \ominus les dipôles (1a) et représentation des liaisons argile-cation-argile
 389 avec les dipôles (1b) (reprise exacte des schémas de Russel, 1934, p. 363).

390 **Figure 1:** Representation of a clay particle or a monovalent cation surrounded by polar water
 391 molecules, \ominus the dipoles (1a) and representation of clay-cation-clay bonds with dipoles (1b)
 392 (exact reworking of Russel's diagrams, 1934, p. 363).

393 C'est l'hydratation des ions, ou solvatation, suggérée par Lewis (Lewis, 1916, p. 775) et
 394 expliquée par Pauling (1966, pp. 200-201) : l'hydratation des ions est la conséquence du
 395 caractère dipolaire de la molécule d'eau et de la valeur élevée de sa constante diélectrique.
 396 Russel ajoute : « il est raisonnable d'assumer qu'un certain nombre de cations vont partager

⁴ Centre National de la Recherche Agronomique.

397 leur enveloppe de molécules d'eau orientées avec deux particules d'argile » (figure 1b ; Russel,
398 1934, p. 364).

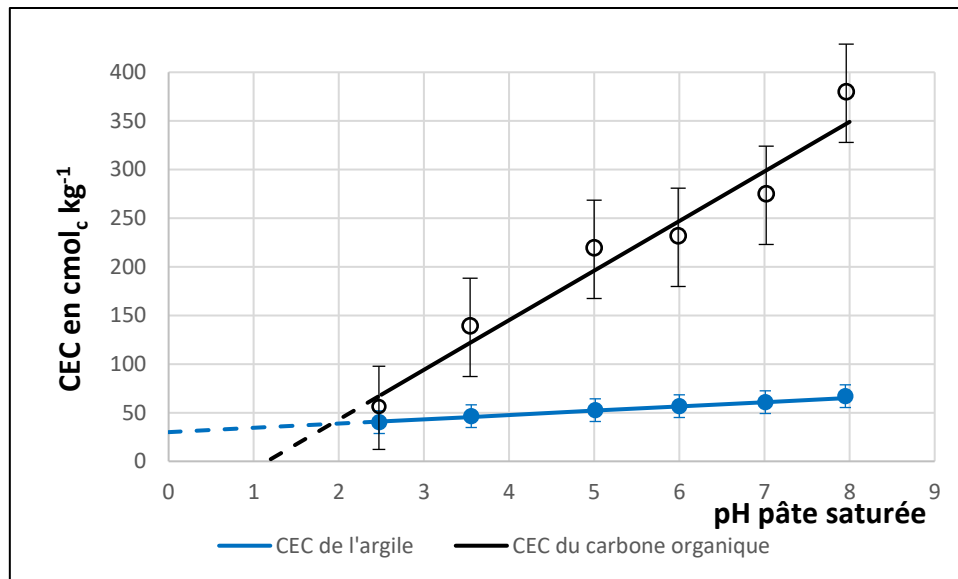
399 Dans sa thèse sur la stabilité structurale, Hénin étudie lui aussi l'influence de différentes
400 substances sur la stabilité structurale et observe également que « les corps n'agissent de façon
401 nette que s'ils sont polaires » (Hénin, 1938, p. 23). Il reprend le schéma de Russel en oubliant
402 les charges négatives de l'argile (Hénin, 1938, p. 52, figure 16). Mais il n'adopte pas les vues
403 de Russel alors qu'il est convaincu que la stabilité structurale dépend « de la cohésion du sol
404 et de son affinité pour l'eau » (Hénin, 1938, p. 65). En revanche, dans la dernière édition de
405 *La Dynamique du sol*, Demolon reprend bien le schéma de Russel pour expliquer « l'imbibition
406 de l'argile » par un liquide « s'il est polaire comme l'eau » (Demolon, 1952, p. 138). En 1945
407 Hénin succède à Demolon à la tête du Laboratoire des sols de Versailles. Hénin met à profit
408 cette différence de comportement du sol avec les liquides polaires ou non dans ses tests de
409 stabilité structurale (Hénin *et al.*, 1958).

410 **7.2. Variation de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction du pH**

411 Dans sa revue historique, Sparks (2006, p. 14) écrit : « Mattson a émis l'idée pionnière que...
412 la CEC peut varier avec le pH » (Mattson, 1931, tableaux 67-71). Dans sa synthèse sur la CEC,
413 Ruellan présente comment Hosking (Hosking, 1948a) étudie l'effet du pH sur la CEC grâce à
414 « des solutions d'acétate d'ammonium ajustées à des pH allant de 5 à 10 » (Ruellan, 1958, p.
415 17 ; Ruellan et Delétang, 1967, p. 20⁵). Hosking est le premier à montrer clairement cet effet
416 sur « 29 sols et 17 fractions colloïdales issues de ces sols ». Hosking parle de « Capacité
417 d'échange de cations », et non de « bases », et il « suggère de réserver cette expression à la
418 mesure de la CEC au pH du sol dans son état naturel » (Hosking, 1948a, p. 36). Il propose aussi
419 de déterminer « la capacité d'échange de cations maximum » à pH 9 pour pouvoir calculer la
420 variation de la CEC en fonction du pH. Dans une deuxième partie (Hosking, 1948b), il traite des
421 contributions à la CEC de l'argile, du limon, du sable et de la MO. Ces articles de Hosking ne
422 seront plus jamais cités.

423 En 1949, Schofield étudie la variation de la charge de matériaux argileux avec une méthode
424 analogue à celle de Hosking (1948a) mais au chlorure d'ammonium (Schofield, 1949, p. 3),
425 méthode dite de Schofield (Sposito, 1984, p. 36). Schofield vérifie l'existence de charges
426 négatives « permanentes liées aux substitutions isomorphiques » de l'argile et l'apparition
427 « de charges négatives par perte de protons » quand le pH augmente, charges liées « aux
428 bordures des feuillets » (Schofield, 1949, p. 7). Comme Mattson (1931, tableaux 67-71), il
429 montre l'apparition de charges positives aux bas pH (capacité d'échange d'anions). En 1964,
430 Helling *et al.* montrent d'une façon très claire l'évolution avec le pH des charges liées à l'argile
431 et au carbone organique (figure 2).

⁵ Un décalage dans les références de Ruellan 1958 fait que Ruellan et Delétang (1967) attribuent cette découverte à Chaminade (1944).



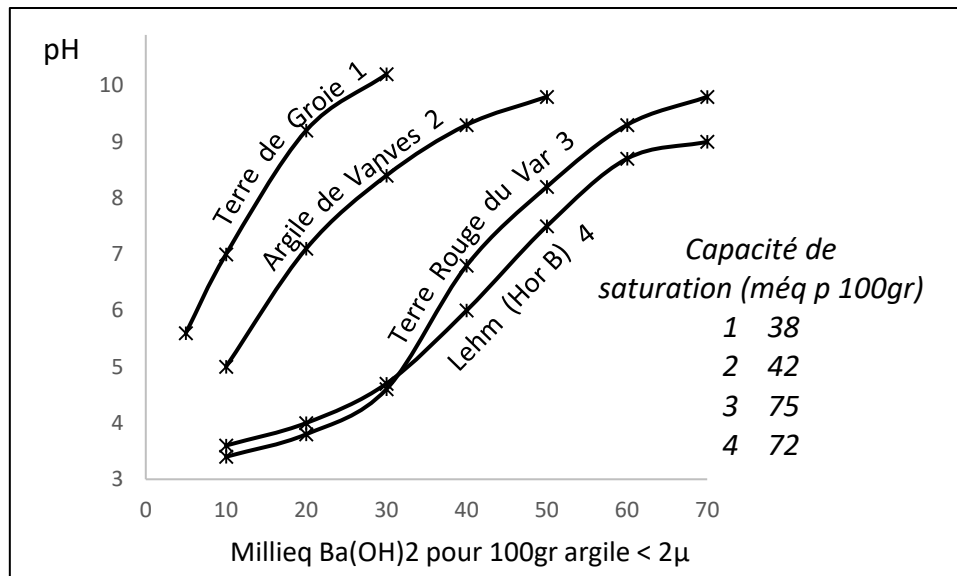
432

433 **Figure 2** : Variation de la CEC de l'argile et du carbone organique en fonction du pH (d'après
 434 Helling *et al.*, 1964, p 519). Note : pâte saturée = échantillon de sol saturé en eau.

435 **Figure 2**: Variation of the CEC of clay and organic carbon as a function of pH (from Helling *et al.*
 436 *et al.*, 1964, p 519). Note: saturated paste = soil sample saturated with water.

437 Il est ainsi établi assez tôt que la CEC est constituée de deux types de charges : les charges
 438 permanentes, indépendantes du pH, situées sur les surfaces basales des argiles, et les charges
 439 variables, dépendantes du pH, situées sur les bordures des feuillets d'argile, sur des particules
 440 d'oxy-hydroxydes et sur la MO. De très nombreux travaux montrent, comme Helling *et al.*
 441 (1964), que les charges variables évoluent d'une façon à peu près linéaire avec le pH du sol
 442 (en France, Rouiller *et al.*, 1980). À la fin des années 1970, l'expression « CEC effective »
 443 devient courante pour qualifier la CEC au pH du sol (Lopez, 1977 ; Brown et Hutchinson, 1979).

444 Mais, jusqu'à la fin du XX^e siècle, les agronomes et les pédologues français ne s'approprient
 445 pas cette notion de CEC variant avec le pH du sol et ils restent sur la conception de Demolon :
 446 « la capacité de saturation apparaît comme une grandeur constante » (Demolon, 1932, p.
 447 217). Elle « représente théoriquement la somme bases échangeables + H échangeable » et se
 448 détermine à un pH neutre (Demolon, 1932, pp. 224-225). La figure 3 (Demolon, 1952, p. 132)
 449 explique bien cette vision. Il reprend un graphique de Bastisse (1947, p. 452), avec à l'origine
 450 six suspensions de sols. L'apport d'ions baryum Ba²⁺ provoque le remplacement des H⁺ et
 451 entraîne ainsi l'augmentation du pH. Les ions Ba²⁺ saturent progressivement la « capacité de
 452 saturation », la CEC à pH 7, et la dépassent, pouvant atteindre des pH proches de 10.



453

454 **Figure 3** : Électrotitrimation des argiles (reprise exacte du schéma de Demolon, 1952, p. 132,
455 y compris le titre de la figure).

456 **Figure 3**: Electrode titrimetry of clays (exact reworking of Demolon's diagram, 1952, p. 132,
457 including figure title).

458 Cette idée de CEC constante va être renforcée chez les agronomes et les scientifiques du sol
459 par la mesure de la CEC avec la méthode Metson (1956) à pH 7. Cette méthode, « choisie sur
460 le plan international dans le but d'homogénéiser les résultats utilisés pour la classification des
461 sols » (Pansu et Gautheyrou, 2003, p. 710), est devenue « un standard largement utilisé » dans
462 le monde (Sparks, 2006, p. 315). Lors d'un colloque sur la CEC réunissant près de 150
463 agronomes et chercheurs (Amiet, 1987), Bourrié et Arousseau (1987, p. 159) rappellent
464 pourtant que « l'acidification des sols se manifeste par une baisse du pH et ... par une baisse
465 des charges variables qui se traduit sur le plan analytique par une diminution de la Capacité
466 d'Echange Cationique *effective du sol* (T) ». Et, lors de ce colloque, il n'est pas fait état de la
467 CEC effective et de la méthode à la cobaltihexammine au pH du sol, mise au point dix ans
468 auparavant par Orsini et Rémy (1976). En 25 ans, cette méthode a été peu utilisée par des
469 chercheurs français (Fallavier et Olivin, 1988 ; Henry, 1997).

470 8. Aujourd'hui, définitions et méthodes d'analyses

471 Le pH est une grandeur caractéristique de solutions telles que les solutions aqueuses
472 susceptibles de donner des protons H⁺. Il constitue une mesure de la concentration « efficace
473 » des ions H⁺, leur « activité ». **Le pH du sol** est une détermination conventionnelle bien
474 différente du pH de la solution du sol. Il est mesuré dans une suspension : le sol broyé est
475 mélangé à de l'eau comme en France ou à une solution de CaCl₂ 0,01M (ISO 10390, 2005). La
476 méthode au CaCl₂ donne en moyenne un résultat inférieur de 0,2 à 0,5 unité pH. Les deux
477 méthodes sont fortement corrélées (Conyers et Davey, 1988 ; Essington, 2004, p. 476). Pour
478 choisir entre les deux méthodes, l'important est la qualité du référentiel agronomique associé.

479 **La capacité d'échange cationique**, CEC, est la quantité totale de charges négatives du sol
480 situées principalement sur la matière organique et les minéraux argileux. Sur ces sites négatifs
481 s'adsorbent des cations. La méthode Metson tamponnée à pH 7 est très utilisée par les
482 agronomes de terrain. Deux méthodes au pH du sol existent : la méthode à la
483 cobaltihexammine au pH du sol utilisée par les chercheurs français et la méthode au BaCl₂

484 (Gillman, 1979). Ces deux méthodes au pH du sol sont fortement corrélées (Ciesielski *et al.*,
485 1997).

486 Dans le sol, la plupart des ions chargés positivement, les cations, sont adsorbés sur les charges
487 négatives (la CEC). Les autres sont dans la solution du sol, en équilibre avec ceux adsorbés.
488 L'échange est continu entre ces deux compartiments : **les cations sont dits échangeables**.
489 Ils sont analysés avec des méthodes dépendant directement de la méthode de détermination
490 de la CEC.

491 Pour plus de précisions historiques et techniques sur les méthodes d'analyses, le lecteur peut
492 consulter Pansu et Gautheyrou (2003).

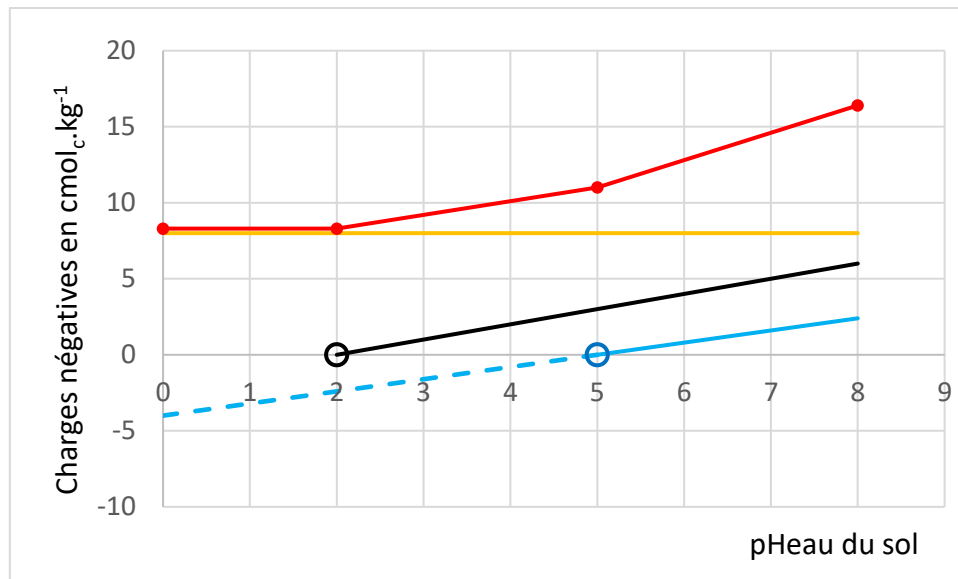
493 9. Le point scientifique sur les différents concepts

494 À partir de 1995, le Groupe Chaulage du Comifer⁶ peine à corriger ces idées fausses de cations
495 « basiques », de CEC « constante », de « taux de saturation » et de H⁺ « échangeable ». À son
496 initiative, une séance de l'Académie d'agriculture de France est organisée par Tessier (Tessier
497 *et al.*, 1999), ancien directeur du Laboratoire de Science du sol de Versailles issu du
498 Laboratoire des sols de Demolon. Puis Tessier organise un colloque consacré à l'acidification
499 des sols (Tessier *et al.*, 2001).

500 Le concept clé du Groupe Chaulage est la **CEC effective qui varie avec le pH**. La modification
501 de l'état des charges variables des constituants du sol est due aux réactions de protonation et
502 déprotonation et elle est intimement liée au pH du sol (Sposito, 1984, p. 79 ; Sposito, 1989,
503 pp. 136-137 ; schémas de Julien *et al.*, 2022c, figures 3 et 4). Demolon avait observé que, par
504 rapport aux autres cations échangeables, les ions H⁺ « sont toutefois plus énergiquement fixés
505 et par conséquent plus difficiles à remplacer » (Demolon, 1932, p. 188). Lors de la
506 **protonation**, l'ion H⁺ est effectivement attaché par une liaison très solide aux sites de surface.
507 D'une force de plusieurs centaines de kJ.mol⁻¹, cette liaison dite covalente est caractérisée
508 par un partage d'électrons entre les deux atomes. Lewis en eut le premier l'idée (Lewis, 1916).
509 La réaction de **déprotonation** est bien illustrée par la figure 3 : la base forte apportée, OH⁻,
510 sous la forme ici de Ba(OH)₂, neutralise des H⁺, transformant un site acide (AH) en un site
511 négatif basique (A⁻). La diminution du nombre de sites acides et l'augmentation du nombre de
512 sites basiques entraînent une augmentation du pH et, bien sûr, de la CEC effective.

513 Comme le suggère la figure 2, une relation linéaire peut être établie entre la CEC effective et
514 le pH du sol et les teneurs en argile et en matière organique (MO) (Bortoluzzi *et al.*, 2005). La
515 figure 4 illustre le principe de cette modélisation qui utilise le concept des points de charge
516 nulle (Parks et De Bruyn, 1962 ; Sposito, 1984 ; Pansu et Gautheyrou, 2003, pp. 643-647).

⁶ Comité français pour la fertilisation raisonnée. Ce groupe était composé d'agronomes de terrain, en particulier de Kockmann et de Fabre dont il sera question plus loin.



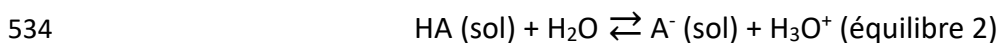
517

518 **Figure 4** : Modélisation de la CEC en fonction du pH du sol (sol avec 200 g.kg⁻¹ d'argile et 10
 519 g.kg⁻¹ de carbone organique). CEC effective —, charges permanentes de l'argile —, charges
 520 négatives de l'argile —, charges positives de l'argile ---, charges négatives de la MO —, points
 521 de charge nulle de l'argile ○ et de la MO ○.

522 **Figure 4:** Modeling of CEC as a function of soil pH (soil with 200 g.kg⁻¹ of clay and 10 g.kg⁻¹ of
 523 organic carbon). Effective CEC —, clay permanent charges —, clay negative charges —, clay
 524 positive charges ---, OM negative charges —, clay ○ and OM ○ zero charge points.

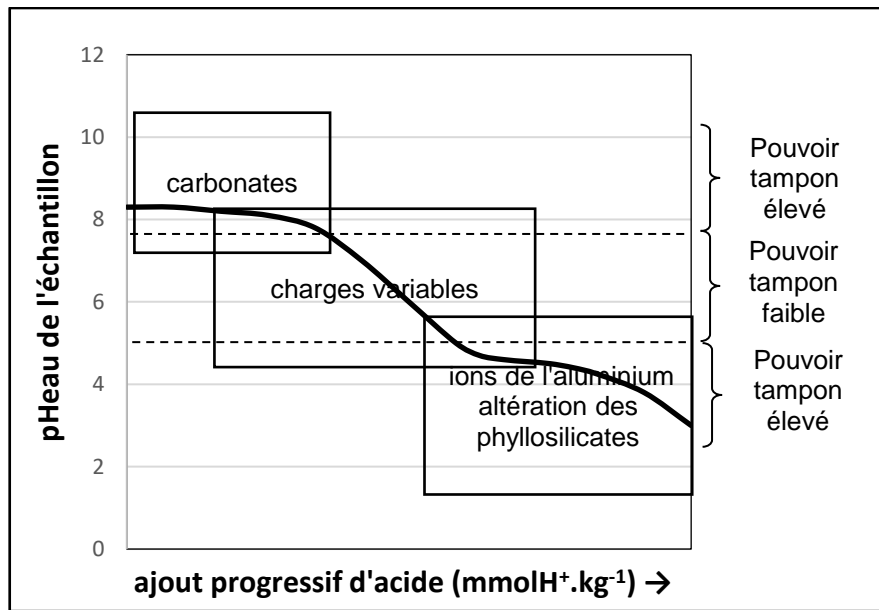
525 Ruellan et Delétang (1967, p. 47) remarquaient que l'acidité d'un sol apparaît comme « une
 526 donnée qui est encore bien mal définie ». L'acidité se définissant comme l'aptitude à donner
 527 des H⁺, ils ne comprennent donc pas bien d'où viennent les H⁺. Trente ans plus tard, dans
 528 l'ouvrage de référence en Science du sol (Bonneau et Souchier, 1994), Bruckert et Rouiller
 529 n'expliquent pas vraiment bien le pH du sol. Si pour eux, les éléments acides du sol sont bien
 530 identifiés, les éléments basiques du sol sont, à côté des carbonates, « les cations alcalins et
 531 alcalino-terreux » (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ et K⁺) (Bruckert et Rouiller, 1994, p. 514). La basicité du sol,
 532 l'aptitude à accepter des H⁺, n'est donc pas comprise.

533 L'équilibre 2 traduit bien la définition des acides et des bases de Brønsted et Lowry :



535 **Le pH du sol**, la concentration en H₃O⁺, résulte de l'équilibre entre les sites acides « HA » et
 536 les sites basiques « A⁻ » du sol. Par définition, un site acide « HA » est un site capable de
 537 donner un proton, devenant ainsi un site basique « A⁻ » capable d'accepter un proton. C'est la
 538 raison pour laquelle ces sites sont dits à charge variable. Pour un sol donné, le nombre de ces
 539 sites est fixe. De ces remarques, se déduit une conséquence importante proposée par Charlet
 540 (2001), **le pH du sol est contrôlé par l'état des sites à charges variables**, en particulier pour
 541 des pHeau compris entre 5 et 7,5 (figure 5). On ajoutera que ces sites sont situés sur des
 542 constituants solides du sol très variés et que leurs constantes de dissociation, les pK_a⁷,
 543 couvrent une large gamme de pH, de 1 à 10.

⁷ pH pour lequel les concentrations en acide (AH) et en base (A⁻) sont égales.



544

545 **Figure 5** : Courbe schématique de titration d'un échantillon de sol calcaire et les différents
 546 pouvoirs tampons (d'après McBride, 1994, p. 187 ; Julien *et al.*, 2022a).

547 **Figure 5**: Schematic titration curve of a limestone soil sample and the different buffering
 548 powers (from McBride, 1994, p. 187; Julien *et al.*, 2022a).

549 Quant à Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ , **les cations échangeables sont des acides très faibles** qui ne
 550 jouent donc pas sur le pH. L'hydratation des ions, cations ou anions, est bien expliquée par
 551 Sposito (1984, chapitre 2).

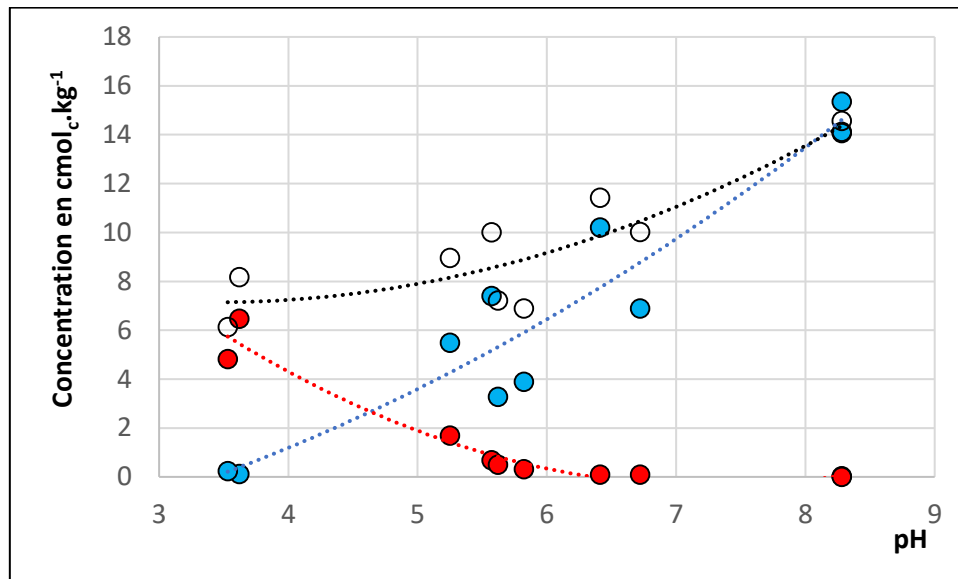
552 **Les ions échangeables de l'aluminium** ont tous des propriétés acides. Certains sont
 553 amphotères et, paradoxalement, ils ont donc aussi des propriétés basiques. Le rôle des ions
 554 de l'aluminium, et du fer d'ailleurs, sur le pH du sol est très important dans les sols acides et
 555 dépasse le cadre de cet article (voir Sposito, 1989, pp. 215-218 ; McBride, 1994, chapitre 5 ;
 556 Essington, 2004, chapitre 10 ; Bourrié et Trolard, 2018, pp. 19-26).

557 Enfin, **l'ion ammonium NH_4^+** est aussi un acide et est échangeable. Il devrait être beaucoup
 558 plus souvent analysé, en particulier dans les sols acides.

559 À propos des **H^+ échangeables**, Demolon écrivait « qu'au point de pH 7,07 les sols renferment
 560 encore une quantité importante d'ion H sous forme échangeable et pouvant atteindre 50
 561 p.100 de la totalité (Hissink) » (Demolon, 1932, p. 187). Contrairement à l'avis de Demolon et
 562 à l'image classique du complexe adsorbant (Soltner, 2003, p. 92 ; Wendling *et al.*, 2020, pp. 2-
 563 3 ; Wikipédia 2022), **pour un pHeau du sol supérieur à 4,5, il n'y a pratiquement pas de H^+**
 564 **échangeables** : ils font partie des surfaces, protonant des sites basiques (Sposito, 1989, p.
 565 135). Ces H^+ échangeables sont importants dans les processus d'altération de la roche-mère
 566 et de transformation des minéraux argileux (Sposito, 1989, pp. 99-101 ; Essington, 2004,
 567 chapitre 3 ; Bourrié et Trolard, 2018, pp. 9-10).

568 Enfin, le « taux de saturation » de la CEC Metson est un artefact analytique. **La CEC effective**
 569 **est toujours saturée** car le sol est localement électriquement neutre : saturée par les 4 cations
 570 échangeables pour un pHeau supérieur à 5,8 et, en dessous de 5,8, saturée par d'autant plus
 571 d'ions aluminium remplaçant les cations échangeables que le pH baisse (figure 6). Le taux de
 572 saturation de la CEC Metson est très utilisé par les agronomes français pour calculer le

573 « besoin en bases » (Fabre *et al.*, 2009, p. 55). Quelques auteurs ont proposé des modifications
574 au terme taux de saturation, ou *base saturation* en anglais, depuis Binkley (1987) à Tiecher *et*
575 *al* (2022).



576

577 **Figure 6** : Principales caractéristiques de 10 des 42 parcelles de l'essai de Versailles. CEC
578 effective O, calcium échangeable ●, aluminium échangeable ● (van Oort *et al.*, 2022).

579 **Figure 6**: Main characteristics of 10 of the 42 plots in the Versailles trial. Effective CEC o,
580 exchangeable calcium ●, exchangeable aluminium ● (van Oort *et al.*, 2022).

581 Le Groupe Chaulage a réalisé une synthèse claire de ces points et des conséquences pratiques
582 au champ (Fabre *et al.*, 2009)

583 10. Compréhension de l'effet du chaulage sur certaines propriétés du sol

584 Aujourd'hui, pour la plupart des agronomes, « les enjeux les plus importants du chaulage sont
585 liés à la maîtrise de la toxicité aluminique » (Bouthier et Castillon, 2001) en France mais aussi
586 à l'étranger (McBride, 1994, p. 183). C'est l'aspect « chimique » du chaulage. Des agronomes
587 de terrain montrent que le chaulage en limons battants hydromorphes permet de limiter
588 l'apparition des croûtes de battance et la prise en masse, et d'améliorer la vitesse d'infiltration
589 de l'eau (Kockmann et Fabre, 1989 ; Fabre et Kockmann, 2002). Ils retrouvent ainsi les
590 observations de Garola (1903) et de Hall (1906) relatives à l'eau dans le sol.

591 En 1999, Tessier pense à l'extraordinaire diversité des propriétés physicochimiques des sols
592 des 42 parcelles de l'essai de Versailles (figure 6) pour étudier l'effet de l'acidification ou du
593 chaulage sur le sol. Ce dispositif a été créé par Demolon en 1929 pour étudier l'impact
594 d'apports prolongés de différents engrais et amendements sur un sol limoneux en l'absence
595 de végétation (Burgevin et Hénin, 1939). Récemment, plusieurs articles ont exploité la
596 collection historique de ce dispositif, unique au monde de par son objet et sa longévité
597 (van Oort *et al.*, 2016, 2017, 2020a, 2020b, 2022).

598 En utilisant des échantillons des parcelles de cet essai et grâce à un dispositif inventé par
599 Tessier, Pernes-Debuyser et Tessier (2004) montrent l'effet de la CEC effective sur l'affinité
600 pour l'eau du sol. Avec des méthodes différentes, Diehl *et al.* (2010) étudiant l'hydrophobicité

601 du sol trouvent le même type de relation. Après Russel (1934) et Demolon (1952), Julien et
602 Tessier (2021) reprenant les données de Pernes-Debuyser et Tessier (2004) expliquent cet
603 effet de la CEC effective par la polarité des molécules d'eau : l'augmentation du pH, de la CEC
604 effective et des cations adsorbés induit une augmentation de l'eau adsorbée (50 à 100
605 molécules d'eau en plus pour une charge négative en plus selon les cations adsorbés). Les
606 forces en jeu sont celles de van der Waals, ainsi nommées car van der Waals fut le premier à
607 étudier leurs effets (van der Waals, 1873). Diehl (2013) formule une explication sensiblement
608 différente de l'affinité pour l'eau du sol.

609 En distinguant dans les résultats du test de l'affinité pour l'eau la vitesse d'humectation et la
610 quantité totale d'eau retenue, Julien et Tessier (2021) montrent l'effet des cations
611 monovalents qui diminuent la vitesse et augmentent la quantité d'eau. Julien et Tessier
612 confortent ainsi les observations de Bresson et Boiffin (1990) sur le développement des
613 croûtes de battance par une explication mécaniste (Julien et Tessier, 2021, p. 171-174). Cet
614 effet intervient pour des teneurs plus faibles que celles habituellement retenues (Oster et
615 Sposito, 1980).

616 Russel explique aussi que si « la concentration en cations augmente... en conséquence, la
617 cohésion des particules d'argile, c'est-à-dire la solidité des agrégats, augmente » (Russel, 1934,
618 p. 364). Demolon avait noté que « dans les sols agricoles, l'argile est à l'état flocculé grâce au
619 calcium [...] L'un des buts principaux du chaulage est de provoquer la coagulation » (Demolon,
620 1932, p. 75). Hénin résume bien Russel en notant « l'influence de la capacité d'échange de
621 base sur la cohésion » (Hénin, 1938, p. 51). Tous les trois sont en fait d'accord : l'augmentation
622 de la CEC effective et du Ca^{2+} améliore la stabilité des agrégats. Pernes-Debuyser et Tessier
623 (2004) et Fajardo *et al.* (2016) arrivent à la même conclusion.

624 Demolon, Russel et Hénin ont observé une différence de comportement de l'argile avec un
625 liquide selon qu'il est polaire ou non (§ 7a). Le schéma de Russel suggère aussi ce rôle de l'eau.
626 Ngouana-Wakou a modélisé les liaisons argile-eau-cation-eau-argile des surfaces basales des
627 argiles, celles de la figure 1b de Russel (Ngouana-Wakou, 2014). La force de ces liaisons varie
628 de 50 à 100 kJ.mol^{-1} , plus forte pour les cations bivalents que pour les monovalents, et d'autant
629 plus forte que la teneur en eau est faible (Ngouana-Wakou, 2014, p. 125 et 127). Les forces
630 prises en compte sont celles de Coulomb entre les anions et les cations et les forces de van der
631 Waals dues à la polarité des molécules d'eau. Les forces de van der Waals sont très faibles,
632 quelques kJ.mol^{-1} . Analysant ces résultats de Ngouana-Wakou, Julien et Tessier (2021)
633 suggèrent d'expliquer l'amélioration de la stabilité structurale **à la fois** par les forces de
634 Coulomb liées à l'augmentation de la CEC et des cations, l'hydratation des ions **et** les forces de
635 van der Waals. L'eau est ainsi une colle particulière d'autant plus efficace qu'il y en a moins.

636 **Conclusion**

637 Quelques faits, dates et noms sont à retenir. Les chimistes ne commencent à vraiment étudier
638 les acides et les bases qu'avec Lavoisier (1778). Et il leur a fallu 150 ans, 1925, pour définir la
639 dizaine de concepts évoqués dans cet article, dont les cations et les anions, et les acides et les
640 bases. Nous retiendrons le nom d'un remarquable chimiste, Lewis, qui a reçu les plus hautes
641 distinctions, à l'exception du prix Nobel, cité dans cet article pour quatre de ses découvertes.

642 Du côté des spécialistes de Science du sol, on retiendra Way et sa centaine d'essais sur
643 l'échange d'ions (1850) et Hissink dont l'article de 1925 va populariser le concept de capacité
644 d'échange et, malheureusement, celui de taux de saturation. Enfin dans les années 1980,
645 Sposito, un professeur et chercheur lui aussi remarquable (Charlet *et al.*, 2016), fait la synthèse
646 opérationnelle de tous ces concepts. Du côté des agronomes français, au XVI^e siècle, Olivier
647 de Serres, considéré comme le père de l'agronomie française, rend compte de l'intérêt du
648 chaulage. Au début du XX^e siècle, Garola observe entre autres que le chaulage améliore
649 l'infiltration de l'eau dans le sol. Dans la première moitié du XX^e siècle, Demolon est un
650 agronome tout aussi remarquable, promoteur d'une véritable science du sol en France (Pédro,
651 2005). Il a été notre guide pour comprendre les concepts liés aux « cations basiques ». Enfin,
652 en 1989, deux agronomes de terrain, Kockmann et Fabre, vérifient les observations de Garola
653 et ajoutent que la sensibilité à la battance diminue en chaulant certains sols. Quant aux
654 agriculteurs, ils pratiquent le chaulage depuis plus de 2000 ans comme l'a observé Pline.
655 Kockmann et Fabre relancent en 1995 le Groupe Chaulage du Comifer. Ce groupe est à
656 l'origine de la révision de la représentation des « cations basiques » et de la CEC en France,
657 une initiative qui, à notre connaissance, n'a pas d'équivalent dans le monde.

658 Du point de vue de l'histoire des concepts étudiés, pendant tout le XIX^e siècle, les chimistes et
659 les agronomes considèrent les bases en tant que corps composés neutres (chaux, soude,
660 potasse, magnésie) et pas les cations et anions constitutifs. Parallèlement, des chimistes et
661 des agronomes mettent en évidence l'échange de bases. Puis, au début du XX^e siècle, les
662 chimistes mettent en évidence que les bases sont constituées de divers cations et d'un même
663 anion, OH⁻, qui en fait est la « base ». La confusion s'introduit alors entre échange de bases et
664 échange de cations et de trop nombreux agronomes et pédologues en déduisent alors à tort
665 que certains cations sont des bases. Le point étonnant est que cette idée de « base » a perduré
666 très longtemps, jusqu'à la fin du XX^e siècle en France, comme dans de nombreux pays. À notre
667 connaissance, durant le XX^e siècle, cette idée fautive n'a été relevée qu'une fois dans une
668 grande revue scientifique (et par un forestier, Binkley, 1987).

669 La première conséquence de cette idée fautive, aggravée par l'utilisation de la CEC Metson et
670 du taux de saturation, a été de ne pas « voir » que la CEC variait avec le pH. Et, surtout, les
671 spécialistes de Science du sol n'ont pas pu expliquer aux agronomes que **le pH du sol est**
672 **contrôlé par l'état des sites à charges variables**, en particulier dans la gamme de pHeau de 5
673 à 7,5. Et les variations considérables des propriétés des matières organiques des sols en
674 fonction du pH ont été négligées.

675 La deuxième conséquence est associée à la nature polaire des molécules d'eau et à
676 l'hydratation des ions pourtant bien étudiée en France (par exemple Calvet, 1971 ; Prost,
677 1975 ; Fripiat *et al.*, 1982). En oubliant cette propriété, les agronomes n'ont pas pu expliquer
678 les effets du chaulage sur certaines propriétés du sol, effets observés par des générations
679 d'agronomes, Olivier de Serres, Duhamel du Monceau, Gasparin, Gaillot, Garola, Hall,
680 Demolon, Hénin, Kockmann, Fabre, Bresson et Boiffin. Ces effets, rapidement abordés,
681 concernent l'affinité pour l'eau et la stabilité structurale sol. Il est à souhaiter que les
682 chercheurs utilisent plus et normalisent le dispositif inventé par Tessier pour mesurer l'affinité
683 pour l'eau du sol. La mesure directe des forces de liaisons des sites à charges variables, très

684 difficilement modélisables, pourrait être testée sur l'essai des 42 parcelles de Versailles (Julien
685 et Tessier, 2021, p. 176).

686 Les sociologues nous apprennent combien nous sommes dépendants de notre représentation
687 de la réalité. Cette histoire en donne plusieurs exemples. En particulier la figure 3 illustre
688 comment la représentation d'un cation, basique ou non, par un scientifique peut conduire à
689 deux interprétations bien différentes d'une même expérience (§ 7 et § 9). De son côté, le
690 philosophe Condillac (1714-1780) écrit que « créer une science n'est donc autre chose que
691 faire une langue » (Condillac, 1877, p. 152). Cet article montre pourquoi, avec une langue mal
692 maîtrisée pour trois concepts fondamentaux, la Science du sol n'a pas progressé comme elle
693 aurait dû.

694 Le pH du sol est un outil de diagnostic très utilisé par les agronomes. De cette histoire,
695 l'agronome doit retenir deux enseignements. Premièrement, lorsqu'il trouve une relation
696 entre le pH du sol et une propriété de l'écosystème, il ne doit pas oublier d'émettre
697 l'hypothèse d'une explication physique liée à la CEC effective et aux cations comme Ca^{2+} qui
698 augmentent avec le pH (par exemple, Rowley *et al.*, 2018 ; Dequiedt *et al.*, 2020).
699 Deuxièmement, en raison du rôle prépondérant de la MO et du pH du sol sur la CEC effective
700 (voir la figure 4), une gestion intelligente de ces deux facteurs doit lui permettre d'optimiser
701 le fonctionnement du sol, tant du point de vue des cycles biogéochimiques que des propriétés
702 physiques et mécaniques.

703 Enfin, à l'occasion du centenaire de la définition des acides et des bases par Brønsted, Lowry
704 et Lewis (1923), l'Afes, l'Association française pour l'étude des sols, devrait faire une
705 communication pour que ne soit plus employé le terme cation basique. L'Afes pourrait
706 proposer ensuite à l'UISS, l'Union internationale de science du sol, de remplacer le terme taux
707 de saturation, *base saturation* en anglais, avec comme objectif de le faire pour le centenaire
708 de l'article de Hissink (1925).

709

710 **Remerciements** : Nous remercions vivement Jacques Ranger et deux relecteurs anonymes
711 pour leurs remarques constructives ayant permis d'améliorer sensiblement cet article. Un
712 grand merci à tous ceux qui nous ont aidés dans les recherches bibliographiques, Élisabeth
713 Bardez, Emile Choné, Alain Dumon, Sylvie Mollon, Christian Mougin, Nathalie Pothier et Danilo
714 Rheinheimer Dos Santos. Enfin merci à Anne Richer de Forges et Florence Héliès pour les
715 ultimes corrections et suggestions.

716

717 **Références**

- 718 Amiet Y. (1987). Capacité d'échange cationique et fertilisation des sols agricoles. *AFES*, Caen, 280 p.
719 Arrhenius S. (1884). *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*, thèse de doctorat,
720 Stockholm, maison d'édition royale, P. A. Norstedt & Söner, 155 pages.
721 Arrhenius S. (1887). Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift Phys. Chem.*, 1.
722 Bardez E. (2010). Il y a 100 ans ... naissait le pH. *L'actualité chimique*, n° 340, 35-41.
723 Bardez E. (2012). L'acido-basicité. *Bulletin de la Sabix. N°50 Chimie et révolutions*, 15-29.

- 724 Bastisse E. (1947). Détermination du type minéralogique des argiles. *Ann. Agron.*, t. XVII, 398-454.
- 725 Berthelot M., (1893). *La chimie au Moyen-Âge*, 481p. Tome III, *L'alchimie arabe*, avec la collaboration
726 de M.O. Houdas. *L'œuvre de Djâber*, 126-224.
727 [https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5448201n/f9.item.r=Marcellein+Berthelot+La+Chimie](https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5448201n/f9.item.r=Marcellein+Berthelot+La+Chimie+au+Moyen+Âge.langFR)
728 [+au+Moyen+Âge.langFR](https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5448201n/f9.item.r=Marcellein+Berthelot+La+Chimie+au+Moyen+Âge.langFR).
- 729 Berthollet C.L. (1803). *Essai de statique chimique*. Première partie. Paris, 543 p.
730 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k15177111>.
- 731 Berzelius J.J. (1811). Essai sur la nomenclature chimique. *Journal de physique de chimie et d'histoire*
732 *naturelle*, vol.73, 253-286.
- 733 Berzelius J.J. (1813-1814). Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on Some Circumstances
734 Relating to Them: Together with a Short and Easy Method of Expressing Them. *Annals of*
735 *philosophy*, n° 2, 443-454.
- 736 Binkley D. (1987). Use of the Terms "Base Cation" and "Base Saturation" Should be Discouraged. *Soil Sci.*
737 *Soc. Am. J.*, vol 51, 1089-1090.
- 738 Bonneau M., Souchier P. (1994). *Pédologie, t2. Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris, 665 p.
- 739 Bortoluzzi E.C., Tessier D., Reinheimer dos Santos D., Julien J.L. (2005). The cation exchange capacity of a
740 sandy soil in southern Brazil: an estimation of permanent and pH-dependent charges. *European*
741 *Journal of Soil Science*. vol. 57, 356-364.
- 742 Boulaine J. (1986). Jean-Baptiste Boussingault, un grand géologue avorté du XIX^{ème} siècle. *Travaux du*
743 *Comité français d'histoire de la géologie*. 2^{ème} série, T4, 6 p.
- 744 Bourrié G., Arousseau P. (1987). pH et besoin en chaux. In : Y. Amiet, *Capacité d'échange cationique et*
745 *fertilisation des sols agricoles*. Caen, 165-173.
- 746 Bourrié G., Trolard F. (2018). Qualité de l'eau dans les sols, In : Bourrié G. (coord.) - *Les sols au cœur de la*
747 *zone critique*, vol. 4, Qualité de l'eau, chapitre 1, 7-80, Collection Système Terre - Environnement,
748 Série Les sols, Editions ISTE, Londres.
- 749 Boussingault J.B. (1864). *Agronomie, chimie agricole et physiologie*. Tome 3, 2^e édition, 409 p.
750 https://archive.org/details/8TSUP364_3.
- 751 Bouthier A., Castillon P. (2001). La toxicité aluminique : risque majeur lié à l'acidité dans les sols agricoles.
752 In : D. Tessier, ed., *L'acidification des sols : Origine, approche, enjeux et maîtrise*, 2 p.
753 https://comifer.asso.fr/wp-content/uploads/2015/03/colloque_bouthier.pdf.
- 754 Bradfield R. (1923). The nature of the acidity of the colloidal fraction of acid soils. *J. Amer. Chem. Soc.* 45,
755 2669-2678.
- 756 Bresson L.M., Boiffin J. (1990). Morphological characterization of soil crust development stage on a
757 experimental field. *Geoderma*, 3-4, 301-325.
- 758 Brønsted J.N. (1923). Some remarks on the concept of acids and bases. *Recueil des Travaux Chimiques des*
759 *Pays-Bas*. 42(8), 718-728.
- 760 Brown D.N., Hutchinson F.E. (1979). The Effect of Acidity, Organic Matter, and Sesquioxide Polymers on
761 the Permanent Charge and pH-Dependent Cation Exchange Capacity of the Caribou Loam Soil.
762 *LSA Experiment Station Technical Bulletin*, 91, 1-15.
- 763 Bruckert S. et Rouiller J. (1994). Mécanismes de régulation du pH des sols. In : *Constituants et propriétés*
764 *du sol*. Bonneau et Souchier. Masson, Paris, 511-524.
- 765 Burgevin H., Hénin S. (1939). Dix années d'expériences sur l'action des engrais sur la composition et les
766 propriétés d'un sol de limon. *Ann. Agron.*, 9, 771-799.
- 767 Calvet R. (1971). Propriétés de la montmorillonite : rôle des interactions entre les cations compensateurs
768 et les molécules d'eau. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 23-2, 181-190.
- 769 Chaminade R. (1944). Les formes du phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-
770 humiques. *Ann. Agron.*, XIV : 1-52.

771 Chapman D.L. (1913). A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and*
772 *Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, S. 625 (148), 475-481.

773 Charlet L. (2001). Les constituants des sols : signification de la charge électrique superficielle. In : D.
774 Tessier, ed., *L'acidification des sols : Origine, approche, enjeux et maîtrise*, 2 p.
775 https://comifer.asso.fr/wp-content/uploads/2015/03/colloque_charlet.pdf.

776 Charlet L., Baham J., Giraldez J.V., Lo W., Aristilde L., Baveye P.C. (2016). Éloge de la Méthode : A Tribute
777 to Garrison Sposito on the Occasion of His Retirement. *Frontiers in Environmental Science*, 4:73.

778 Ciesielski H., Sterckeman T., Santerne M., Willery J.P. (1997). A comparison between three methods for
779 the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, vol
780 17, 1, 9-16.

781 Clark M.W. (1920). *The Determination of Hydrogen Ions*. Baltimore, Williams and Wilkins Co., 317 p.

782 Condillac E.B. (1877). *La langue des calculs, ouvrage posthume et élémentaire*. Librairie Sandoz et
783 Fischbacher, Saint-Denis : Imprimerie J. Brochin, 346 p.
784 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6532532j/f14.item>.

785 Conyers M.K., Davey B.G. (1988). Observation on some routine methods for soil pH determination. *Soil*
786 *Sci.* 145:29-36.

787 Coulomb C.A. (1785a). Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme. *Mémoires de l'Académie*
788 *Royale des Sciences*, 569-577. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k35847/f759.item>,
789 https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Coulomb/Coulomb_pdf/Mem1785_p569.pdf.

790 Coulomb C.A. (1785b). Deuxième mémoire sur l'électricité et le magnétisme. *Mémoires de l'Académie*
791 *Royale des Sciences*, 578-611. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k35847/f770.item>.

792 Custer B.H. (1923). *Soil survey of Lancaster County, Pennsylvania*. United States Department of
793 Agriculture, Soil Conservation Service, 153 p.

794 Davy H. [1813], (1814). *Elements for Agricultural Chemistry, in a Course of Lectures for the Board of*
795 *Agriculture*. 2^{ème} éd., Londres, Longman, Hurst, Rees, Orme and Brown, 532 p.
796 <https://archive.org/details/b29331250/page/160/mode/2up?view=theater&q=analysis>.

797 Davy H. (1815). On the action of acids on the salts usually called hyperoxy-muriates, and on the gases
798 produced from them. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 105, 214-219.
799 <https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rstl.1815.0014>.

800 Dehon J., Snauwaert P. (2018). D'où vient le « chemish » ? Étude de la langue symbolique chimique comme
801 un miroir des avancées théoriques et expérimentales des chimistes dans l'histoire. *Chimie*
802 *nouvelle*, n° 129, 11-31.

803 Demolon A. (1926). *Recherches physico-chimiques sur la terre à brique envisagée comme milieu naturel*
804 (vol 1). *Phénomènes d'adsorption dans les colloïdes* (vol 2). Thèse de doctorat. Librairie
805 scientifique Albert Blanchard, 94 p.

806 Demolon A. (1932). *La Dynamique du sol*. Dunod, Paris, 347 p.

807 Demolon A. (1952). *La Dynamique du sol*. 5^{ème} éd., Dunod, Paris. 520 p.

808 Dequiedt S., Karimi B., Chemidlin Prévost-Bouré N., Terrat S., Horrigue W., Djemiel C., Lelievre M.,
809 Nowak V., Wincker P., Jolivet C., Saby N.P.A., Arrouays D., Bispo A., Feix I., Eglin T., Lemanceau
810 P., Maron P.A., Ranjard L. (2020). Le RMQS au service de l'écologie microbienne des sols
811 français. *Étude et Gestion des Sols*, 27, 51-71. [https://www.afes.fr/wp-](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/03/EGS_2020_27_Dequiedt_51-72.pdf)
812 [content/uploads/2020/03/EGS_2020_27_Dequiedt_51-72.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/03/EGS_2020_27_Dequiedt_51-72.pdf).

813 Diehl D., Bayer J.V., Woche S.K., Bryant R., Doerr S.H., Schaumann G.E. (2010). Reaction of soil water
814 repellency on artificially induced changes in soil pH. *Geoderma*, 158(3), 375-384.

815 Diehl D. (2013). Soil water repellency: Dynamics of heterogeneous surface. *Colloids and Surfaces A:*
816 *Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol 432, 5, 8-18.

- 817 Duhamel du Monceau H.L. (1754). *Traité de la culture des terres, contenant les Expériences & Réflexions*
818 *sur la culture des Terres, faites pendant l'année 1753*. Paris, t.3, LXIII, 429 p.
819 <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k49200h>.
- 820 Dulong P.L. (1815). Mémoires de l'Académie des Sciences, (1813-1815), Histoire, p. CXCVIII, cité par
821 Ladenburg, 1909, p. 78.
- 822 Espiau P. (1994). Le complexe absorbant. In : Bonneau & Souchier eds, *Constituants et propriétés du sol*.
823 Masson, 489-510.
- 824 Essington M.E. (2004). *Soil and Water Chemistry, An Integrative Approach*. CRC Press LLC, 534 p.
- 825 Fabre B., Kockmann F. (2002). La pratique du chaulage, de la construction du référentiel régional à la
826 démarche de conseil en exploitation. *Étude et Gestion des Sols*, 9-3, 213-224.
827 https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/10/EGS_9_3_chaulage.pdf.
- 828 Fabre B., Felix-Faure B., Bouthier A., Castillon P., Cahurel J.Y., Damay N., Julien J.-L., Duval R., Fabre A.,
829 Kalt S., Gaumont F.X., Peltier O., Steinmann J.-F., Tessier C., Ponchon F., Thibierge J., Valé M.
830 (2009). *Le chaulage, des bases pour le raisonner*, version 2, Comifer, Groupe Chaulage, 111 p.
- 831 Fajardo M., McBratney A.B., Field D.J., Minasny B. (2016). Soil slaking assessment using image recognition.
832 *Soil and Tillage Research*, vol. 163, 119-129.
- 833 Fallavier P., Olivin J. (1988). Etude expérimentale de la dynamique du potassium et du magnésium dans
834 quelques sols tropicaux représentatifs des zones de culture du palmier à huile. *Oléagineux*, Vol.
835 43, n° 3, 96-105.
- 836 Faraday M. (1834). VI. Experimental Researches in Electricity, seventh series, *Philosophical*
837 *Transactions Royal Society*, vol.124, 77-122.
838 <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1834.0008>.
- 839 Fripiat J., Cases J., Francois M., Letellier M. (1982). Thermodynamic and microdynamic behavior of water
840 in clay suspensions and gels, *J. of Colloid and Interface Sci.*, vol 89, Issue 2, 378-400.
- 841 Garola C.V., 1903. *Engrais*. Librairie J.-B. Baillière et fils, Paris, 526 p, 33 figures.
842 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k97619685>.
- 843 Gasparin A. de (1843). *Cours d'agriculture théorique*, t. 1. Paris, 732 p.
844 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k411597m>.
- 845 Gillman G.P. (1979) A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered
846 soils. *Aust. J. Soil Res.* 17, 129-139.
- 847 Gouy G.L. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor.*
848 *Appl.* 9, 1, 457-468.
- 849 Grandeau L. (1879). *Cours d'agriculture de l'École forestière. Chimie et physiologie appliquée à l'agriculture*
850 *et à la sylviculture. 1. La nutrition de la plante*. Berger-Levrault et Cie, Paris, 624 p.
851 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5440977q/f81.item>.
- 852 Guyton de Morveau L.B. (1786). *Encyclopédie de la chimie*. Tome 1. Panckouke libraire Paris, 774 p.
853 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5720340s/f1.item>.
- 854 Hall A.D. (1906). *Le sol en agriculture*. Traduit par A. Demolon. Baillière et fils, Paris, 432 p.
- 855 Helling C.S., Chesters G., Corey R.B. (1964). Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange
856 capacity as affected by the pH of the saturating solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28, 4, 517-520.
- 857 Helmholtz H. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 7, 337-
858 340.
- 859 Hénin S. (1938). *Etude physicochimique de la stabilité structurale des terres*. Thèse Univ. Paris, Imprimerie
860 Nationale, Paris, 72 p.
- 861 Hénin S., Monnier G., Combeau A. (1958). Méthode pour l'étude de la stabilité structurale des sols. *Ann.*
862 *Agron.*, 9, 73-92.

- 863 Henry P. (1997). Relationship between porosity, electrical conductivity, and cation exchange capacity in
864 Barbados wedge sediments. In: Shipley, Ogawa, Blum, Bahr eds, *Proceedings of the Ocean Drilling*
865 *Program, Scientific Results*, Vol. 156, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 137-148.
- 866 Hissink D.J. (1925). Bases exchange in soils. *Transactions of the Faraday Society*, 20, 551-566.
- 867 Hosking J.S. (1948a). The cation exchange capacity of soils and soils colloids. I Variation with Hydrogen Ion
868 Concentration. *J. of the Council for Sci. Indus. Res.*, Australie, 21, 21-37.
- 869 Hosking J.S. (1948b). The cation exchange capacity of soils and soils colloids. II The Contribution from the
870 Sand, Silt and Clay Fractions and Organic Matter. *J. of the Council for Sci. Indus. Res.*, Australie, 21,
871 38-50.
- 872 ISO 10390 (2005). Qualité du sol – Détermination du pH.
- 873 Johnson S.W. (1859). On some points of agricultural science. *Am. J. Sci. Arts. Ser.*, 2, 28, 71-85.
- 874 Julien J.-L. (2017). *Entre agronomie et agriculture, la Station agronomique de l'Aisne*. L'Harmattan, 315 p.
- 875 Julien J.-L., Tessier D. (2021). Rôles du pH, de la CEC effective et des cations échangeables sur la stabilité
876 structurale et l'affinité pour l'eau du sol. *Etude et Gestion des Sols*, vol. 28, 159-179.
877 https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2021/07/EGS_2021_28_Julien_159-179.pdf.
- 878 Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Morlon P., Tessier D., van Oort F. (2022a). Le pH du sol. *Site*
879 *web* « *Les Mots de l'agronomie* ». https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/PH_du_sol.
- 880 Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Tessier D., van Oort F. (2022b). Les cations échangeables du
881 sol. *Site web* « *Les Mots de l'agronomie* ». [https://mots-](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Cations_%C3%A9changeables_du_sol)
882 [agronomie.inrae.fr/index.php/Cations_%C3%A9changeables_du_sol](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Cations_%C3%A9changeables_du_sol).
- 883 Julien J.-L., Bourrié G., Bruand A., Feller C., Tessier D., van Oort F. (2022c). La capacité d'échange
884 cationique du sol. *Site web* « *Les Mots de l'agronomie* ». [https://mots-](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Capacit%C3%A9_d%27%C3%A9change_cationique_du_sol)
885 [agronomie.inrae.fr/index.php/Capacit%C3%A9_d%27%C3%A9change_cationique_du_sol](https://mots-agronomie.inrae.fr/index.php/Capacit%C3%A9_d%27%C3%A9change_cationique_du_sol).
- 886 Juste C. (1966). *Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium dans les sols acides du Sud-*
887 *Ouest atlantique : application à leur mise en valeur*. Thèse faculté des sciences de Nancy, 143
888 p.
- 889 Kappen H. (1929). *Die Boden Aziditat*. Verlag J. Springer., 25-31. Berlin, 363 p.
- 890 Kirby R.M. (1923). *Soil Survey of Durham County, North Carolina*, United States Department of Agriculture,
891 Soil Conservation Service, 79 p.
- 892 Kockmann F., Fabre B. (1989). Chaulage et modifications de la fertilité physique en sols limoneux
893 hydromorphes. In Dodd & Grace, eds, *Agricultural Engineering*, vol 3. Balkerna, Rotterdam, 1817-
894 1823.
- 895 Lacroix A. (1913). Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. *Nlles Arch.*
896 *Mus. Hist. Nat.*, 5, 255-258.
- 897 Ladenburg A. (1909). Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours.
898 Traduit sur la quatrième édition allemande par A. Corvisy. Paris, librairie A. Hermann et fils,
899 394 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k91843j/f84.item>.
- 900 Lambers H., Barrow N.J. (2020). P₂O₅, K₂O, CaO, MgO, and basic cations: pervasive use of references to
901 molecules that do not exist in soils. *Plant and Soil*, 452, 1-4.
- 902 Lavoisier A.L. de (1778). Considérations générales sur la nature des acides. *Mémoires de l'Académie*
903 *des Sciences*, 248-260. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k86267w/f251.item>.
- 904 Lemery N. [1675], (1757). *Cours de Chymie*. Nouvelle édition par M. Baron. Chez Laurent-Charles
905 D'Houry, 827 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k918604/f6.item.texteImage>.
- 906 Lewis G.N. (1907). Outlines of a New System of Thermodynamic Chemistry. *Proc. Amer. Acad.*, 43 (7), 259-
907 293.
- 908 Lewis G.N. (1916). The Atom and the Molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 4, 762–785.

- 909 Lewis G.N. (1923). Valence and the structure of atoms and molecules. *Chemical Catalog Co., Inc.*, New
910 York, p 142.
- 911 Liebig J. (1837). *Introduction à l'étude de la chimie : contenant les principes généraux de cette science, les*
912 *proportions chimiques, la théorie atomique...* trad. de l'allemand, par Ch. Gerhardt, 263 p.
913 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2072969>.
- 914 Liebig J. (1838). Sur la constitution des acides organiques. *Annales de chimie et de physique*, vol. 68, 1-93.
915 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k65691696>.
- 916 Liebig J. [1840], (1862). *Les lois naturelles de l'agriculture*. Traduit par Ad. Scheler, édition revue et corrigée
917 par l'auteur, Paris, Librairie agricole de la Maison rustique, tome I, 184, tome II, 487 p.
918 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2984725>.
- 919 Lopez A.S. (1977). A Survey of the Fertility Status of Surface Soils under "Cerrado Vegetation in Brazil".
920 *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 4, 742-747.
- 921 Lory P. (1983). *Dix traités d'alchimie de Jâbir ibn Hayyân — Les dix premiers Traités du Livre des Soixante-*
922 *dix. Textes traduits et présentés, Paris, Sindbad, réédité avec une mise à jour en 1996 par Actes-*
923 *Sud*, 320 p.
- 924 Lowry T.M. (1923). The uniqueness of hydrogen. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 42, 43-47.
- 925 Massain, R. (1979). *Chimie et chimistes*, Editions Masson, Paris, 389 p.
- 926 Mattson S. (1931). The laws of soil colloidal behavior: VI. Amphoteric behavior. *Soil Sci.*, 32, 343-365.
- 927 McBride M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, 406 p.
- 928 Metson A.J. (1956). Methods of chemical analysis for soil survey samples. *N.Z. Soil Bur. Bull.*, n°12.
- 929 Miyake K. (1916). The toxic action of soluble Al salts. *J. Biol. Chem.*, 25, 23-28.
- 930 Nernst W. (1889). Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen, ZPC, vol.4, 129-188.
- 931 Ngouana-Wakou B.F. (2014). Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité
932 des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique. Thèse de
933 doctorat, École des Mines de Nantes. 308 p. [NgouanaWakou BF 04 2014Diffusion.pdf](#)
934 ([hal.science](#)).
- 935 Orsini L., Rémy J.C. (1976). Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée
936 de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du sol*, 4, 269-275.
- 937 Oster J.D., Sposito G. (1980). The Gapon Coefficient and the Exchangeable Sodium Percentage-Sodium
938 Adsorption Ratio Relation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 44.
- 939 Ouertatani L., Dumon A. (2007). Evolution historique des concepts d'acide et de base. *L'actualité*
940 *chimique*, 9 p.
- 941 Pansu M., Gautheyrou J. (2003). *L'analyse du sol, minéralogique, organique et minérale*. Springer-Verlag
942 France, 993 p.
- 943 Parks G.A., De Bruyn P.L. (1962). The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66, 967-973.
- 944 Pauling L. (1966). *Chimie générale - Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne*.
945 Editions Dunod, Paris, traduit par R. Pâris, 728 p.
- 946 Pédro G. (2005). Du développement en France des Stations agronomiques à la mise en place du
947 Département de Science du Sol à l'INRA. *Étude et gestion des sols*, vol 12, 2, 135-144.
948 https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/10/EGS_12_2_pedro.pdf.
- 949 Pernes-Debuysse A., Tessier D. (2004). Soil physical properties affected by long-term fertilization.
950 *European Journal of Soil Science*, 55, 505-512.
- 951 Petit A. (2013). *Histoire du concept d'ions au dix-neuvième siècle*. Thèse de doctorat, Univ. Nantes. 367 p.
- 952 Pline l'Ancien (vers 77). *Histoire Naturelle*. 37 tomes. Livre XVII, chapitre 4, traduction É. Littré, Paris,
953 J.J. Dubochet, Le Chevalier, et Cie 1848-1850.
954 <http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/livre17.htm>.

- 955 Prost R. (1975). *Étude de l'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la*
956 *rétenion de l'eau*. Thèse de doctorat d'état, université Paris VI, 535 p.
- 957 Riche A. (1876). *Leçons de chimie*. Ed Firmin-Didot Paris. Tome 1, 700 p.
- 958 Rice F.E. (1916). *Studies in soils* 1. *J. Phys. Chem.*, 20, 214-227.
- 959 Rouelle G.F. (1754). Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on fait connaître deux nouvelles classes
960 de sels neutres, & l'on développe le phénomène singulier de l'excès d'acide dans ces sels. In :
961 *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1754*, Paris, 1759, 572-588.
962 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3552s>.
- 963 Rouiller J., Guillet B., Bruckert S. (1980). Cations acides échangeables et acidité de surface. *Science du Sol*,
964 161-175.
- 965 Rowley M.C., Grand S., Verrecchia E.P. (2018). Calcium-mediated stabilization of soil organic carbon.
966 *Biogeochemistry*, 137, 27-49.
- 967 Rozier F. (Abbé) (1796). *Cours complet d'agriculture théorique, pratique, économique, et de médecine*
968 *rurale et vétérinaire, suivi d'une Méthode pour étudier l'Agriculture par Principe, ou Dictionnaire*
969 *universel d'agriculture*. Paris, t. 9, 675 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k49197f>.
- 970 Ruellan A. (1958). *La capacité d'échange et les cations et anions échangeables*. Orstom-Idert. 80 p
971 dactylographiées. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers14-](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers14-04/10839.pdf)
972 [04/10839.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers14-04/10839.pdf).
- 973 Ruellan A., Delétang J. (1967). *Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols*. Initiations
974 - documentations techniques, n°5. Orstom Paris, 123 p. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers15-12/11945.pdf)
975 [doc/pleins_textes/divers15-12/11945.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers15-12/11945.pdf).
- 976 Ruffin E. (1832). *An essay on calcareous manures*. J.W. Campbell, Petersburg, Virginia, 242 p.
977 [https://tile.loc.gov/storage-](https://tile.loc.gov/storage-services/public/gdcmassbookdig/essayoncalcareou03ruff/essayoncalcareou03ruff.pdf)
978 [services/public/gdcmassbookdig/essayoncalcareou03ruff/essayoncalcareou03ruff.pdf](https://tile.loc.gov/storage-services/public/gdcmassbookdig/essayoncalcareou03ruff/essayoncalcareou03ruff.pdf).
- 979 Russel E.W. (1934). The interaction of clay with water and organic liquids as measured by specific volume
980 changes and its relation to their phenomena of crumb formation in soils. *Phil. Transact. R. Soc.*
981 *London*, 233 A, 361-389.
982 [https://repository.rothamsted.ac.uk/download/39297043470ea59a43b927fd23b9bcfa28166a1](https://repository.rothamsted.ac.uk/download/39297043470ea59a43b927fd23b9bcfa28166a1be109ed423040988b59ea8ebd/6388851/russ%20ew.pdf)
983 [be109ed423040988b59ea8ebd/6388851/russ%20ew.pdf](https://repository.rothamsted.ac.uk/download/39297043470ea59a43b927fd23b9bcfa28166a1be109ed423040988b59ea8ebd/6388851/russ%20ew.pdf).
- 984 Rutherford E. (1911). The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom.
985 *Philosophical Magazine*. Series 6, vol. 21, 669-688.
986 <https://www.lawebdefisica.com/arts/structureatom.pdf>.
- 987 Sasser L.D., Monroe K.L., Schuster J.N. (1923). *Soil Survey of Franklin County, Florida*. United States
988 Department of Agriculture, Soil Conservation Service, 195 p.
- 989 Schofield R.K. (1949). Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *Soil Sci.*, 1, 1, 1-8.
- 990 Ségalen P. (1973). *L'aluminium dans les sols*. Initiations - Documentations techniques, n° 22. Orstom, Paris.
991 281 p. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_6/ldt/06564.pdf)
992 [doc/pleins_textes/pleins_textes_6/ldt/06564.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_6/ldt/06564.pdf).
- 993 Serres O. (de) [1600], (1804). *Le théâtre d'agriculture et mesnage des champs...* t. 1. Nouvelle édition,
994 publiée par la Société d'Agriculture du Département de la Seine, Paris, CXCII + 672 p, fig. HT.
995 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9617551r>.
- 996 Soltner D. (2003). *Les bases de la production végétale, tome 1 le sol et son amélioration*. 23^{ème} édition
997 Sciences et Techniques Agricoles, 472 p.
- 998 Sørensen S.P.L. (1909). Enzymstudien. II: Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der
999 Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. *Biochemische Zeitschrift*, vol. 21,
1000 131-304.

- 1001 Sørensen S.P.L., Linderstrøm-Lang K. (1924). On the determination and value of π_0 in electrometric
1002 measurement of hydrogen ion concentrations. *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, 15, n° 1.
- 1003 Sparks D.L. (2006). Historical Aspects of Soil Chemistry. In *Footprints in soils*, ed. Benno Peter Warkentin,
1004 Elsevier, chapitre 12, 307-337.
1005 <http://www1.udel.edu/soilchem/Historical%20Aspects%20of%20Soil%20chemistry.pdf>.
- 1006 Sposito G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New-York, 284 p.
- 1007 Sposito G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New-York, 277 p.
- 1008 Stern O. (1924). Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 30, 508-516.
- 1009 Tessier D., Charlet L., Schlegel M.L., Julien J.L., Turpin A., Bigorre F., Bruand A. (1999). La capacité
1010 d'échange des sols. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 85-2.
1011 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k64653168/f241.item>.
- 1012 Tessier D., Bachasson B., Bernard O., Bouthier A., Castillon P., Charlet L., Damay N., Dambrine E., Delhayé
1013 J.P., Dufey J., Dupuy S., Durr C., Duval Y., Echevarria G., Fabre B., Garros V., Gaumont F.X., Gérard
1014 E., Jaillard B., Julien J.L., Kockmann F., Le Bissonnais Y., Le Souder C., Marcovecchio F., Massoura
1015 S., Morel J.L., Nys C., Peltier O., Pernes-Debuyser A., Picard J.F., Pissot A., Ranger J., Richard G.,
1016 Richter C., Rousselet M., Salinères J.B., Sterckman T. (2001). L'acidification des sols : Origine,
1017 approche, enjeux et maîtrise. Tessier ed, Colloque Afes Inra. [https://comifer.asso.fr/fiches-de-](https://comifer.asso.fr/fiches-de-presse-du-colloque-inra-de-2001-sur-le-chaulage/)
1018 [presse-du-colloque-inra-de-2001-sur-le-chaulage/](https://comifer.asso.fr/fiches-de-presse-du-colloque-inra-de-2001-sur-le-chaulage/).
- 1019 Thaer A. (1812) *Principes raisonnés d'agriculture*. Traduction de EVB Crud, Paris & Genève t. 2, 1812, XXVI
1020 + 273 p. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30746907>.
- 1021 Thaer A. (1812) *Principes raisonnés d'agriculture*. Traduction de EVB Crud, Paris & Genève t. 3, 1814, 304
1022 p + planches HT. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9745651j>.
- 1023 Thénard L.J., Gay-Lussac L.J. (1809a). Des propriétés de l'acide fluorique et surtout de son action sur le
1024 métal de la potasse. *Mémoire de la société d'Arcueil*. Tome 2, 317-331.
1025 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1050356z/f325.item>.
- 1026 Thénard L.J., Gay-Lussac L.J. (1809b). De la nature et des propriétés de l'acide muriatique et de l'acide
1027 muriatique oxygéné. *Mémoire de la société d'Arcueil*. Tome 2, 339-358.
1028 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1050356z/f347.item>.
- 1029 Thomas G.W. (1977). Historical developments in soil chemistry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 230-237.
- 1030 Thompson H.S. (1850). On the absorbent power of soils. *J. Royal Agric. Soc. Engl.*, 11, 68-74.
- 1031 Thompson J.J. (1897). Cathode Rays. *Philosophical Magazine and Journal of Science*. Series 5, vol 44, n°
1032 269, 293-316. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09500830701306165> (dernier
1033 accès le 23/07/2023).
- 1034 Tiecher T., Gatiboni L., Rheinheimer D.S., Bissani C.A., Martins A.P., Gianello C., Dick D.P., Bortoluzzi E.C.,
1035 Escosteguy P.A.V., Silva L.S., Brunetto G., Mallmann F.J.K., Pauletti V., Lourenzi C.R., Sousa R.O.,
1036 Carlos F.S., Azevedo A.C. (2022). Base saturation is an inadequate term for Soil Science. *Revista*
1037 *Brasileira de Ciência do Solo*, 46, 7 p.
- 1038 Truog E. (1938). Putting soil science to work. *J. Am. Soc. Agron.*, 30, 973-985.
- 1039 van der Waals J.D. (1873). *Over de Continuïteit van den gas- en vloeïstoofteestand* (De la continuité des
1040 états liquides et gazeux). Thèse de doctorat, Leiden (Leyde), éd. Sijthoff 135 p. [http://rbx-](http://rbx-exhibit2000.scs.illinois.edu/vanderwaals.htm)
1041 [exhibit2000.scs.illinois.edu/vanderwaals.htm](http://rbx-exhibit2000.scs.illinois.edu/vanderwaals.htm) (dernier accès le 23/07/2023).
- 1042 Vant'Hoff M.J.H. (1884). *Étude de dynamique chimique*. Amsterdam : Muller, 214 p.
1043 <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9812616k/f23.item>.
- 1044 van Oort F., Proix N., Paradelo R., Delarue G., Breuil S., Baize D., Richard A. (2016). Dernières nouvelles de
1045 42 vieilles parcelles - Indicateurs d'évolutions pédologiques infra-centenaires dans un sol
1046 limoneux nu, sous contrainte d'applications continues de matières fertilisantes. *Étude et Gestion*

1047 des Sols, 23, 143-162. [https://www.afes.fr/wp-](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/09/EGS_23_1_23_11_vanoort143_162_corrige.pdf)
1048 [content/uploads/2017/09/EGS_23_1_23_11_vanoort143_162_corrige.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/09/EGS_23_1_23_11_vanoort143_162_corrige.pdf).

1049 van Oort F., Paradelo R., Proix N., Breuil S., Delarue G., Trouvé A., Baize D., Monna F., Richard A. (2017).
1050 Arsenic et Vieilles Parcelles. Etats et bilans géochimiques dans l'horizon de surface d'un
1051 Néoluvisol de loess nu, avec ou sans apports de matières fertilisantes depuis 1928. *Étude et*
1052 *Gestion des Sols*, 24, 99-126. [https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/11/2407-99-126-](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/11/2407-99-126-Van-Ort-20nov.pdf)
1053 [Van-Ort-20nov.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2017/11/2407-99-126-Van-Ort-20nov.pdf).

1054 van Oort F., Paradelo R., Proix N., Baize D., Foy E., Guérin A. (2020a). En direct de l'essai patrimonial des
1055 42 parcelles de l'INRA de Versailles : les impacts de fertilisations centenaires en profondeur du
1056 Néoluvisol de loess. *Étude et Gestion des Sols*, 27, 163-187. [https://www.afes.fr/wp-](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/05/EGS_2020_27_Van_Oort_163-188.pdf)
1057 [content/uploads/2020/05/EGS_2020_27_Van_Oort_163-188.pdf](https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/05/EGS_2020_27_Van_Oort_163-188.pdf).

1058 van Oort F., Paradelo R., Monna F., Chenu C., Guérin A., Breuil S., Delarue G., Thoisy J.C., Proix N. (2020b).
1059 La collection historique d'échantillons de l'essai patrimonial dit des 42 parcelles d'INRAE à
1060 Versailles : une machine à remonter le temps... *Etude et Gestion des Sols*, 27, 321-350.
1061 https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2020/07/EGS_2020_27_FolkertvanOort_321-350.pdf.

1062 van Oort F., Paradelo R., Baize D., Chenu C., Delarue G., Guérin A., Proix N. (2022). Can long-term
1063 fertilization accelerate pedogenesis? Depicting soil processes boosted by continuous annual NPK-
1064 inputs on a bare loess Luvisol since 1928 (INRAE-Versailles, France). *Geoderma*: vol. 416.

1065 Veitch F.P. (1904). Comparison of methods for the estimation of soil acidity. *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, 637-
1066 662.

1067 Volta A. (1800). On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substance of different kinds.
1068 *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Part. 1. London, 402-433.
1069 <http://www.bibnum.education.fr/physique/electricite-electromagnetisme/la-pile-de-volta>.

1070 Way J.T. (1850). On the power of Soil to absorb Manure. *J. Rotal Agric. Soc. Engl.*, 11, 313-379.
1071 <https://www.biodiversitylibrary.org/item/182905#page/364/mode/thumb>.

1072 Wendling M., Carrard E., Schaffner L., Füllemann F., Charles R. (2020). *Le sol et la CEC comme facteurs*
1073 *décisionnels pour le chaulage et la fumure*. 8p. [https://www.progres-sol.ch/fileadmin/progres-](https://www.progres-sol.ch/fileadmin/progres-sol/documents/La_CEC_comme_facteur_decisionnel_pour_le_chaulage_v1.pdf)
1074 [sol/documents/La_CEC_comme_facteur_decisionnel_pour_le_chaulage_v1.pdf](https://www.progres-sol.ch/fileadmin/progres-sol/documents/La_CEC_comme_facteur_decisionnel_pour_le_chaulage_v1.pdf).

1075 Wikipédia (2022). Le complexe argilo-humique. Figure 2. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_argilo-](https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_argilo-humique)
1076 [humique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_argilo-humique).

1077

1078

1079